

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	446.161	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	17-3-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
560,377	20-3-1975	Estados Unidos

37 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL	32 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23F	

34 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION FOSFATANTE ORGANICA.

71 SOLICITANTE (S)
DIAMOND SHAMROCK CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1100 Superior Avenue-Cleveland, Ohio 44114, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
EDWARD A. ROWE, Jr. WILLIAM H. CAWLEY. Ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

POOR  
QUALITY

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Una composición fosfatante líquida, que contiene un di-  
solvente orgánico como 1,1,1-tricloroetano o triclorofluor-  
5 metano, puede formar revestimientos de fosfato sobre artícu-  
los metálicos. Además del disolvente orgánico, la composi-  
ción contiene una proporción fosfatante de ácido fosfórico y  
un líquido solubilizante capaz de solubilizar el ácido fosfó-  
rico en el disolvente orgánico. Más críticamente, la composi-  
10 ción contiene agua en cantidad superior a la proporción de  
ácido fosfórico pero la composición líquida acuosa mantiene  
la homogeneidad de la fase líquida. Se obtienen revestimien-  
tos fosfatados con una insolubilidad en agua deseable.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las operaciones de fosfatación realizadas en agua han  
presentado normalmente inconvenientes entre los que se encuen-  
tran la formación de sedimentos y la necesidad de una opera-  
ción en múltiples etapas para lograr artículos revestidos se-  
cos. En un intento anterior para superar estos problemas, co-  
mo se describe en la patente estadounidense 2.515.934, se  
20 utilizó de 1 a 7 % del jarabe comercial al 85 % de ácido fos-  
fórico en una mezcla orgánica en lugar de en agua. Son re-  
presentativas de estas mezclas una mezcla 50/50 de acetona y  
tetracloruro de carbono. Con la mezcla solo se necesitaban  
unas pocas etapas para la fosfatación.

25 Una diferente solución a los problemas encontrados en

1 los sistemas fosfatantes a base de agua es la del procedi-  
miento de la patente estadounidense 2.992.146. Allí, me-  
diante un equipo especial, se pulveriza una solución acuo-  
sa fosfatante sobre un artículo metálico mientras el artí-  
5 culo se mantiene en una zona de desengrasado a vapor. La  
zona de desengrasado a vapor contiene los vapores proceden-  
tes de un hidrocarburo clorado tal como tricloroetileno.  
Con ello la operación permite secar mejor los paneles des-  
pués de la fosfatación.

10 En las operaciones de fosfatación posteriormente pue-  
tas a punto que se basan en el uso de disolventes clorados,  
se elimina por completo la solución acuosa para la fosfata-  
ción. En operaciones típicas, un artículo metálico para fos-  
fatar puede ser sumergido en una solución desengrasante de  
15 un hidrocarburo clorado, después se pone en contacto con  
una solución fosfatante no acuosa y a continuación se de-  
vuelve a la solución desengrasante de hidrocarburo clorado  
para una operación de enjuagado final. Esta operación ha si-  
do descrita, por ejemplo, en las patentes estadounidenses  
20 3.100.728 y 3.197.345. Como también se describe en la pa-  
tente 3.197.345, se ha reconocido que hay un proceso a base  
de agua, también denominado método "acuoso" de fosfatación  
de artículos metálicos y, por otra parte, un proceso a ba-  
se de disolvente, que allí se describía como proceso "seco".  
25 Este último procedimiento emplea típicamente una solución

1 de ácido fosfórico en un disolvente hidrocarbonado clorado.  
Como las composiciones de la patente estadounidense  
3.197.345 se basan en los hidrocarburos clorados, el méto-  
do de fosfatación utilizado era el proceso "seco" y las com-  
5 posiciones útiles eran composiciones esencialmente exentas  
de agua.

Ya en la patente estadounidense 2.515.934 se admitía  
que el ácido fosfórico comercial introduciría una pequeña  
cantidad de agua en las composiciones fosfatantes orgánicas.  
10 Según las enseñanzas de la patente estadounidense 3.197.345,  
se consideraba que prácticamente la totalidad del agua po-  
día ser separada por destilación del baño fosfatante a me-  
dida que progresaba el tratamiento "seco". También se trató  
de prescindir de la dependencia del ácido fosfórico. Par-  
15 tiendo de esta base, se encontró que los complejos de fos-  
fatos orgánicos especiales podían ser útiles en soluciones  
no acuosas. Tenían la ventaja de formar revestimientos pro-  
tectores de mayor resistencia a la corrosión. Este método  
fue adoptado en la patente estadounidense 3.249.471. Otra  
20 forma del proceso seco o proceso "no acuoso" como también  
fue llamado, y empleada en la patente estadounidense  
3.297.495, fue el uso de un ácido de gran concentración. En  
dicha patente, el ácido utilizado era preferiblemente áci-  
do fosfórico al 96-100 %. Este ácido concentrado presentaba  
25 problemas de sedimentación pero estos eran resueltos em-

1 pleando aditivos especiales.

Otras técnicas para mantener "seco" el proceso no acuoso de fosfatación incluían el uso de agentes desecantes como sulfato magnésico y el uso de metales en polvo. Estos conceptos han sido discutidos en la patente estadounidense 3.338.754. Allí se insiste en que pequeñas cantidades de agua son perjudiciales para los revestimientos de fosfato obtenidos a partir de soluciones fosfatantes no acuosas. También se reconoció muy pronto en la patente estadounidense 2.515.934 que la presencia de agua en un sistema fosfatante orgánico podía conducir a la formación de dos fases líquidas con los consiguientes problemas. La separación de fases, y especialmente con respecto a la formación de una fase acuosa separada, fue discutida en la patente estadounidense 3.306.785.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

Ahora se ha encontrado que una composición fosfatante orgánica puede producir un revestimiento muy interesante cuando esta composición se mantiene en un estado más "húmedo". Un ingrediente clave inicial para la composición es un disolvente orgánico. Otro ingrediente crítico, además de una proporción fosfatante de ácido fosfórico, es una cantidad de agua superior a dicha proporción de ácido fosfórico. Pero este agua no está presente en cantidad suficiente para formar una composición líquida que no retenga la homogenei-

1           dad de la fase líquida. Además, ahora se ha encontrado que  
es posible aumentar el peso del revestimiento de fosfato re-  
sultante aumentando el contenido de agua de la composición  
fosfatante muy por encima de cantidades mínimas.

5           Otro descubrimiento de la máxima importancia es el  
logro de revestimientos fosfatados con una sensibilidad al  
agua extraordinariamente reducida. A causa de ello, ahora  
se consiguen revestimientos de fosfato a los que puede apli-  
carse con éxito una última mano con composiciones de base  
10           acuosa. Estas composiciones pueden ser enjuagues acuosos de  
cromo. También pueden ser revestimientos tales como pinturas  
reducidas al agua e imprimaciones de electrorevestimiento.  
Con los ingredientes que se encuentran en la composición  
fosfatante, incluido un líquido solubilizante capaz de so-  
15           lubilizar al ácido fosfórico en el disolvente orgánico, pue-  
de llegarse a una zona de vapor en conexión con la solución  
fosfatante en cuya zona se obtiene un enjuague mejorado.

          Desde esta zona de vapor, por condensación, el líquido  
condensado de la zona puede retener la homogeneidad de la  
20           fase líquida completa sin separación de fases. Así, en es-  
tos sistemas que logran un mejor enjuagado, puede renovarse  
el baño, por ejemplo, introduciendo en el baño fosfatante  
un líquido uniforme. La constitución de este líquido puede  
ser igual a la constitución de la zona de vapor; por lo  
25           tanto, será una mezcla homogénea. La mezcla se presta a ser

1 preparada para almacenamiento y/o manipulación sin pérdida  
de la homogeneidad de la fase líquida antes de ser utiliza-  
da como líquido de reposición del baño.

5 En sentido amplio, la invención se dirige a una compo-  
sición fosfatante orgánica con una fase líquida continua y  
homogénea. La composición es adecuada para la fosfatación de  
metales con un revestimiento resistente al agua, mientras que  
la fase líquida contiene agua en proporción minoritaria. Más  
especialmente, la composición comprende un disolvente orgáni-  
co, comunicando homogeneidad a la fase líquida con un líqui-  
do solubilizante, al mismo tiempo que es un no disolvente  
10 de una proporción fosfatante de ácido fosfórico en la compo-  
sición, no reaccionando el disolvente orgánico con el ácido  
fosfórico en la composición. La composición comprende ade-  
más un líquido solubilizante capaz de solubilizar al ácido  
15 fosfórico en la composición al mismo tiempo que mantiene la  
homogeneidad de la fase líquida de la composición, no reac-  
cionando este líquido solubilizante con el ácido fosfórico  
de la composición. Además, la composición comprende una pro-  
20 porción fosfatante de ácido fosfórico y agua en cantidad su-  
perior a dicha proporción de ácido fosfórico que al mismo  
tiempo es suficiente para que la composición forme un re-  
vestimiento fosfatado esencialmente insoluble en agua sobre  
un sustrato de metal ferroso en contacto fosfatante con la  
25 composición, al mismo tiempo que conserva la homogeneidad

1 de la fase líquida.

Otro aspecto de la invención es el procedimiento de formar un revestimiento de fosfato, del carácter antes descrito, poniendo en contacto una superficie metálica con una composición constituida por una fase líquida continua y homogénea y que contiene agua en una proporción minoritaria, conteniendo también la composición sustancias como las descritas anteriormente. Este procedimiento puede incluir además la puesta en contacto de la superficie metálica, antes de la fosfatación, con vapores que contienen disolvente orgánico y también pueden incluir la puesta en contacto, después de la fosfatación, de la superficie metálica revestida con vapores que contienen un disolvente orgánico.

Otros aspectos adicionales de la invención incluyen cualquiera de los procesos de fosfatación anteriores seguidos de un tratamiento de la superficie metálica fosfatada con una solución acuosa que contiene cromo, más cualquiera y todas las superficies metálicas revestidas resultantes de cualquiera de dichos procedimientos. Otros aspectos de la invención incluyen una zona de enjuagado que contiene vapores para enjuagar los paneles revestidos de fosfato que han estado en contacto con el líquido fosfatante, cuya zona comprende una mezcla de vapores de disolventes orgánicos, vapores de líquidos solubilizantes y vapor de agua.

25 Todavía otro aspecto de la invención es una composi-

1 ción para mantener la fosfatación de un medio líquido fos-  
fatante como el descrito antes. Esta composición de reno-  
vación incluye, en una mezcla líquida homogénea, ingredien-  
tes también encontrados en la zona de enjuagado que contie-  
5 ne vapor antes descrita.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El disolvente orgánico o "constituyente disolvente"  
como se denomina algunas veces aquí, es típicamente un ma-  
terial comercial y puede contener otros ingredientes aunque  
10 se considera el uso de una sustancia más purificada. Por  
ejemplo, el 1,1,1-tricloroetano comercial puede contener  
cantidades muy pequeñas de estabilizantes como óxido de  
1,2-butileno, nitrometano y 1,4-dioxano. Se considera ade-  
más el uso de mezclas de disolventes orgánicos. Preferible-  
15 mente, cada uno de los disolventes de la mezcla debe ser  
ininflamable y combinados deben formar un azeótropo. Sólo  
o en combinación, estos disolventes no solubilizan una pro-  
porción fosfatante de ácido fosfórico; esta insolubilidad  
del ácido fosfórico será característica del disolvente in-  
20 cluso a la temperatura de ebullición, como por ejemplo del  
azeótropo, a la presión normal. Para una solubilidad del  
ácido adecuada, se necesita un líquido solubilizante. El  
disolvente orgánico constituirá generalmente la mayor pro-  
porción de la solución fosfatante y típicamente constituirá  
25 entre alrededor del 60 y el 90 % del peso de dicha solu-

1 ción. Sin embargo, no siempre es así. Casi siempre, cuando  
el disolvente orgánico no constituye la mayor proporción,  
el líquido solubilizante será el sustituyente predominante  
en la solución. Lo mejor, para preparar una composición efi  
5 ciente de fosfatación, es que el disolvente orgánico y el  
líquido solubilizante formen mezclas estables en almacena-  
miento. Es decir, que formen mezclas en las que no se pro-  
duzca separación de fases por almacenamiento prolongado.

Lo mejor para una operación eficiente es que el disol-  
10 vente orgánico sea líquido a la presión y a la temperatura  
normales y tenga un punto de ebullición a la presión normal  
por encima de unos 35°C. Los disolventes que se consideran  
para uso en esta invención son los disolventes clorados co  
15 mo 1,1,1-tricloroetano, disolventes hidrocarbonados fluora-  
dos, v.g. triclorofluorometano, disolventes que contienen so  
lamente hidrógeno y carbono, incluidos los disolventes ali-  
fáticos como n-heptano y líquidos aromáticos de los que es  
ilustrativo el benceno, así como compuestos nitrogenados de  
20 alto punto de ebullición entre los que se encontrarían la  
2-alilpiridina, 2-bromopiridina, 2,3-dimetilpiridina, 2-eti-  
lenpiridina y 1-terc-butilpiperidina y además las cetonas  
alifáticas como etilbutilcetona, con un peso molecular su-  
perior a 100 aproximadamente e inferior a 200. Otros di-  
25 solventes orgánicos útiles además de los ya mencionados, y  
que pueden ser o han sido utilizados, son el disulfuro de

1 carbono, clorobenceno, cloroformo, 1,1,3-triclorotrifluor-  
etano, percloroetileno, tolueno y tricloroetileno, así co-  
mo mezclas líquidas inertes y homogéneas de todos los di-  
solventes aquí mencionados, cuando pueden existir, como por  
5 ejemplo mezclas azeotrópicas. Por inertes se entiende que  
estas mezclas no reaccionan químicamente entre sí ni con  
otros constituyentes de la composición fosfatante de manera  
que retarden o interfieran con la operación fosfatante de-  
seada de la composición. Esta característica de ser inertes  
10 debe presentarse incluso a la temperatura alcanzada para  
que la solución se encuentre a ebullición.

El líquido solubilizante tiene que ser un líquido o  
una mezcla capaz de solubilizar al ácido fosfórico en el di-  
solvente orgánico al mismo tiempo que mantiene la homogenei-  
dad de la composición. El líquido solubilizante también pue-  
de afectar a otras características de la solución fosfatan-  
te, v.g. puede tener efecto sobre la solubilidad del agua  
15 en la solución fosfatante. Es ventajoso que el líquido so-  
lubilizante no cree una composición fosfatante fácilmente  
inflamable y que no reaccione con el ácido fosfórico, es de-  
cir, no reaccione químicamente con el ácido incluso a las  
20 temperaturas alcanzadas por la composición durante la opera-  
ción de fosfatado. Además, para una operación eficiente de  
fosfatación, se prefiere que el líquido solubilizante tenga  
25 un punto de ebullición superior al punto de ebullición del

1 disolvente orgánico o que, por ebullición, forme un azeótropo con dicho disolvente. El líquido solubilizante puede ser, y en ocasiones es lo mejor, una mezcla de sustancias orgánicas. Estas mezclas son especialmente útiles para au-  
5 mentar la solubilidad del agua en la solución fosfatante.

Especialmente cuando la solución fosfatante ha de ser utilizada como baño fosfatante líquido, a temperatura elevada, formando con ello una zona de enjuagado inmediatamente por encima del baño que contiene los constituyentes del  
10 baño en fase de vapor, es conveniente que el líquido solubilizante se encuentre presente en dicho vapor. Cuando los artículos metálicos fosfatados se sacan del baño fosfatante a dicha zona de enjuagado, un ingrediente que puede estar presente sobre el artículo y que hay que enjuagar es  
15 el ácido fosfórico. Como el disolvente orgánico incluso en forma de vapor en la zona de enjuagado ejerce poca actividad solubilizante del ácido fosfórico, es conveniente que también haya en la zona de enjuagado vapores del líquido solubilizante.

20 En el mejor caso para la eficiencia de operación, el líquido solubilizante es un alcohol que contiene menos de 6 átomos de carbono. Pueden utilizarse alcoholes de 6 átomos de carbono o más pero deben estar siempre presentes en una proporción minoritaria con un alcohol como mínimo de me-  
25 nos de 6 átomos de carbono que se encuentra en proporción

1           mayoritaria. Los alcoholes representativos que pueden ser  
o han sido utilizados son el metanol, etanol, isopropanol,  
n-pentanol, n-propanol, n-butanol, alcohol alílico, sec-bu-  
tanol, terc-butanol y sus mezclas, donde la homogeneidad  
5           de la fase líquida se mantiene cuando están en mezcla con  
un disolvente orgánico. Sin embargo, también pueden ser  
útiles otras sustancias como, por ejemplo, 2-butoxietanol,  
sólas o en combinación con el alcohol. Como se ha menciona-  
do antes, pueden conseguirse soluciones fosfatantes útiles  
10           cuando el disolvente es el constituyente predominante de  
la composición fosfatante.

          Como ya se ha dicho, el ácido fosfórico presentará so-  
lamente una solubilidad extraordinariamente limitada en el  
disolvente orgánico. Sin embargo, esta situación es resuel-  
ta utilizando el líquido solubilizante. Por lo tanto, aun-  
15           que el ácido fosfórico es un ingrediente crítico que general-  
mente se encuentra en una proporción muy pequeña, con la  
presencia del líquido solubilizante en la solución fosfa-  
tante, el ácido fosfórico puede encontrarse en la solución  
20           fosfatante en una proporción sustancial. Esta proporción  
puede ser hasta del 2-3 % en peso o más. Pero, para una ope-  
ración de revestimiento eficiente, y económica, el ácido fos-  
fórico se utiliza generalmente en una proporción inferior  
a alrededor del 1 % en peso, calculado sobre el peso total  
25           de la composición fosfatante. Con una proporción muy supe-

1 rior a alrededor del 1 % típicamente quedará un revestimien-  
to sobre el substrato metálico que es pegajoso al tacto.  
Preferiblemente, para una operación de revestimiento de la  
máxima eficiencia, el ácido fosfórico se encuentra en una  
5 proporción comprendida aproximadamente entre 0,2 y 0,8 % en  
peso, calculado sobre la solución fosfatante, aunque puede  
ser útil una cantidad incluso inferior al 0,1 % en peso.

Se considera que la solución fosfatante será utilizada  
para el revestimiento de metales que hasta ahora se han con-  
siderado susceptibles a la fosfatación, es decir, capaces  
10 de reaccionar rápidamente con el ácido fosfórico. Así, se  
considera que la solución fosfatante será útil para la fosfa-  
tación de substratos de aluminio, cinc, cadmio y estaño así  
como de los substratos metálicos ferruginosos más típicos.  
15 El término "proporción fosfatante de ácido fosfórico" en el  
sentido utilizado aquí puede ser una "sustancia fosfatante",  
que quizá es un término más apropiado. Es decir, el uso de  
estos términos aquí no pretende excluir ninguna sustancia  
que pueda ser o haya sido útil en la técnica de fosfatación  
20 con disolventes para formar un revestimiento de fosfato. Por  
lo tanto, estas sustancias pueden ser fosfatos orgánicos así  
como los ácidos del fósforo más típicos, v.g. el ácido orto-  
fosfórico habitual. Además, se considera que entre estas  
sustancias se encuentran las sales de estos ácidos en la  
25 fosfatación. Como el agua se encuentra en la solución fos-

1 fatante en proporciones superiores a las de la sustancia  
fosfatante, aunque se consideran los ácidos concentrados,  
v.g. el fosfoleum, la solución resultante contiene el áci-  
do diluido en agua. Por razones económicas, es preferible  
5 que el ácido ortofosfórico sea siempre la sustancia fosfó-  
rica utilizada en la solución fosfatante.

10 Como se ha dicho antes, la cantidad de sustancia fos-  
fatante en la solución fosfatante es menor que la cantidad  
de agua presente en dicha solución. El agua debe encontrar-  
se por lo menos en cantidad suficiente para formar un re-  
vestimiento fosfatado sobre el metal ferroso que sea esencial  
15 mente insoluble en agua. Como se describe con mayor detalle  
más adelante, esto significa que el revestimiento tendrá  
una solubilidad en agua de alrededor del 20 % aproximadamen-  
te. Por otra parte, el agua puede encontrarse normalmente  
en una proporción que puede llegar a ser la de saturación  
del agua en la solución fosfatante, a la temperatura de fos-  
fatación. Sin embargo, no se pasa de la saturación ya que  
entonces la solución perdería la homogeneidad de la fase lí-  
20 quida. El término homogeneidad en el sentido utilizado aquí  
se refiere a una solución uniforme sin separación de la fa-  
se líquida. Cuando se separa agua, la fase acuosa separada  
puede atraer al ácido fosfórico a dicha fase en detrimento  
de la operación de revestimiento posterior.

25 Con muchas soluciones fosfatantes de esta invención,

1 se logran por una parte revestimientos insolubles en agua  
junto con un peso aceptable del revestimiento cuando el  
contenido en agua de la solución es alrededor de 1 a 2 %  
en peso. Por otra parte, para muchas soluciones puede pro-  
5 ducirse la separación de fases cuando el contenido en  
agua llega a alrededor del 5-7 % en peso, calculado sobre  
el peso total de la solución. Esto se ve con más detalle  
en los ejemplos. Pero, como el líquido solubilizante puede  
afectar a la capacidad de solubilización del agua por parte  
10 de una solución fosfatante, entonces, especialmente las so-  
luciones donde predomina el líquido solubilizante, pueden  
ser soluciones capaces de contener cantidades importantes  
de agua, por ejemplo puede llegarse al 10-25 % en peso de  
agua sin alcanzar la saturación. Pero el agua proporciona-  
15 rá siempre una cantidad en peso minoritaria de la solución  
fosfatante.

El agua en la solución ejerce una presión de vapor;  
por ello, el contenido en agua de la solución influirá di-  
rectamente en el contenido en agua de la zona de vapor aso-  
20 ciada a la solución. Cuando esta zona se encuentra sobre un  
baño de solución fosfatante, una cantidad importante de va-  
por de agua puede retardar el tiempo de secado de los subs-  
tratos metálicos revestidos que son fosfatados en el baño  
y después sacados a la zona de vapor para secarse. Por lo  
25 tanto, debe prestarse atención al contenido en agua del

1       baño cuando este pueda pasar de alrededor del 5-10 % en pe  
so. Como el agua se encuentra en la solución fosfatante en  
cantidad superior al ácido fosfórico, casi siempre estará  
5       presente en una proporción comprendida aproximadamente en-  
tre 1 y 6 % en peso.

De importancia primordial para la "solución fosfatante"  
o "composición fosfatante" en el sentido en que estos térmi-  
nos se utilizan aquí son el disolvente orgánico, el líqui-  
do solubilizante, la proporción de ácido fosfórico fosfatan-  
10       te y el agua. Otra sustancia que puede encontrarse en la so-  
lución fosfatante es una sustancia orgánica aprótica. Aun-  
que se considera el uso de compuestos orgánicos polares  
apróticos como dicha sustancia, para conseguir una operación  
de revestimiento eficiente se prefiere utilizar compuestos  
15       orgánicos apróticos dipolares. Estos compuestos actúan a  
la solución de revestimiento retardando la formación de un  
revestimiento granulado indeseable. El compuesto orgánico  
aprótico también puede influir en el nivel al cual se pro-  
duce la saturación por agua en las composiciones fosfatan-  
20       tes que contienen dichos compuestos, especialmente cuando se  
encuentran en proporciones importantes. Aunque se considera  
que estos compuestos se encontrarán siempre en una propor-  
ción ponderal minoritaria en la solución fosfatante y ge-  
25       neralmente en una proporción inferior a la cantidad de lí-  
quido solubilizante, pueden prepararse soluciones fosfatan-

1       tes útiles que contienen del orden de 10 a 15 % en peso o  
      más de dicho compuesto orgánico aprótico.

      Para que durante la operación de fosfatación se con-  
      siga una retención prolongada del compuesto orgánico apró-  
5       tico en la solución fosfatante, es preferible que dicho com-  
      puesto tenga un punto de ebullición superior al punto de ebu-  
      llición del disolvente orgánico en la solución. Preferible-  
      mente, para prolongar al máximo la presencia en la solu-  
      ción de revestimiento, este compuesto hierve por lo menos  
10       unos 20°C por encima del disolvente orgánico. El compuesto  
      orgánico aprótico con frecuencia es un compuesto nitrogena-  
      do; estos y otros compuestos útiles pueden ser N,N-dimetil-  
      formamida, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, acetona, nitro-  
      metano, nitrobenceno, tetrametilensulfona y sus mezclas lí-  
15       quidas homogéneas e inertes cuando éstas existan. Por iner-  
      te se entiende que dichas mezclas no contienen sustituyentes  
      que reaccionan químicamente, en la solución fosfatante, re-  
      tardando la operación de fosfatación deseada a la temperatu-  
      ra alcanzada por la solución para que se encuentre a ebulli-  
20       ción. El dimetilsulfóxido es útil como compuesto orgánico  
      aprotico pero éste puede ser utilizado también como compues-  
      to acelerante, como se describe más adelante. En este caso,  
      cuando el dimetilsulfóxido se encuentra como compuesto ace-  
      lerante, se utiliza una sustancia distinta del dimetilsul-  
25       fóxido como compuesto orgánico aprótico.

1 Otra sustancia generalmente encontrada en la composición fosfatante es el acelerante orgánico. Este compuesto  
sirve para aumentar la velocidad de formación del revestimiento durante el proceso de fosfatación. La aceleración se  
5 consigue sin afectar perjudicialmente a la naturaleza del revestimiento, v.g. a la estructura cristalina uniforme y  
no granulada deseable para dicho revestimiento. Los compuestos útiles actúan típicamente de esta manera incluso cuando  
se encuentran en la composición en cantidades muy pequeñas  
10 como, por ejemplo, en cantidades muy inferiores al 1 % en peso sobre el peso de la composición total. Para una operación eficiente, es ventajoso que el compuesto acelerante  
tenga un punto de ebullición superior al punto de ebullición del disolvente orgánico. Muchos de los compuestos acelerantes  
15 útiles son compuestos orgánicos nitrogenados. Más específicamente, los compuestos que pueden ser o han sido utilizados son la urea, piridina, tiourea, dimetilsulfóxido, dimetilisobutilenammina, ácido etilendiaminotetraacético y dinitrotolueno.

20 El uso de estabilizantes ha sido descrito en la técnica anterior y también se considera su empleo en esta invención; éstos pueden ser, por ejemplo, los sustituyentes aceptores de hidrógeno y cloruro de hidrógeno que pueden re-  
trasar el carácter corrosivo de las composiciones fosfatan-  
25 tes. También se conocen los estabilizantes contra la oxida-

1 ción de un halohidrocarburo, por ejemplo. Análogamente es-  
tos pueden contribuir a reducir el carácter corrosivo de  
la composición fosfatante. Las sustancias útiles pueden  
ser p-benzoquinona, p-terc-amilfenol, timol, hidroquinona  
5 y éter monometílico de hidroquinona.

La composición fosfatante es adecuada para uso con  
cualquiera de las operaciones fosfatantes que pueden ser o  
han sido utilizadas en la fosfatación con disolvente. Las  
operaciones de fosfatación con disolvente pueden formar,  
10 rápida y eficazmente, substratos metálicos revestidos secos  
y así, estas operaciones permitirán casi siempre conseguir  
rápidamente la fosfatación. Los artículos metálicos que han  
de ser fosfatados pueden ser consecutivamente desengrasa-  
dos en una solución desengrasante y después sumergidos en  
15 un baño de la composición fosfatante que casi siempre se ca-  
lienta a ebullición. El artículo fosfatado, una vez sacado  
del baño, puede ser preferiblemente mantenido en la zona de  
vapor situada sobre el baño para que se evaporen los cons-  
tituyentes volátiles del artículo revestido hasta sequedad  
20 del revestimiento. Durante esta fase, el artículo puede ser  
sometido a una pulverización de enjuagado. La composición  
fosfatante también puede ser aplicada por pulverización so-  
bre un artículo metálico, por ejemplo en una zona de vapor  
que puede formarse y/o renovarse con el vapor procedente de  
25 la composición pulverizada. Otros aspectos considerados pa-

1 ra realizar la operación con éxito incluyen el enjuagado  
inicial de un artículo metálico con un líquido de enjuague  
caliente, v.g. enjuagado por inmersión en dicho líquido,  
donde el líquido está constituido por los ingredientes del  
5 vapor procedente de la solución fosfatante. Este enjuagado  
va después seguido de la fosfatación y ésta puede ir segui-  
da a su vez de un enjuagado adicional en el líquido de en-  
juague caliente. Para mayor eficacia de todas las operacio-  
nes, la temperatura de la composición fosfatante se mantie-  
ne a ebullición. En la atmósfera ambiente adyacente a la so-  
10 lución fosfatante, los constituyentes de dicha solución pue-  
den encontrarse en estado de vapor. Por comodidad, esta re-  
gión atmosférica es denominada aquí "zona de vapor".

15 Durante la fosfatación, que tendrá lugar típicamente  
en el aparato desengrasador, la zona de vapor, además de con-  
tener cantidades traza de otras sustancias, generalmente  
contendrá vapores del disolvente orgánico, vapores del lí-  
quido solubilizante que solubiliza al ácido fosfórico en el  
disolvente orgánico así como vapor de agua. Como cabe espe-  
20 rar que estas sustancias sean los ingredientes principales  
de la zona de vapor, son los ingredientes principales de la  
composición fosfatante que cabe esperar que se pierdan de  
dicha composición en forma de vapor. Para una operación efi-  
caz, por lo tanto, se prefiere formular una composición lí-  
25 quida de reposición que contiene el disolvente orgánico, el

1 líquido solubilizante y agua. Además, este líquido de reposición puede ser utilizado para mantener la composición fosfatante y puede formar una mezcla homogénea y estable en almacenamiento antes de su uso. Así, por comodidad, con frecuencia este líquido es denominado aquí "solución de mantenimiento". La solución de mantenimiento puede prepararse con antelación, para ser utilizada más tarde después del almacenamiento y/o transporte.

5

10 En la preparación de la solución de mantenimiento, el disolvente orgánico será el ingrediente predominante; en el resto, el líquido solubilizante constituirá la cantidad principal, siendo el agua la cantidad minoritaria. En general, la solución contendrá alrededor del 70 % en peso hasta más del 95 % en peso de disolvente orgánico, con más de alrededor del 2 % en peso pero no más de alrededor del

15 25 % en peso del líquido solubilizante. El agua se encontrará presente casi siempre en la solución de mantenimiento en una proporción de alrededor del 0,4-4 % en peso. Preferiblemente, para una operación de fosfatación mejorada, el

20 agua, el líquido solubilizante y el disolvente orgánico se combinarán en la solución de mantenimiento en las proporciones equivalentes de estas sustancias en la zona de vapor del medio fosfatante. Para preparar eficientemente una solución de mantenimiento homogénea, se prefiere premezclar primero el agua con el líquido solubilizante. Después puede

25

1 mezclarse el constituyente disolvente orgánico con la mezcla previa para obtener rápidamente una solución de mantenimiento homogénea. Generalmente se añaden después otros ingredientes en caso de ser utilizados.

5 Estos ingredientes adicionales se encontrarán en la solución de mantenimiento en cantidades muy pequeñas. Típicamente estos se encuentran en total en una cantidad inferior a alrededor del 1-2 % en peso, calculado sobre el peso de la solución de mantenimiento. Estos ingredientes pueden  
10 incluir un compuesto acelerante, un compuesto estabilizante, un compuesto orgánico aprótico y ácido fosfórico. Sin embargo, cuando esta composición de mantenimiento se prepara para un almacenamiento prolongado, generalmente no se incluye el ácido fosfórico con objeto de evitar el uso de contenedores  
15 especiales resistentes al ácido. Por razones económicas, es preferible que los ingredientes adicionales se encuentren en una proporción inferior a alrededor del 0,1 % en peso.

Como mezcla pre-ensasada, la solución de mantenimiento, además de ser útil para mantener, puede tener utilidad también en la preparación de una composición fosfatante nueva.  
20 Cuando se utiliza la solución de mantenimiento para preparar la solución nueva, se ha encontrado que los ingredientes adicionales típicos para la preparación de la solución también pueden ser preparados con antelación formando una mezcla  
25 uniforme y estable en almacenamiento. Esta mezcla adi-

1 cional contendrá generalmente, como ingredientes principa-  
les, un agente solubilizante, un compuesto orgánico apróti-  
co y agua. Además, esta mezcla adicional contendrá con fre-  
5 cuencia un compuesto acelerante y un compuesto estabilizan-  
te. Frecuentemente esta mezcla es denominada aquí simple-  
mente "composición precursora". Como composición precursora  
para la preparación de un nuevo baño, en general las sus-  
tancias se mezclan simplemente entre sí para preparar esta  
composición precursora y después esta última se embala pa-  
10 ra ser almacenada y/o manipulada. En el caso más habitual,  
el disolvente solubilizante constituirá la parte principal  
de esta composición precursora y el agua y el compuesto or-  
gánico aprótico pueden encontrarse en cantidades esencial-  
mente equivalentes. Con frecuencia también se encuentran  
15 los ingredientes adicionales, v.g. compuesto acelerante o  
compuesto estabilizante, en una proporción inferior al 1 %  
en peso, calculado sobre el peso de dicha composición pre-  
cursora. En la preparación típica de un nuevo baño, la com-  
posición precursora y la solución de mantenimiento, gene-  
20 ralmente conteniendo una de ellas o las dos. el acelerante  
más el estabilizante, se mezclan entre sí, con frecuencia  
para uso en el aparato desengrasante, añadiendo el ácido  
fosfórico durante la mezcla. Así, solamente es necesario  
25 disponer de estas dos soluciones más el ácido fosfórico en  
el momento de preparar la solución fosfatante.

1            Después de la formación del revestimiento sobre el ar-  
tículo metálico, este último puede pasar a una zona de va-  
por que será proporcionada y repuesta por los sustituyen-  
tes vaporizados de la composición fosfatante. Como se ha  
5            descrito aquí anteriormente, esta zona de vapor puede estar  
constituída, muy deseablemente, por vapores de disolvente  
orgánico, vapores de agua y vapores de disolvente solubili-  
zante como constituyentes principales. Típicamente, como  
10            en la fosfatación por inmersión, el artículo revestido pue-  
de ser simplemente sacado del baño fosfatante a la zona de  
vapor, mantenido en dicha zona hasta que está seco y des-  
pués retirado para una operación subsiguiente. Los consti-  
tuyentes de la zona de vapor, además de proporcionar con  
15            frecuencia un medio de enjuagado deseable, también pue-  
den formar por condensación una mezcla líquida uniforme y  
estable. Este fenómeno aumenta la sencillez de los sistemas  
de recirculación, como cuando la operación de revestimiento  
se lleva a cabo en un aparato desengrasador. Asimismo, estos  
20            sistemas de recirculación pueden ser adaptados de manera  
que el vapor condensado recirculante sea repuesto con solu-  
ción de mantenimiento nueva, solución que ha sido descrita  
más arriba, siendo después recirculado el líquido repuesto  
resultante al medio de solución fosfatante.

25            La composición fosfatante típicamente formará un re-  
vestimiento de fosfato deseable, es decir, un revestimiento

1 con un peso de 20 miligramos por pie<sup>2</sup> (215,3 mg/m<sup>2</sup>) o más  
sobre un metal ferroso, en una operación rápida. Aunque  
los tiempos de contacto entre los artículos de metales fe-  
rrosos y la composición fosfatante pueden ser solamente de  
5 15 segundos para la aplicación por pulverización, típicamente  
serán del orden de unos 45 segundos a 3 minutos para  
el revestimiento por inmersión y pueden ser incluso mayo-  
res. Los pesos de revestimiento, en miligramos por pie<sup>2</sup>  
(o miligramos por m<sup>2</sup>) pueden ser tan bajos como de 10 a 20  
10 (107,6 a 215,3) para ser aceptables, es decir, para propor-  
cionar una protección a la corrosión incipiente con una me-  
jora inicial de la adhesión de la última mano y generalmen-  
te del orden de hasta 100 a 150 (1076,4 a 1614,6) aunque  
también se consideran pesos mucho mayores, v.g. 300 ó así  
15 (3229,2). Preferiblemente, para conseguir las mejores carac-  
terísticas entre las que se encuentran una mayor adhesión  
de la última mano y la protección contra la corrosión, el  
revestimiento debe encontrarse en una proporción compendi-  
da aproximadamente entre 20 y 100 mg/pie<sup>2</sup> (215,3 y 1076,4  
20 mg/m<sup>2</sup>). Estos revestimientos se producen con facilidad y  
constancia, obteniéndose la uniformidad deseada.

Los revestimientos que se obtienen sobre los metales  
ferrosos presentarán por lo menos una insolubilidad sus-  
tancial en agua y por ello también son denominados aquí re-  
25 vestimientos "resistentes al agua". Para determinar la in-

1 solubilidad en agua, el ensayo empleado es o bien un ensa  
yo cualitativo de la resistencia al agua o el ensayo más  
cuantitativo de "remojo en agua". Ambos ensayos están des-  
critos más específicamente en los ejemplos. Sin embargo,  
5 en general, para el ensayo de remojo en agua o para el "en-  
sayo de solubilidad en agua" como algunas veces se llama  
aquí, se pesa un artículo ferruginoso revestido y después  
se sumerge en agua destilada. Al sacarlo del agua, se en-  
juaga con acetona y se seca al aire. Posteriormente se  
10 vuelve a pesar para determinar el grado de solubilidad en  
agua del revestimiento por la pérdida de peso experimentada.  
Esta pérdida se expresa generalmente como porcentaje de pér-  
dida del revestimiento original total. El método utilizado  
para determinar el peso original del revestimiento será  
15 más específicamente descrito en relación con los ejemplos.

Ventajosamente, para aumentar la protección contra la  
corrosión, el revestimiento será clasificado como revesti-  
miento que pasa el ensayo de resistencia al agua o cuya so-  
lubilidad en agua es del orden de menos del 20 %, determi-  
20 nada por el ensayo de remojo en agua. Este revestimiento,  
por comodidad, es denominado frecuentemente aquí "revesti-  
miento fosfatado esencialmente insoluble en agua". Preferi-  
blemente, para el mejor comportamiento del revestimiento,  
incluída la capacidad de recibir una capa final con compo-  
25 siciones de última mano a base de agua, la solubilidad en

1        agua del revestimiento será inferior al 5 %, calculado so-  
bre el peso total del revestimiento original. En un proce-  
sado típico, la operación de fosfatación de este invento  
formará revestimientos fosfatados sobre superficies ferru-  
5        ginosas cuya solubilidad en agua es prácticamente nula,  
cuando se determina por el ensayo de remojo en agua.

Debido al carácter resistente al agua del revestimien-  
to de fosfato, los substratos metálicos revestidos resul-  
tantes son especialmente adecuados para posteriores trata-  
10        mientos con revestimientos y sistemas de tratamiento de ba-  
se acuosa. Por ejemplo, los substratos revestidos pueden  
ser tratados después con soluciones acuosas aciduladas que  
contienen típicamente una sal de un metal multivalente o  
un ácido en solución, por ejemplo, una solución diluída de  
15        ácido crómico en agua. Estas soluciones de tratamiento pue-  
den ser las sencillas composiciones de enjuagado que con-  
tienen cromo hexavalente, incluídas las soluciones de áci-  
do crómico y agua que han sido mencionadas en las patentes  
estadounidenses 3.116.178 ó 2.832.189, así como sus solu-  
20        ciones equivalentes tales como las soluciones de ácido  
molíbdico y vanádico descritas en la patente estadouni-  
dense 3.351.504. Además, las soluciones de tratamiento pue-  
den ser no acuosas, considerándose el uso de soluciones de  
25        ácido crómico como las descritas en la patente estadouniden-  
se 2.927.046. El tratamiento puede incluir soluciones que

1            contienen otros ingredientes reactivos tales como la com-  
binación de ácido crómico y formaldehído descrita en la  
patente estadounidense 3.063.877. Otros tratamientos consi-  
derados son el complejo crómico-cromato de soluciones que  
5            contienen típicamente cromo trivalente, como se describe en  
la patente estadounidense 3.279.958. Otros tratamientos que  
pueden ser utilizados son las mezclas de sales de cromatos  
complejos descritas en la patente estadounidense 3.864.175  
así como soluciones que contienen sales de otros metales,  
10            ilustrados en la patente estadounidense 3.720.547, donde  
se emplean sales de manganeso en las soluciones de trata-  
miento. Todos estos tratamientos generalmente proporcionan  
un revestimiento con un peso de unos 2 a unos 40 mg/pie<sup>2</sup> ó  
más (21,5 a 430,5 mg/m<sup>2</sup>). Por comodidad, estos tratamientos  
15            y soluciones son denominados aquí colectivamente algunas  
veces "soluciones no fosfatantes para el tratamiento de  
substratos metálicos".

          El revestimiento fosfatado también se presta a reci-  
bir una capa final de imprimaciones eléctricamente deposi-  
20            tadas, por ejemplo la electrodeposición de materiales for-  
madores de película en los conocidos procesos de electro-  
deposición. Además, los revestimientos fosfatados pueden  
formar el revestimiento de base para una capa final acuo-  
sa reducible. Estas composiciones de capa final contienen  
25            típicamente polímeros solubilizados, similares a los tipos

1 convencionales alquídicos, poliéster, acrílicos y epóxidos,  
que son típicamente solubilizados con cantidades menores  
de una amina orgánica. Asimismo, el substrato revestido  
de fosfato resultante puede ser revestido después con cual  
5 quier otra pintura de resina o similares, es decir, una pin-  
tura, imprimación, esmalte, barniz o laca que contiene una  
pintura reducida con disolvente. Otras pinturas adecuadas  
pueden ser las pinturas al aceite y el sistema de pintura  
puede ser aplicado como acabado de laminación.

10 Antes de aplicar el revestimiento de fosfato, es aconse-  
jable eliminar la materia extraña de la superficie metá-  
lica por limpieza y desengrasado. Aunque el desengrasado  
puede realizarse con agentes limpiadores alcalinos comer-  
ciales que combinan tratamientos de lavado y de abrasión  
15 suave, la limpieza generalmente consiste en desengrasar con  
los disolventes desengrasantes típicos.

Los siguientes ejemplos indican la forma en que ha si-  
do practicada la invención pero no deben ser considerados  
limitativos de la misma. En los ejemplos, todas las par-  
20 tes son partes en peso salvo indicación en contrario. En  
los ejemplos, se han empleado los siguientes procedimien-  
tos.

#### Preparación de los paneles de ensayo

25 Los paneles de ensayo de acero desnudo, de 6" x 4"  
(152,4 x 101,6 mm) salvo indicación en contrario y todos

1 ellos paneles de acero bajos en carbono, laminados en frío,  
se preparan típicamente para la fosfatación desengrasándolos  
durante 15 segundos en una solución desengrasante comercial  
mantenida a su temperatura de ebullición. Los paneles  
5 limpios se sacan de la solución, se dejan secar en el vapor  
situado sobre la solución y entonces están listos para la fosfatación.

#### Fosfatación de los paneles de ensayo y peso del revestimiento

Salvo indicación en contrario, los paneles de acero lim-  
10 pios y desengrasados se fosfatan sumergiéndolos en una solución  
fosfatante caliente mantenida a su temperatura de ebullición,  
durante 1 minuto cada uno. Los paneles sacados de la solución  
pasan por la zona de vapor situada sobre la solución fosfatante  
hasta que escurre el líquido del panel;  
15 después los paneles secos se sacan de la zona de vapor.

El peso de revestimiento fosfatado para los paneles seleccionados,  
expresado como peso por unidad de superficie, se determina pesando  
primero el panel revestido y después arrancando el revestimiento  
sumergiendo el panel revestido en una solución acuosa de ácido  
20 crómico al 5 % que se calienta a 160-180°F (71-82°C) durante la  
inmersión. Después de sumergir el panel en la solución de ácido  
crómico durante 5 minutos, el panel limpio se saca, se enjuaga  
primero con agua y después con acetona y se seca al aire. Volviendo  
25 a pesar se calculan fácilmente los pesos del revestimiento.

1 Los datos sobre el peso de revestimiento se presentan en miligramos por pie cuadrado ( $\text{mg}/\text{pie}^2$ ) y, entre paréntesis, en miligramos por metro cuadrado ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ).

#### EJEMPLO 1

5 A 219,7 partes de benceno se añaden, con intensa agitación, 118,7 partes de metanol, 3,64 partes de ácido ortofosfórico y 23,6 partes de N,N-dimetilformamida. Después estos ingredientes mezclados se hierven durante 1 hora utilizando un refrigerante de reflujo y se deja enfriar la solución. Se encuentra que el contenido en agua de la solución hervida resultante es alrededor del 0,1 % en peso. Es  
10 te contenido en agua es determinado directamente por análisis cromatográfico de gases de una muestra donde el relleno de la columna es Porapak Q manufacturado por Waters Associates, Inc. Después la solución resultante se calienta e ebullición y los paneles se fosfatan en la forma antes descrita.  
15 ta.

Algunos de los paneles revestidos resultantes, seleccionados en juegos de dos donde cada panel del juego es revestido en condiciones idénticas a las del otro panel del juego, son sometidos después a ensayo. Un panel del juego se utiliza para determinar el peso del revestimiento en la forma antes descrita. El otro panel se somete al ensayo de solubilidad en agua. Para este ensayo, se pesa el panel y  
20 después se sumerge en agua destilada durante 10 minutos,  
25

1 manteniendo el agua a la temperatura ambiente sin agita-  
ción. A continuación se saca del agua el panel de ensayo,  
se enjuaga con acetona y se seca al aire. Posteriormente,  
volviendo a pesar, se determina el grado de solubilidad en  
5 agua del revestimiento por la pérdida de peso. Esta pérdida,  
calculada sobre el peso total del revestimiento original,  
se encuentra en la tabla siguiente como porcentaje o grado  
de pérdida del revestimiento.

10 Los pesos del revestimiento y la solubilidad en agua  
de los mismos se determinan inicialmente para paneles de  
ensayo que han sido fosfatados en la composición fosfatan-  
te antes descrita. Estos datos se determinan después para  
otros paneles revestidos que han sido fosfatados en compo-  
15 siciones con distintos contenidos en agua, todos ellos in-  
dicados en la siguiente tabla. Estos baños de contenido va-  
riable en agua se preparan de forma escalonada partiendo  
del baño anteriormente descrito y después agregando alrede-  
dor de un 1 % en peso de agua al baño, seguido de ebullición  
de la solución resultante durante 1 hora. Se repite este  
20 procedimiento con incrementos adicionales de agua de un  
1 % en peso, como indica la tabla siguiente. La operación  
de revestimiento fosfatante para cada baño de contenido va-  
riable en agua ha sido descrita anteriormente. Para cada ba-  
ño fosfatante las determinaciones del contenido en agua se  
25 realizan antes de la fosfatación por el método antes descri-

1 to.

TABLA I

	Contenido de agua en el baño de re- vestimiento, % en peso	Peso del revesti- miento del panel mg/pie <sup>2</sup> (mg/m <sup>2</sup> ).	Grado de solubi- lidad del revesti- miento en agua.
5	0,1	18 (193,6)	82 %
	1,1	28 (301,4)	11 %
	2,1	26 (279,9)	< 5 %
	3,1	27 (290,6)	< 5 %
10	4,1	21 (226,0)	< 5 %
	5,1	35 (376,7)	< 5 %

Los resultados tabulados muestran el aumento del gra-  
do de insolubilidad en agua del revestimiento de fosfato a  
medida que aumenta el contenido en agua del baño fosfatan-  
te. Como se determina por ensayo visual, también se obser-  
va que el grado de uniformidad del revestimiento de fosfa-  
to aumenta a medida que aumenta el contenido de agua del  
baño fosfatante por encima de alrededor de 1 %. Para el sis-  
tema particular de este ejemplo, se considera que el conte-  
nido en agua descable es alrededor de 1,5 % a más de 5 % en  
peso. A 1,1 % en peso y menos, el grado de solubilidad en  
agua de los paneles revestidos se considera indeseable ya  
que puede ser fácilmente mejorado. Continuando la adición  
escalonada de agua antes descrita, se encuentra que este  
sistema separa agua libre, es decir, pierde la homogeneidad

1 de la fase líquida, cuando el contenido en agua llega al  
6,1 % en peso.

#### EJEMPLO 2

5 A 205,1 partes de n-heptano se añaden con intensa agi-  
tación 94,7 partes de terc-butanol, 3 partes de ácido orto-  
fosfórico y 17,3 partes de N,N-dimetilformamida. Después  
estos ingredientes mezclados se procesan en la forma des-  
crita en el Ejemplo 1 para preparar una solución fosfatan-  
te con un contenido en agua de alrededor del 0,1 % en peso.

10 Unos paneles de acero desengrasados se fosfatan en la  
composición como se ha descrito en el Ejemplo 1. También  
como se ha descrito en el Ejemplo 1 se preparan otras compo-  
siciones fosfatantes que solo difieren en el contenido en  
15 agua, como indica la siguiente tabla. La operación de fos-  
fatación, para estos baños de contenido variable en agua,  
es también la descrita anteriormente. Como muestra la si-  
guiente tabla, para cada baño fosfatante, las determinacio-  
nes del contenido en agua se realizan antes de la fosfata-  
ción y los ensayos de los pesos y de la solubilidad en  
20 agua de los revestimientos se realizan para todos los pa-  
neles fosfatados.

25

1

TABLA II

	<u>Contenido de agua en el baño de revestimiento, % en peso</u>	<u>Peso del revestimiento del panel mg/pie<sup>2</sup> (mg/m<sup>2</sup>)</u>	<u>Grado de solubilidad del revestimiento en agua</u>
5	0,1	9 (96,9)	36 %
	1,1	16 (172,2)	<5 %
	2,1	26 (279,9)	<5 %

10

15

20

Los resultados tabulados ponen de manifiesto la mejora del grado de insolubilidad en agua del revestimiento de fosfato a medida que aumenta el contenido en agua del baño fosfatante; además, el examen visual confirma que el grado de uniformidad del revestimiento de fosfato aumenta junto con la insolubilidad del revestimiento. Asimismo, lo que resulta muy conveniente, el peso del revestimiento aumenta esencialmente cuando el contenido en agua del baño se eleva en una proporción significativa. Para el sistema particular de este ejemplo, se considera que el contenido en agua conveniente es alrededor de 1 % en peso a más de 2 % en peso. Mediante nuevas adiciones de agua al baño, se encuentra que este sistema separa agua libre, es decir, pierde la homogeneidad de la fase líquida, cuando el contenido en agua llega al 3,2 % en peso.

EJEMPLO 3

25

A 434 partes de triclorotrifluoretano se añaden con intensa agitación 95 partes de metanol, 2,7 partes de ácido

1 ortofosfórico y 17 partes de N,N-dimetilformamida. Después  
estos ingredientes mezclados se procesan en la forma descri-  
ta en el Ejemplo 1 para preparar una solución fosfatante  
con un contenido en agua de alrededor del 0,1 % en peso.

5 Los paneles de acero desengrasados se fosfatan en la  
composición descrita, por el método del Ejemplo 1. También  
como se ha descrito en el Ejemplo 1 se preparan otras com-  
posiciones fosfatantes con diferentes contenidos en agua,  
como indica la tabla siguiente. La operación de fosfatación  
10 para cada baño de contenido variable en agua también ha si-  
do descrita anteriormente. Como muestra la siguiente tabla,  
para cada baño fosfatante las determinaciones del conteni-  
do en agua se realizan antes de la fosfatación y los pe-  
sos del revestimiento y la solubilidad en agua de los reves-  
15 timientos se determinan para todos los paneles fosfatados.

TABLA III

	<u>Contenido de agua en el baño de re- vestimiento, % en peso</u>	<u>Peso del revesti- miento del panel mg/pie<sup>2</sup> (mg/m<sup>2</sup>)</u>	<u>Grado de solubi- lidad del revesti- miento en agua</u>
20	0,1	25 (269,1)	52 %
	1,1	35 (376,7)	14 %
	1,3	39 (419,8)	< 5 %
	1,4	37 (398,2)	< 5 %

25 Los resultados ponen de manifiesto el aumento del gra-  
do de insolubilidad en agua del revestimiento de fosfato a

1 medida que aumenta el contenido en agua del baño fosfatante; asimismo, el examen visual confirma que el grado de uniformidad del revestimiento de fosfato aumenta a medida que  
5 aumenta el contenido en agua del baño fosfatante. Para este sistema particular, el intervalo de contenidos en agua deseable es bastante estrecho, ya que se ha encontrado que una nueva adición de agua al baño separa agua libre cuando el contenido en agua llega solamente al 1,6 % en peso.

#### EJEMPLO 4

10 A 264 partes de 1,1,1-tricloroetano se añaden con intensa agitación 180 partes de 2-butoxi-etanol, 4,4 partes de ácido ortofosfórico y 37,8 partes de N,N-dimetilformamida. Después estos ingredientes mezclados se procesan en la forma descrita en el Ejemplo 1 para preparar una solución fosfatante con un contenido en agua de alrededor del 0,1 % en  
15 peso.

Unos paneles de acero desengrasados se fosfatan en la composición como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se preparan otras composiciones fosfatantes con diferentes contenidos en agua como indica la tabla siguiente, también en la  
20 forma descrita en el Ejemplo 1. La operación de fosfatación para cada baño de contenido en agua variable ha sido también descrita anteriormente. Como muestra la siguiente tabla, para cada baño fosfatante las determinaciones del  
25 contenido en agua se realizan antes de la fosfatación y los

1 pesos del revestimiento y la solubilidad en agua de los re-  
vestimientos se determinan para todos los paneles fosfata-  
dos.

TABLA IV

5

Contenido de agua en el baño de re- vestimiento, % en peso	Peso del revesti- miento del panel mg/pie <sup>2</sup> (mg/m <sup>2</sup> )	Grado de solubi- lidad del revesti- miento en agua
1,1	1 (10,8)	N.A.
2,1	154 (204,5)	< 5 %
3,1	147 (226,0)	< 5 %
4,1	315 (387,5)	< 5 %

10

N.A. = No aplicable.

Los resultados tabulados muestran una gama deseable de  
contenidos en agua para combinar una insolubilidad en agua  
del revestimiento de fosfato con un mayor peso del revesti-  
15 miento. Por examen visual, no se detecta ningún revestimien-  
to para un contenido en agua del 0,1 % en peso, es decir,  
el contenido en agua inicial, que por lo tanto no se ha ci-  
tado en la tabla ya que no se consigue ningún grado de so-  
20 lubilidad en agua. El peso del revestimiento puede ser sig-  
nificativamente aumentado con gran espectacularidad a nive-  
les mayores de agua. Para un contenido en agua del 1,1 %  
en peso, el peso del revestimiento es tan pequeño que se  
considera que no es aplicable el ensayo de la solubilidad en  
25 agua del revestimiento. Mediante nuevas adiciones de agua

1 al baño, se encuentra que este sistema separa agua libre  
cuando el contenido en agua llega al 5,1 % en peso.

#### EJEMPLO 5

5 A 242,8 partes de tolueno se añaden con intensa agi-  
tación 89,8 partes de isopropanol, 1,7 partes de ácido  
ortofosfórico y 10,6 partes de N,N-dimetilformamida. Des-  
pués estos ingredientes mezclados se procesan en la forma  
descrita en el Ejemplo 1 para preparar una solución fosfa-  
tante con un contenido en agua de alrededor del 0,1 % en  
10 peso.

Los paneles de acero desengrasados se fosfatan en la  
composición como se ha descrito en el Ejemplo 1. También  
como se ha descrito en el Ejemplo 1 se preparan otras com-  
posiciones fosfatantes con diferentes contenidos en agua,  
15 como muestra la siguiente tabla. La operación de fosfata-  
ción para cada baño de contenido en agua variable ha sido  
también descrita anteriormente. Como muestra la siguiente  
tabla, para cada baño fosfatante las determinaciones del  
contenido en agua se realizan antes de la fosfatación y  
20 los pesos del revestimiento y la solubilidad en agua del  
revestimiento se determinan para todos los paneles fosfa-  
tados.

25

1

TABLA V

Contenido de agua en el baño de re- vestimiento, % en peso	Peso del revesti- miento del panel mg/pie <sup>2</sup> (mg/m <sup>2</sup> )	Grado de solubi- lidad del revesti- miento en agua
0,1	8 (86,1)	30 %
1,1	10 (107,6)	25 %
2,1	19 (204,5)	<5 %
3,0	110 (1184,0)	11 %
4,0	218 (2346,5)	24 %

5

10

15

20

25

Estos resultados indican que se alcanza un bajo grado de solubilidad en agua pero no se mantiene. Esto es un indicio de que será necesario modificar el sistema para obtener un peso creciente del revestimiento, por encima de alrededor del 2,1 % en peso de agua, cuyo aumento debe ir acompañado de un grado de solubilidad en agua convenientemente bajo. Aumentando la cantidad de N,N-dimetilformamida o empleando una mezcla de metanol e isopropanol en lugar del constituyente isopropanol, o haciendo ambas cosas, puede conseguirse esto para sistemas que contienen más de alrededor del 2,1 % en peso de agua, ya que se observa por examen visual que los revestimientos más pesados indicados en la tabla presentan un aspecto granulado y son pegajosas al tacto. Sin embargo, para el sistema específico investigado, el peso del revestimiento aumenta considerablemente. Añadiendo más agua, se encuentra que el sistema separa agua libre pa-

1 ra una proporción del agua del 5,0 % en peso.

EJEMPLO 6

5 A 374,8 partes de triclorotrifluoretano se añaden,  
con intensa agitación, 132,8 partes de isopropanol, 2,55  
partes de ácido ortofosfórico, 15,1 partes de N,N-dimetil-  
formamida y 0,35 partes de dinitrotolueno. Después estos  
ingredientes mezclados se procesan en la forma descrita en  
el Ejemplo 1 para preparar una solución fosfatante con un  
contenido en agua de alrededor del 0,1 % en peso.

10 Unos paneles de acero desengrasados se fosfatan con  
esta composición como se ha descrito en el Ejemplo 1. Tam-  
bién se preparan como se ha descrito en el Ejemplo 1 otras  
composiciones fosfatantes pero con diferentes contenidos  
en agua, como muestra la siguiente tabla. La operación de  
15 fosfatación para cada baño de contenido variable en agua  
también ha sido descrita anteriormente. Como indica la ta-  
bla siguiente, para cada baño fosfatante se realizan las  
determinaciones del contenido en agua antes de la fosfata-  
ción y se determinan los pesos del revestimiento y la solu-  
20 bilidad en agua de los revestimientos para todos los pane-  
les fosfatados.

25

1

TABLA VI

	<u>Contenido de agua en el baño de re- vestimiento, % en peso</u>	<u>Peso del revesti- miento del panel mg/pie<sup>2</sup> (mg/m<sup>2</sup>)</u>	<u>Grado de solubi- lidad del revesti- miento en agua</u>
5	0,1	6 (64,5)	N.A.
	1,1	6 (64,5)	N.A.
	2,1	84 (904,1)	<5 %
	3,1	91 (979,5)	13 %
	4,1	185 (1991,3)	9 %

10

N.A. = No aplicable.

Se observa que para este sistema se alcanza un equili-  
brio conveniente entre el grado de solubilidad en agua y el  
aumento del peso del revestimiento de fosfato. Asimismo, el  
aumento del peso del revestimiento progresa en la dirección  
15 del aumento del contenido en agua del baño de revestimiento  
y a proporción elevada. Mediante más adición de agua al ba-  
ño, se encuentra que este sistema separa agua libre y por  
lo tanto pierde la homogeneidad de la fase líquida a un con-  
tenido en agua del 5,1 % en peso.

20

EJEMPLO 7

25

A 350,4 partes de una mezcla 50/50 en peso de cloruro  
de metileno y triclorotrifluoretano se añaden, con intensa  
agitación, 122,7 partes de metanol, 2,5 partes de ácido or-  
tofosfórico, 15,1 partes de N,N-dimetilformamida y 0,35 par-  
tes de dinitrotolueno. Después estos ingredientes mezclados

1 se procesan en la forma descrita en el Ejemplo 1 para preparar una solución fosfatante con un contenido en agua de alrededor del 0,1 % en peso.

5 Unos paneles de acero desengrasados se fosfatan en la composición como se ha descrito en el Ejemplo 1. También se preparan como se ha descrito en el Ejemplo 1 otras composiciones fosfatantes pero con diferentes contenidos en agua como indica la siguiente tabla. La operación de fosfatación para cada baño de contenido variable en agua también ha sido descrito anteriormente. Como muestra la siguiente tabla, para cada baño fosfatante se realizan las determinaciones del contenido en agua antes de la fosfatación y se determinan los pesos del revestimiento y la solubilidad en agua de los revestimientos para todos los paneles fosfatados.

TABLA VII

	<u>Contenido de agua en el baño de revestimiento, % en peso</u>	<u>Peso del revestimiento del panel mg/plc<sup>2</sup> (mg/m<sup>2</sup>)</u>	<u>Grado de solubilidad del revestimiento en agua</u>
20	0,1	14 (150,6)	35 %
	1,1	26 (279,8)	16 %
	2,1	34 (365,9)	<5 %
	3,1	39 (419,7)	<5 %
	4,1	41 (441,3)	<5 %
25	5,1	46 (495,1)	12 %

1 De nuevo el grado de insolubilidad en agua del re-  
vestimiento de fosfato aumenta a medida que aumenta el  
contenido en agua del baño fosfatante para el sistema di-  
solvente mezclado y hasta que se llega a un punto próximo  
5 a la saturación de agua. Para este sistema se alcanza la  
saturación de agua y se pierde la homogeneidad de la fase lí-  
quida cuando el contenido en agua es del 6,1 % en peso.

#### EJEMPLO 8

10 A 486 partes de percloroetileno se añaden con inten-  
sa agitación 237,4 partes de metanol, 44,8 partes de 2-bu-  
toxi-etanol, 4,2 partes de ácido ortofosfórico y 19,4 par-  
tes de acetonitrilo. Después estos ingredientes mezclados  
se procesan de la forma descrita en el Ejemplo 1 para pre-  
parar una solución fosfatante con un contenido en agua de  
15 alrededor del 0,1 % en peso.

Unos paneles de acero desengrasados se fosfatan con  
esta composición como se ha descrito en el Ejemplo 1. Tam-  
bién se preparan como se ha descrito antes otras composi-  
ciones fosfatantes con diferentes contenidos en agua, co-  
20 mo muestra la tabla siguiente. También como muestra la ta-  
bla siguiente, para cada baño fosfatante, las determina-  
ciones del contenido de agua se realizan antes de la fosfa-  
tación y se determinan los pesos del revestimiento y la so-  
lubilidad en agua de los revestimientos para todos los pa-  
25 neles fosfatados.

1

TABLA VIII

Contenido de agua en el baño de revestimiento, % en peso	Peso del revestimiento del panel mg/pie <sup>2</sup> (mg/m <sup>2</sup> )	Grado de solubilidad del revestimiento en agua
0,1	14 (150,6)	13 %
1,0	16 (172,2)	33 %
2,0	18 (193,7)	23 %
3,0	20 (215,2)	6 %

5

10

15

Para este sistema, se obtiene finalmente un grado de solubilidad en agua convenientemente bajo con el disolvente percloroetileno de importancia comercial. Esto se consigue utilizando una combinación de líquidos orgánicos solubilizantes, es decir, metanol y 2-butoxietanol. Sin embargo, como el sistema separa agua libre a una proporción ligeramente superior al 3 % en peso de agua, este sistema solamente presenta un intervalo estrecho adecuado para la producción de los revestimientos deseados.

EJEMPLO 9

20

A 450,5 partes de percloroetileno se añaden con intensa agitación 349,6 partes de terc-butanol, 87,3 partes de acetonitrilo, 58,4 partes de agua, 43,9 partes de acetona, 10 partes de ácido fosfórico y 0,3 partes de dinitrotolueno. Estos ingredientes mezclados se llevan a la temperatura de reflujo.

25

Después de calentar la solución, se fosfata un panel

1 de acero limpio y desengrasado en la solución fosfatante  
resultante por inmersión del panel en la solución calien-  
te en la forma antes descrita, es decir, en la página que  
precede al Ejemplo 1, a excepción de que el panel se su-  
5 merge en la solución caliente durante 5 segundos. El pa-  
nel revestido resultante se somete después a un ensayo cua-  
litativo de solubilidad en agua o ensayo de "resistencia  
al agua". La experiencia demuestra que el ensayo cualita-  
tivo de resistencia al agua es un ensayo más exigente para  
10 determinar la solubilidad en agua del revestimiento que el  
ensayo de solubilidad en agua descrito en el Ejemplo 1.

En el ensayo cualitativo de resistencia al agua, se sa-  
tura una toalla de papel con agua corriente y después se  
frota fuertemente a mano sobre la cara revestida de un pa-  
15 nel seco durante unos 10 segundos. A continuación, la par-  
te de la toalla en contacto con el revestimiento durante  
el frotamiento se examina visualmente para determinar la  
cantidad de revestimiento adherida a la toalla. También se  
deja secar el panel de ensayo húmedo y después se examina  
20 visualmente para observar si ha quedado expuesto algo de  
metal desnudo. Esta exposición se pone de manifiesto típi-  
camente por un cambio del color del revestimiento del pa-  
nel o por rayas sobre la superficie del panel. En el ensa-  
25 yo, los paneles pasan o fallan, considerándose, de acuer-  
do con la experiencia adquirida con estos ensayos, que los

1 paneles que pasan el ensayo son capaces de pasar el ensayo de solubilidad en agua descrito en el Ejemplo 1.

Se encontró que el panel revestido como se ha descrito antes pasa el ensayo cualitativo de resistencia al agua. Por lo tanto, la solución fosfatante a base de percloroetileno y utilizando una combinación de compuestos dipolares proporciona revestimientos fosfatados aceptables.

#### EJEMPLO 10

10 Se prepara una serie de tres soluciones fosfatantes como sigue:

La solución A se prepara mezclando 62,61 partes de tricloroetileno, 30,64 partes de metanol, 4,3 partes de agua, 2,02 partes de N,N-dimetilformamida, 0,39 partes de ácido ortofosfórico y 0,04 partes de dinitrotolueno.

15 La solución B se prepara mezclando 69,88 partes de cloroformo, 22,41 partes de etanol, 4,44 partes de N,N-dimetilformamida, 2,84 partes de agua, 0,38 partes de ácido fosfórico y 0,05 partes de dinitrotolueno.

20 La solución C se prepara mezclando 55,83 partes de clorobenceno, 35,94 partes de metanol, 4,75 partes de N,N-dimetilformamida, 3,03 partes de agua, 0,4 partes de ácido fosfórico y 0,05 partes de dinitrotolueno.

25 Las soluciones A, B y C se preparan en la forma descrita en el Ejemplo 9 y se recubren unos paneles con cada una de las soluciones, como se ha descrito en el Ejemplo 9

1 a excepción de que el panel se sumerge durante 2 minutos  
en cada una de las soluciones. Los paneles de cada una  
de las soluciones A, B y C se someten después al ensayo  
cualitativo de resistencia al agua descrito en el Ejem-  
5 plo 9. Se encuentra que todos los paneles ensayados pa-  
san este ensayo de resistencia al agua.

#### EJEMPLO 11

10 En la forma descrita en el Ejemplo 9 se prepara una  
solución fosfatante a partir de 494,3 partes de etil-butiril-  
cetona, 334,7 partes de metanol, 96,7 partes de agua,  
62,8 partes de N,N-dimetilformamida, 10,8 partes de ácido  
fosfórico y 0,06 partes de dinitrotolueno. Un panel de  
acero limpio y desengrasado se reviste con la solución fos-  
fatante resultante como se ha descrito en el Ejemplo 9, a  
15 excepción de que el tiempo de inmersión del panel es de  
2 minutos. Después el panel se somete al ensayo cualitati-  
vo de resistencia al agua descrito en el Ejemplo 9 y se en-  
cuentra que pasa dicho ensayo.

#### EJEMPLO 12

20 Se prepara una solución fosfatante en la forma des-  
crita en el Ejemplo 9 a partir de 39,5 partes de disulfu-  
ro de carbono, 24,6 partes de terc-butanol, 23,54 partes  
de 2-butoxietanol, 2,5 partes de metanol, 6,89 partes de  
agua, 2,38 partes de N,N-dimetilformamida, 0,56 partes de  
25 ácido fosfórico y 0,03 partes de dinitrotolueno. En la for-

1 ma descrita en el Ejemplo 1 se fosfata un panel de acero  
limpio y desengrasado sumergiéndolo en la solución duran  
te un periodo de 2 minutos.

5 Después el panel revestido se somete al ensayo -  
cualitativo de resistencia al agua del Ejemplo 9. Se encuen  
tra que el panel revestido pasa este ensayo para un revesti  
miento de una solución fosfatante que contiene varios líqui  
dos orgánicos solubilizantes.

10 Habiendo descrito la invención, se considera como  
una novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra pro  
piedad lo contenido en las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para la preparación de una com  
posición fosfatante orgánica con una fase líquida continua -  
y homogénea adecuada para la fosfatación de metales con un -  
revestimiento que es como mínimo esencialmente insoluble en  
agua, conteniendo dicha fase líquida agua en cantidades pe  
queñas, cuyo procedimiento consiste en:

20 (I) combinar un disolvente orgánico, un líquido so  
lubilizante y una proporción fosfatante de ácido fosfórico,  
donde

25 (A) el disolvente orgánico comunica homogeneidad a  
la fase líquida con un líquido solubilizante orgánico, al -  
mismo tiempo que es un no disolvente de la proporción fosfa  
tante de ácido fosfórico, no reaccionando, además, dicho -

1 disolvente orgánico con el ácido fosfórico; y

(B) el líquido solubilizante es capaz de solubili-  
zar el ácido fosfórico y la composición fosfatante orgánica  
al mismo tiempo que conserva la homogeneidad de la composi-  
5 ción en fase líquida, no reaccionando dicho líquido solubi-  
lizante con el ácido fosfórico,

(II) opcionalmente, combinar la composición resultan-  
te con un compuesto orgánico polar aprótico y/o una sustan-  
cia orgánica acelerante, donde dicho compuesto orgánico polar  
10 aprótico es soluble en la composición, al mismo tiempo que -  
mantiene la homogeneidad de la fase líquida de ella;

(III) elaborar la composición para que contenga agua  
en una cantidad superior a la citada proporción de ácido fos-  
fórico al mismo tiempo que sea suficiente para que dicha com-  
15 posición suministre un revestimiento fosfatado, esencialmen-  
te insoluble en agua, sobre un sustrato de metal ferroso en  
contacto fosfatante con él y que mantenga, al mismo tiempo, -  
la homogeneidad de la fase líquida; y

(IV) calentar la composición a una temperatura y -  
20 durante un tiempo suficiente para proporcionar homogeneidad  
a la misma."

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de la composición comprende: el disolvente orgánico con el -  
líquido solubilizante orgánico, el líquido solubilizante, la  
25 proporción fosfatante de ácido fosfórico y la proporción —

1 de agua definidos en dicha reivindicación.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde dicho líquido solubilizante está presente en proporciones pequeñas, calculadas sobre el peso de dicho disolvente orgánico y el agua está presente en proporciones pequeñas calculadas sobre el peso de dicho líquido solubilizante.

5  
10 4. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde dicho disolvente orgánico es un líquido a la temperatura y a la presión normales y tiene un punto de ebullición a la presión normal superior a unos 35°C.

15 5. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde dicho disolvente orgánico está seleccionado entre el grupo formado por disolventes hidrocarbonados que contienen solamente átomos de hidrógeno y carbono, disolventes hidrocarbonados halogenados que contienen átomos de cloro, fluor o cloro más fluor, compuestos nitrogenados de alto punto de ebullición, disulfuro de carbono, cetonas alifáticas con un peso molecular superior a 100 aproximadamente e inferior a 200 y mezclas líquidas inertes y homogéneas de todos los compuestos anteriores, cuando dichas mezclas pueden existir.

20  
25 6. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el líquido solubilizante está seleccionado entre el grupo formado por metanol, etanol, isopropanol, n-pentanol, 2-butxiolanol, n-propanol, n-butanol, alcohol alílico, sec-butanol, terc-butanol y sus mezclas.

1           7. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de la composición comprende: el disolvente orgánico con el -  
líquido solubilizante orgánico, el líquido solubilizante, la  
proporción fosfatante de ácido fosfórico, el compuesto orgá-  
5 nico polar aprótico y la proporción de agua definidos en di-  
cha reivindicación.

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, donde  
dicho líquido solubilizante se encuentra en pequeña propor-  
ción, calculada sobre el peso de dicho disolvente orgánico y  
10 dicho compuesto orgánico polar aprótico se encuentra en peque-  
ña proporción calculada sobre el peso de dicho líquido solubi-  
lizante.

9. Un procedimiento según la reivindicación 7, donde  
el compuesto orgánico aprótico está seleccionado entre el gru-  
15 po formado por N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, aceto-  
nitrilo, acetona, nitrometano, nitrobenceno, tetrametilensul-  
fona y sus mezclas líquidas inertes y homogéneas, cuando és-  
tas pueden existir.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde  
20 la composición comprende: el disolvente orgánico con el líqui-  
do solubilizante orgánico, el líquido solubilizante, la pro-  
porción fosfatante de ácido fosfórico, el compuesto orgánico  
polar aprótico, la sustancia orgánica acelerante y la propor-  
ción de agua definidos en dicha reivindicación.

25 11. Un procedimiento según la reivindicación 10, don-

1 de dicha sustancia acelerante es un compuesto orgánico nitro-  
genado.

5 12. Un procedimiento según la reivindicación 10, don-  
de dicha sustancia acelerante está seleccionada entre el gru-  
po formado por urea, piridina, tiourea, dimetilsulfóxido, di-  
metilisobutilenammina, compuestos aromáticos nitrados que con-  
tienen un grupo nitro, ácido etilendiaminotetraacético y mez-  
clas de los mismos, con la condición de que cuando el compues-  
to acelerante es dimetilsulfóxido, el compuesto orgánico polar  
10 aprótico citado está constituido por otra sustancia distinta -  
del dimetilsulfóxido.

15 13. Un procedimiento según la reivindicación 1, para -  
la preparación de una composición líquida con una fase líquida  
continua y homogénea, adecuada para la fosfatación de metales -  
con un revestimiento por lo menos esencialmente insoluble en -  
agua, cuya fase líquida contiene un hidrocarburo fluorado en -  
mezcla con agua en pequeña proporción, cuya composición compren-  
de un hidrocarburo fluorado, un líquido solubilizante capaz de  
solubilizar el ácido fosfórico en el hidrocarburo fluorado, una  
20 proporción fosfatante de ácido fosfórico y agua en proporción -  
superior a la proporción de ácido fosfórico, que al mismo tiem-  
po es suficiente para que dicha composición forme un revesti-  
miento de fosfato esencialmente insoluble en agua sobre un subs-  
trato de metal ferroso y que al mismo tiempo conserva la homoge-  
25 neidad de la fase líquida.

1           14. Un procedimiento según la reivindicación 13, don-  
de dicho líquido solubilizante se encuentra en pequeña propor-  
ción, calculada sobre el peso de dicho hidrocarburo fluorado -  
y el agua se encuentra en pequeña proporción, calculada sobre  
5 el peso de dicho líquido solubilizante.

15           15. Un procedimiento según la reivindicación 13, don-  
de dicho hidrocarburo fluorado está seleccionado entre el gru-  
po formado por 1,1,3-triclorotrifluoretano, triclorofluormeta-  
no y las mezclas azeotrópicas de los anteriores con otros hi-  
drocarburos halogenados.  
10

15           16. Un procedimiento según la reivindicación 1, para -  
la preparación de una composición líquida continua y homogénea,  
adecuada para la fosfatación de metales con un revestimiento -  
por lo menos esencialmente insoluble en agua y de uniformidad  
mejorada, conteniendo dicha fase líquida un hidrocarburo fluo-  
rado en mezcla con agua en pequeña proporción, cuya composición,  
comprende un hidrocarburo fluorado, un líquido solubilizante ca-  
paz de solubilizar el ácido fosfórico en el hidrocarburo fluo-  
rado, una proporción fosfatante de ácido fosfórico, un compues-  
to orgánico polar aprótico y agua en una proporción superior -  
20 a la proporción de ácido fosfórico, que al mismo tiempo es sufi-  
ciente para que dicha composición forme un revestimiento de fos-  
fato esencialmente insoluble en agua sobre un substrato de me-  
tal ferroso y que al mismo tiempo conserva la homogeneidad de la  
25 fase líquida.

1           17. Un procedimiento según la reivindicación 16, donde  
el compuesto orgánico aprótico está seleccionado entre el gru  
5 po formado por N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, aceto-  
nitriilo, acetona, nitrometano, nitrobenceno, tetrametilensul-  
fona y sus mezclas líquidas inertes y homogéneas, cuando estas  
pueden existir.

10           18. Un procedimiento según la reivindicación 17, donde  
dicho líquido solubilizante se encuentra en pequeña proporción,  
calculado sobre el peso de dicho hidrocarburo fluorado y el -  
compuesto orgánico polar aprótico se encuentra en pequeña pro-  
porción, calculada sobre el peso de dicho líquido solubilizan-  
te.

15           19. Un procedimiento según la reivindicación 1, para -  
la preparación de una composición líquida con una fase líquida  
continua y homogénea, adecuada para la fosfatación de metales  
con un revestimiento por lo menos esencialmente insoluble en -  
agua y de formación acelerada con mayor uniformidad, contenie  
do dicha fase líquida un hidrocarburo fluorado en mezcla con -  
20 agua en pequeña proporción, cuya composición comprende un hidro-  
carburo fluorado, un líquido solubilizante capaz de solubilizar  
el ácido fosfórico en el hidrocarburo fluorado, una proporción  
fosfatante de ácido fosfórico, un compuesto orgánico polar apró-  
tico, una sustancia orgánica acelerante y agua en proporción -  
25 superior a la proporción de ácido fosfórico, que al mismo tiempo  
es suficiente para que dicha composición forme un revestimiento

1 de fosfato esencialmente insoluble en agua sobre un substrato  
de metal ferroso y que al mismo tiempo conserva la homogenei-  
dad de la fase líquida.

5 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, don-  
de dicha sustancia acelerante está seleccionada entre el grupo  
formado por urea, piridina, tiourea, dimetilsulfóxido, dimeti-  
lisobutilenammina, compuestos aromáticos nitrados que contienen  
un grupo nitro, ácido etilendiaminotetraacético y mezclas de -  
los mismos, con la condición de que cuando el compuesto acele-  
10 rante es dimetilsulfóxido, el citado compuesto orgánico polar  
aprótico está constituido por una sustancia distinta del dime-  
tilsulfóxido.

15 21. Un procedimiento según la reivindicación 20, don-  
de la composición está caracterizada por contener un hidrocar-  
buro fluorado, un alcohol de menos de 6 átomos de carbono, -  
N,N-dimetilformamida, ácido fosfórico, dinitrotolueno y agua.

20 22. Un procedimiento según la reivindicación 1, para  
la preparación de una composición líquida que contiene 1,1,1-  
tricloroetano y agua, con una fase líquida continua y homogé-  
nea, adecuada para la fosfatación de metales con un revesti-  
miento por lo menos esencialmente insoluble en agua, conteniendo  
dicha fase líquida agua en pequeña proporción, cuya compo-  
sición comprende 1,1,1-tricloroetano, un líquido solubilizan-  
te capaz de solubilizar el ácido fosfórico en el 1,1,1-triclo-  
25 roetano, una proporción fosfatante de ácido fosfórico y agua

1 en una proporción superior a la proporción de ácido fosfórico,  
que al mismo tiempo es suficiente para que dicha composición  
forme un revestimiento de fosfato esencialmente insoluble  
5 en agua sobre un substrato de metal ferroso y que al mismo  
tiempo conserva la homogeneidad de la fase líquida.

23. Un procedimiento según la reivindicación 22, donde  
de dicho líquido solubilizante se encuentra en pequeña proporción,  
calculada sobre el peso del 1,1,1-tricloroetano y el agua  
se encuentra en pequeña proporción, calculada sobre el  
10 peso de dicho líquido solubilizante.

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, donde  
de la composición está caracterizada por contener 1,1,1-tricloroetano,  
ácido fosfórico, agua y un líquido solubilizante seleccionado  
entre el grupo formado por metanol, etanol, isopropanol,  
15 n-pentanol, 2-butoxietanol, n-propanol, n-butanol, alcohol  
alílico, sec-butanol, terc-butanol y sus mezclas.

25. Un procedimiento según la reivindicación 1, para  
la preparación de una composición líquida que contiene 1,1,1-  
tricloroetano y agua, con una fase líquida continua y homogénea,  
20 adecuada para la fosfatación de metales con un revestimiento  
por lo menos esencialmente insoluble en agua y uniformidad  
aumentada, conteniendo dicha fase líquida agua en pequeña proporción,  
cuya composición comprende 1,1,1-tricloroetano, un líquido  
solubilizante capaz de solubilizar el ácido fosfórico en el  
25 1,1,1-tricloroetano, una proporción fosfatante de ácido fosfó-

1 rico, un compuesto orgánico polar aprótico y agua en propor-  
ción superior a la proporción de ácido fosfórico, que al mis-  
mo tiempo es suficiente para que dicha composición forme un -  
revestimiento de fosfato esencialmente insoluble en agua so-  
5 bre un substrato de metal ferroso y que al mismo tiempo conser-  
va la homogeneidad de la fase líquida.

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, don-  
de el compuesto orgánico aprótico está seleccionado entre el -  
grupo formado por N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, ace-  
10 tonitrilo, acetona, nitrometano, nitrobenzeno, tetrametilensul-  
fona y sus mezclas líquidas inertes y homogéneas, cuando éstas  
existen.

27. Un procedimiento según la reivindicación 26, don-  
de dicho líquido solubilizante está presente en pequeña propor-  
15 ción, calculada sobre el peso del 1,1,1-tricloroetano y el com-  
puesto orgánico polar aprótico se encuentra en pequeña propor-  
ción, calculada sobre el peso de dicho líquido solubilizante.

28. Un procedimiento según la reivindicación 1, para  
la preparación de una composición líquida que contiene 1,1,1-  
20 tricloroetano y agua, con una fase líquida continua y homogé-  
nea adecuada para fosfatar metales con un revestimiento por -  
lo menos esencialmente insoluble en agua y de formación acele-  
rada con mayor uniformidad, conteniendo dicha fase líquida -  
agua en pequeña proporción, cuya composición comprende 1,1,1-  
25 tricloroetano, un líquido solubilizante capaz de solubilizar -

1 el ácido fosfórico en 1,1,1-tricloroetano, una proporción  
fosfatante de ácido fosfórico, un compuesto orgánico polar  
aprótico, una sustancia orgánica acelerante y agua en pro-  
porción superior a la proporción de ácido fosfórico, que al  
5 mismo tiempo es suficiente para que dicha composición forme  
un revestimiento de fosfato esencialmente insoluble en agua  
sobre un substrato de metal ferroso y que al mismo tiempo -  
conserva la homogeneidad de la fase líquida.

10 29. Un procedimiento según la reivindicación 28, -  
donde dicha sustancia acelerante está seleccionada entre el  
grupo formado por urea, piridina, tiourea, dimetilsulfóxido,  
dimetilisobutilenammina, compuestos aromáticos nitrados que -  
contienen un grupo nitro, ácido etilendiaminotetraacético y  
mezclas de los mismos, con la condición de que cuando el com-  
15 puesto acelerante es dimetilsulfóxido, el compuesto orgánico  
polar aprótico está constituido por una sustancia distinta -  
del dimetilsulfóxido.

20 30. Un procedimiento según la reivindicación 28, -  
donde la composición está caracterizada por contener 1,1,1-  
tricloroetano, un alcohol con menos de 6 átomos de carbono, -  
N,N-dimetilformamida, ácido fosfórico, dinitrotolueno y agua.

25 31. Se reivindica por último como objeto sobre el -  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION FOS-  
FATANTE ORGANICA.

1

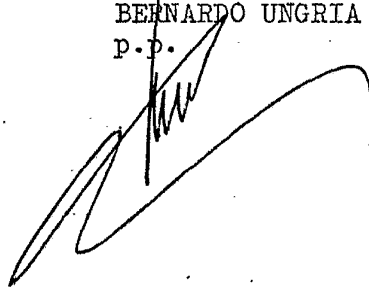
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -  
presente memoria descriptiva que consta de sesenta y una pági-  
nas mecanografiadas.

5

Madrid, 17 Marzo 1.976

BERNARDO UNGRIA

p.p.



10

15

20

25



112