



ESPAÑA

⑩ ES	⑪	NUMERO	⑫ A1
		447.267	
⑬	⑭	FECHA DE PRESENTACION	
		23.4.76.	

PATENTE DE INVENCION

⑯ PRIORIDADES:		
⑰ NUMERO	⑱ FECHA	⑳ PAIS
16799/75	23 de abril de 1975	INGLATERRA
3288/76	28 de enero de 1976	INGLATERRA
⑴ FECHA DE PUBLICIDAD	⑵ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑶ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23F	
⑷ TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE FOSFATACION DE SUPERFICIES METALICAS		
⑸ SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbank, Londres, SW1p 4QG., Inglaterra.		
⑹ INVENTOR (ES)		
MICHAEL BROCK, BRIAN ALFRED COOKE.		
⑺ TITULAR (ES)		
⑻ REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

Esta invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de una capa de fosfato de zinc a una superficie metálica.

5 Comúnmente se aplican capas de fosfato a superficies metálicas, por ejemplo superficies que contienen hierro, zinc o aluminio, mediante la reacción de la superficie metálica con una solución que contiene un fosfato metálico ácido. También pueden estar presentes oxidantes u otros aditivos apropiados que aceleran esta reacción como componentes de una
10 solución fosfatizante de trabajo. A medida que se va produciendo la reacción galvanoplástica algunos de los componentes de la solución de trabajo se van agotando y el ritmo de agotamiento de dichos componentes puede ser distinto en cada caso. Algunos componentes, por ejemplo los que actúan como catalizadores, pueden agotarse debido a pérdidas por escurriduras de las piezas únicamente, o debido a fugas, mientras que los componentes que reaccionan a la superficie metálica se agotarán en una cantidad que en general corresponderá a la superficie de metal tratada.

15 A fin de mantener o de lograr una concentración óptima de los componentes esenciales necesaria en una solución de trabajo para obtener un recubrimiento de fosfato satisfactorio es necesario agregar a la solución uno o más concentrados de reposición para reponer la cantidad agotada de cada
20 componente. La composición química y el ritmo de adición del concentrado o los concentrados de reposición debe tener en cuenta varios factores, tales como: (a) la pérdida de componentes por fugas, escurriduras o evaporación en la planta de galvanoplastia, (b) el ritmo de consumo de los ingredientes
25 individuales por la reacción de recubrimiento y (c) la concen
30

tracción óptima de componentes deseables para el funcionamiento satisfactorio del proceso, teniendo en cuenta el efecto de otras variables, tales como la temperatura imperante.

Otro factor que debe tenerse en cuenta en el caso de soluciones que contienen fosfato de zinc es que, a fin de asegurarse de que tenga una estabilidad satisfactoria al ser almacenado, generalmente el concentrado de reposición que contiene fosfato de zinc debe contener una proporción más elevada de ácido libre respecto del ácido total que la que puede tolerarse en la solución de trabajo para el funcionamiento satisfactorio del proceso. (El contenido de ácido libre y ácido total de una composición o un concentrado se determinan por titulación de una muestra apropiada contra un álcali usando los indicadores metil naranja y fenolftaleína, respectivamente). Por lo tanto, es necesario compensar en la reposición total de la solución de trabajo el agregado de una cantidad excesiva de ácido con el fosfato de zinc, y es práctica establecida agregar a la solución de trabajo una cantidad apropiada de un material alcalino para mantener el nivel de acidez deseado en el proceso.

El efecto de hacer agregados de reposición como los mencionados precedentemente, así como el efecto de la generación de subproductos en la reacción, suele ser que la composición total de la solución fosfatizante en condiciones estables de trabajo es significativamente distinta de la composición total de la solución al comienzo del proceso, es decir, tal como se preparó inicialmente y antes de efectuarse el recubrimiento.

Se ha reconocido anteriormente que, para una operación satisfactoria, es esencial alguna forma de control con-

5 tinuo de la concentración de los componentes importantes de la solución de trabajo. En algunos casos en que la solución de trabajo no comprende fosfato de zinc se ha practicado el control automático; pero con soluciones que contienen fosfato de zinc se han presentado problemas vinculados al control de la acidez y al funcionamiento general del proceso que han determinado la necesidad de usar procedimientos de control manual.

10 Los procedimientos de control automático o semiautomático que se han propuesto para los procesos de fosfatización incluyen un paso (a) tal como la medición de la conductividad electrolítica, la medición del potencial químico de uno o más iones en solución, o la medición directa por titulación (manual o automática) de la concentración de determinados iones específicos; y otro paso (b) que consiste en el agregado posterior de una reposición adecuada en respuesta a cualquiera de estas mediciones, a fin de mantener una composición óptima de la solución de trabajo. La medición de la conductividad puede lograrse mediante un equipo sencillo y sería atrayente como medio de controlar la reposición de soluciones de trabajo que comprenden fosfato de zinc si no fuese por el hecho de que los cambios en la composición debidos al agregado necesario de un álcali producen variaciones en la conductividad que no se relacionan directamente con el uso de los ingredientes esenciales. Por lo tanto, habría por lo menos un período inicial, al comienzo del proceso, en que la composición de la solución de trabajo no podría ser controlada por la medición de la conductividad y el recubrimiento aplicado a una superficie metálica no sería satisfactorio, o en que la economía del proceso sería afectada en forma adver-

15

20

25

30

sa.

Sin embargo, se ha comprobado que la medición de la conductividad de las soluciones ácidas de fosfato de zinc puede usarse con ventaja en ciertas condiciones específicas.

5 Por lo tanto, en un método de aplicación de una capa de fosfato de zinc a una superficie metálica continua o a una serie de superficies metálicas del tipo en que:

1) la superficie metálica es tratada con una solución fosfatizante ácida que contiene iones metálicos de zinc, fosfato y metal alcalino,

10 2) la solución ácida se repone a medida que se desarrolla el proceso de galvanoplastia mediante agregados adecuados de un material (a) que comprende iones de zinc y de fosfato y de otro material (b) que comprende iones metálicos alcalinos, teniendo (b) una reacción alcalina con respecto a (a), y

15 3) la composición de la solución ácida cuando está en régimen permanente es la óptima deseable y puede mantenerse sustancialmente constante a medida que se desarrolla el proceso mediante adiciones de los materiales (a) y (b), con una relación determinada en el ritmo de adición,

20 la composición de la solución ácida fosfatizante se llevará a la composición óptima deseada característica del régimen permanente pasando una superficie metálica continua o una serie de superficies metálicas a través de la solución ácida fosfatizante y luego adicionando a la solución ácida fosfatizante los materiales (a) y (b) a fin de mantener constante su conductividad electrolítica a una temperatura dada; guardando una relación determinada el ritmo de adición de (a) y

25

30 (b) efectuada en respuesta a cualquier cambio en la conducti

vidad, tal como se define en el inciso 3).

5 Por lo tanto, proveemos un procedimiento mejorado y uniforme de controlar la composición de una solución ácida de fosfato de zinc usada en un proceso continuo de fosfatización. Asimismo, proveemos un proceso continuo para recubrir superficies metálicas que puede ser mantenido automáticamente desde el comienzo para obtener recubrimientos de una calidad uniforme dado el conocimiento de la concentración óptima de los ingredientes esenciales cuando la solución de trabajo se
10 halla en el régimen permanente.

Se entiende por "régimen permanente" de una solución fosfatizante en un proceso determinado que la composición de la solución no varía sistemáticamente según el tiempo de funcionamiento, estableciéndose el criterio de variación sistemática sobre períodos de varias horas. Los expertos en
15 la materia reconocerán la existencia de un "régimen permanente" de una solución galvanoplástica en determinado tipo de proceso fosfatizante continuo, dado que éste existe cuando se está aplicando un recubrimiento de una calidad uniforme deseada a superficies metálicas (o a una superficie metálica continua) que pasan a través de la solución galvanoplástica y cuando el agregado de ingredientes de reposición está equilibrado con la pérdida de ingredientes de la solución galvanoplástica; es decir, a medida que los ingredientes son consumidos por las reacciones químicas que se producen, por fugas y
20 por arrastre en la superficie recubierta, etc., de manera tal que la concentración de los ingredientes esenciales permanece sustancialmente constante.

Esta invención es aplicable a un proceso fosfatizante en que la solución fosfatizante ha alcanzado un régimen
30

permanente en el que se puede mantener dicho régimen permanente mediante el agregado de ingredientes esenciales de reposición en una relación determinada del ritmo de adición. Es bien conocido en el medio, el mantenimiento de una solución fosfatizante a un régimen permanente en esta forma en que la solución es vigilada mediante el análisis de determinados ingredientes y posteriormente se agregan ingredientes de reposición en una relación determinada. Nuestro descubrimiento consiste en que la conductividad de la solución fosfatizante puede emplearse para detectar la necesidad de hacer un agregado de reposición, a condición de que la solución se halle desde el comienzo en régimen permanente.

La composición de la solución ácida fosfatizante en régimen permanente puede determinarse fácilmente mediante el análisis de soluciones fosfatizantes que contienen los ingredientes deseados en el proceso que habrá de emplearse y que han sido ajustados por los procedimientos convencionales para recubrir superficies metálicas en forma satisfactoria y uniforme. Es probable que al usar estos procedimientos convencionales, por lo menos al comienzo, haya habido poca uniformidad en el recubrimiento o desperdicio, lo cual puede eliminarse mediante el uso del presente proceso.

La composición de la solución ácida fosfatizante en régimen permanente también puede determinarse, por lo menos parcialmente, por medios teóricos teniendo en cuenta las diversas reacciones químicas que se producen, los agregados de reposición, y las pérdidas totales que incluyen tanto las pérdidas de líquido debidas al arrastre en la superficie metálica recubierta como a las pérdidas debidas a sedimentos precipitados en la solución, u otros factores.

Si bien nos referimos a un proceso en el que se efectúa la reposición mediante el agregado de (a) y (b) en una determinada relación del ritmo de adición, debe entenderse que, en ciertas circunstancias, a medida que se desarrolla el proceso de galvanoplastia puede ser deseable variar esta relación determinada.

Aun cuando en su forma más sencilla el proceso fosfatizante al que se refiere nuestra invención comprende la reposición de la solución fosfatizante con los materiales (a) y (b) definidos precedentemente, se prevé la posibilidad de agregar otros materiales adicionales a (a) y (b), por ejemplo (c), (d), etc., en caso necesario. En tal caso todos estos agregados se harán en una relación determinada del ritmo de adición para mantener el régimen permanente. Si bien estos materiales (a), (b), (c), etc., generalmente se agregan a la solución fosfatizante individualmente, puede ser conveniente combinar uno o más de los materiales antes de agregarlos.

Los materiales (a) y (b) y cualquier otro material con el que se reponga la solución fosfatizante, en conjunto, comprenden todos los ingredientes necesarios para mantener la solución en régimen permanente mientras se desenvuelve el proceso. Los ingredientes mínimos comprenden iones de zinc, fosfato y metal alcalino; pero, en general, la mayoría de los procesos fosfatizantes requerirán la reposición de otros ingredientes, por ejemplo, un oxidante despolarizador. Estos otros ingredientes pueden ser incluidos en los materiales (a) o (b) o en nuevos materiales de reposición según, por ejemplo, su reactividad relativa y su solubilidad en soluciones concentradas.

En un proceso preferido de acuerdo con la invención la solución ácida fosfatante comprende, como ingredientes esenciales, iones de zinc, fosfato, clorato y, opcionalmente, nitrato y, en tal caso, por ejemplo, el material (a) comprende iones de zinc, fosfato, nitrato y clorato y el material (b) comprende iones de sodio. Sin embargo, pueden usarse otros oxidantes despolarizadores, por ejemplo, perclorato de nitrito, persulfato, perborato y peróxido de hidrógeno. Otro ión de metal alcalino apropiado para ser usado en el material (b) es el ión de potasio.

El proceso puede aplicarse a metal ferroso o no ferroso.

De preferencia, el proceso de la presente invención se aplica a superficies metálicas ferrosas. Sin embargo, en un proceso convencional de fosfatización en que los ingredientes esenciales preferidos comprenden iones de zinc, clorato de fosfato y, opcionalmente, iones de nitrato en la solución de trabajo hay una acumulación de hierro en forma de iones ferrosos que se liberan en la reacción del proceso pero que sólo se oxidan formando iones férricos mediante iones de clorato o de clorato/nitrato. En el medio se reconoce que esta acumulación de iones ferrosos tiene dos desventajas: (1) puede afectar la calidad del recubrimiento en forma perjudicial, y (2) durante cualquier interrupción de las operaciones continuas, por ejemplo debido a un paro inadvertido o durante la noche, la lenta oxidación del ión ferroso y la precipitación del ión férrico así formado como fosfato férrico produce una elevación no compensada en la acidez de la solución de trabajo con el resultante perjuicio para su acción de recubrimiento cuando se reanuda el funcionamiento.

Se ha propuesto anteriormente aliviar las desventajas arriba citadas, por ejemplo, elevando la temperatura de la solución de trabajo o agregando un catalizador para acelerar la velocidad a que se oxida el ión ferroso mediante la combinación de iones de clorato y nitrato. Es costoso producir y mantener un aumento de temperatura de la solución de trabajo y puede tener un efecto perjudicial sobre las características galvanoplásticas de la solución de trabajo y sobre su comportamiento en general, especialmente en un proceso de pulverización. Se pueden aliviar los problemas mencionados más arriba usando medios catalizadores para acelerar el ritmo de oxidación de los iones ferrosos, pero de ningún modo pueden eliminarse.

Se ha comprobado que se obtienen resultados mucho mejores, por ejemplo, en lo que respecta a la uniformidad de las características galvanoplásticas, empleando un oxidante secundario de acción rápida para el ión ferroso, eligiéndose la proporción de dicho oxidante de manera que se obtenga la oxidación de los iones ferrosos pero que el oxidante en sí no se acumule en una medida tal que pueda desempeñar un papel sustancial como despolarizador en el proceso principal de formación del recubrimiento; es decir, que no se permite que su concentración como despolarizador alcance niveles en que la solución de trabajo, por ejemplo, de 1 milimol/litro y más, en que se sabe por experiencia en el medio que tales oxidantes de acción rápida pueden funcionar como oxidantes primarios.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, en que una superficie de metal ferroso es tratada con una solución ácida que comprende iones de zinc, fosfato y clorato y,

opcionalmente, iones de nitrato, e iones de metal alcalino, se agrega a la solución, a medida que se desarrolla el proceso de galvanoplastia, una proporción de un oxidante secundario de acción rápida para iones ferrosos (tal como se define en la presente) suficiente para mantener la concentración de iones ferrosos a menos de 112 partes por millón (ppm) de la solución, conteniendo la solución de trabajo en régimen permanente una proporción de dicho oxidante secundario de entre 0 y 0,6 milimoles por litro de la solución.

De preferencia, la concentración de iones ferrosos se mantiene a menos de 56 ppm en la solución.

De preferencia, la solución ácida fosfatizante contiene entre 0,5 y 5,0 g/l de zinc como Zn, entre 3 y 50 g/l de fosfato como PO_4 , entre 0,5 y 5,0 g/l de clorato como ClO_3 , y entre 0 y 15 g/l de nitrato como NO_3 . Preferentemente, el contenido total de ácido de la solución no será superior a 30 puntos y la relación entre el ácido libre y el ácido total será entre 0,02 y 0,1 (Puntaje = mls de hidróxido de sodio $N/10$ requerido para titular una muestra de 10 ml de la solución usando fenolftaleína como indicador para el ácido total y metil naranja para el ácido libre). Preferentemente, la temperatura de la solución no excederá de $65^{\circ}C$.

Per la expresión "oxidante secundario" se entiende un oxidante cuya función en el proceso es únicamente oxidar los iones ferrosos sin participar significativamente en el proceso primario de formación del recubrimiento. Cualquier oxidante de acción rápida cumplirá la función de oxidante secundario en la presente invención. Por oxidante de acción rápida se entiende un oxidante que, al ser agregado a una solución ácida de fosfato de zinc que contiene iones ferrosos, den

tro del término de 10 minutos a la temperatura normal de funcionamiento de la solución reducirá la concentración de iones ferrosos por lo menos en la mitad de la medida teóricamente posible.

5 Entre los oxidantes secundarios apropiados de acción rápida se incluyen los nitritos metálicos alcalinos o nitrito de amonio, peróxido de hidrógeno, compuestos que contienen peróxido de hidrógeno combinado que liberan peróxido de hidrógeno en condiciones ácidas, hipoclorito de sodio, sales de peroxidiácido tales como perfosfatos y perboratos. El nitrito de sodio y el peróxido de hidrógeno son oxidantes especialmente apropiados.

10

 Debido a que la acción rápida del oxidante necesaria para este aspecto de la presente invención sólo suministra parte de las necesidades totales de oxidante del proceso; es decir, para oxidar los iones ferrosos en oposición a la acción despolarizadora de los iones de clorato y, opcionalmente, de nitrato en el proceso principal de galvanoplastia, la cantidad de, por ejemplo, nitrito de sodio que se necesita do

15 sificar es inferior a la que requieren los procesos típicos anteriores en que, por ejemplo, el nitrito de sodio es el úni

20 co material oxidante de reposición aparte del material de reposición que contiene fosfato de zinc. Cuando el ión de nitrito es eficaz como oxidante despolarizador, habrá por lo

25 menos 2 milimoles de nitrito/litro de la solución. Sin embargo, se requiere una cantidad considerable de un álcali, por ejemplo, hidróxido de sodio, para neutralizar el exceso de acidez libre en el material de reposición que contiene fosfato. El álcali necesario y el oxidante de acción rápida

30 podrán o no combinarse en un mismo material de reposición, de

pendiendo de su compatibilidad. Si son incompatibles, habrá que reponer en la solución dos materiales distintos además de los materiales de reposición que contienen fosfato de zinc; pero si son compatibles sólo se necesitará un material de reposición. En cualquier caso, es necesario que los dos o más materiales de reposición se entreguen en el baño en una relación fija del ritmo de alimentación, por ejemplo, por volumen, y la alimentación puede efectuarse, por ejemplo, mediante bombas múltiples desde un pozo común o bombas actuadas por un suministro de corriente común. Esta disposición representa un avance respecto de los procesos típicos anteriores en que la alimentación se efectúa desde dos o más fuentes a velocidades que deben ser independientemente ajustadas.

El actual proceso es aplicable al recubrimiento con fosfato de zinc por pulverización o por inmersión. El proceso es especialmente útil para su aplicación por pulverización.

Ejemplo 1

Este ejemplo describe el recubrimiento de paneles de acero con fosfato de zinc de acuerdo con el método de la presente invención, usando una solución fosfatizante que consta de iones de zinc, fosfato, clorato, nitrato y sodio. La composición óptima de la solución en régimen permanente fue determinada por análisis de baños fosfatizantes anteriores de este tipo que se sabía se hallaban en régimen permanente y que producían recubrimientos satisfactorios en dicho régimen permanente.

Los materiales de reposición (a) y (b) de acuerdo a la presente invención fueron los siguientes:

(a) Zinc/Fosfato/Nitrato/Clorato

30

Oxido de zinc

122 partes

Acido nítrico 59 %	102 partes
Acido fosfórico 81 %	338 partes
Clorato de sodio	79 partes

disueltos en agua para dar un peso total de 1.000 partes.

5 (b) Sodio/Oxidante ("Reforzador")

Hidróxido de sodio	84 partes
Nitrito de sodio	25 partes

disueltos en agua para dar un peso total de 1.000 partes.

10 Se preparó una solución ácida fosfatizante mezclando 102 partes de la solución de material de reposición (a) con 50 partes de una mezcla inicial de sólidos pulverizados (compuesta de 145 partes de bifosfato de sodio, 67 partes de clorato de sodio, 213 partes de nitrato de sodio y 76 partes de cloruro de sodio), disolviéndose la mezcla en más

15 agua hasta obtener un peso total de 5.000 partes. Esta solución inicial (que también contenía una pequeña proporción de carbono de sodio) tenía un puntaje total de ácido de 10,5 y un puntaje de ácido libre de 0,5 (Puntaje = mls de hidróxido de sodio $N/10$ necesario para titular una muestra de 10 ml de

20 la solución usando metil naranja como indicador para el ácido libre y fenolftaleína para el ácido total). La conductividad de la solución fué de $2,32 \times 10^{-2}$ ohmios $^{-1}$ cm $^{-1}$ a 50°C.

25 Se trataron paneles de acero dulce laminado que medían 30,5 cm x 22,9 cm x 0,9 mm de espesor aplicándoseles por pulverización la solución precedente a una temperatura de 50°C, a razón de 4 paneles/hora. Por lo tanto, la tasa de tratamiento del metal fué de 0,112 m 2 /litro de baño/hora y a esta tasa de tratamiento después de 12 horas de funcionamiento total se había renovado completamente el contenido de zinc

30 del baño.

Se continuó el baño durante un tiempo total de 24 horas pero en cuatro períodos separados de 6 horas cada uno.

5 La reposición de la solución fosfatizante se efectuó mediante agregados simultáneos de las antedichas soluciones (a) y (b) en una relación constante del ritmo de alimentación, agregándose 0,43 g de (b) por cada 1 g de (a), en respuesta a cambios en la conductividad eléctrica de la solución fosfatizante. Se midió la conductividad eléctrica por medios convencionales, habiéndose provisto medios para impedir la
10 aislación del sensor de conductividad por los materiales precipitados. Se rechazaron a intervalos de medio hora porciones del baño de 50 partes por volumen y se restableció el volumen original a fin de simular el arrastre en una planta en operación. No se hicieron otros agregados al baño que los mencionados. En ningún momento la concentración de iones ferrosos en la solución fosfatizante excedió las 56 ppm y la
15 concentración de iones de nitrito no excedió los 0,3 milimoles/litro.

En todo el experimento se mantuvo un alto nivel de recubrimiento; el peso del recubrimiento fué de aproximadamente 1,9 g/m². El puntaje final de ácido libre fué de 0,5 y el puntaje final de ácido total de 10,4, y la conductividad 2,23 x 10⁻² ohmios⁻¹ cm⁻¹. El análisis del baño permaneció sustancialmente como al comienzo del experimento, que fué el siguiente:
25

2 g/l de zinc como Zn; 7,7 g/l de fosfato como PO₄; 2,3 g/l de clorato como ClO₃; 4,3 g/l de nitrato como NO₃; 3,2 g/l de sodio como Na; y 0,93 g/l de cloruro como Cl. Posteriormente los paneles fosfatizados fueron pintados satisfactoriamente por electrodeposición o por pulverización y los pa
30

neles terminados eran uniformes en apariencia y en resistencia a la corrosión.

Ejemplo 2

Este ejemplo describe el recubrimiento de artículos de acero en escala industrial mediante la aplicación de pulverización de una solución de trabajo compuesta de iones de zinc, fosfato, clorato, nitrato y sodio.

Un tanque de fosfatización de 5,400 litros de capacidad fué cargado con una solución fosfatizante inicial preparada mezclando 102 partes de un concentrado de reposición (a) compuesto de los siguientes ingredientes:

Oxido de zinc	122 partes
Acido nítrico 59 %	102 partes
Acido fosfórico 81 %	338 partes
Clorato de sodio	79 partes

Estos ingredientes se disolvieron en agua para dar un peso total de 1.000 partes, y 50 partes de una mezcla inicial de sólidos pulverizados compuesta de:

Bifosfato de sodio	145 partes
Clorato de sodio	67 partes
Nitrato de sodio	213 partes
Cloruro de sodio	76 partes

Se disolvió la mezcla en agua para obtener un peso total de 5.000 partes. La solución inicial tenía un puntaje de ácido total de 10,5 y un puntaje de ácido libre de 0,5.

Se pulverizaron artículos de acero con la solución preparada como se describe precedentemente a una temperatura de 110 a 115°F para dar un peso del recubrimiento del acero de 1,3 g/m². El concentrado (a) de reposición arriba descrito y un concentrado "reforzador" (a) arriba descrito y un con

centrado "reforzador" (b) compuesto de:

Hidróxido de sodio	44 partes
Nitrito de sodio	44 partes

5 (se disolvieron estos ingredientes en agua para obtener un peso total de 1.000 partes), se alimentaron concurrentemente de manera que se agregaron a la solución de trabajo en volúmenes iguales. Se comenzaron los agregados mediante un controlador automático a fin de mantener la conductividad constante de la solución. Se mantuvo sustancialmente constante el análisis químico de la solución, como sigue: Zinc como Zn, 10 2,00 g/l; fosfato como PO_4 , 7,05 g/l; clorato como ClO_3 , 2,10 g/l; y nitrato como NO_3 , 3,95 g/l. La concentración de iones de nitrito en la solución en estas condiciones fué sustancialmente cero y la de iones ferrosos fué inferior a 20 ppm.

15 Se continuó el proceso durante 12 horas diarias durante 20 días laborables, habiéndose recubierto un total de $1,5 \times 10^5$ metros cuadrados de acero. Se comprobó por medio de un microscopio electrónico para exámenes minuciosos que el recubrimiento de fosfato depositado cubría completamente la superficie de acero y era de grano fino. Una capa de pintura 20 aplicada posteriormente por electrodeposición dió resultados excelentes al ser sometida a pruebas aceleradas de resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento de fosfatación de superficies me

télicas, en particular de aplicación de un revestimiento de fosfato de zinc a una superficie metálica continua o a una serie de superficies metálicas, del tipo en donde:

5 (1) una superficie metálica se trata con una solución acídica de fosfatación que comprende zinc, fosfato e iones de metal alcalino; (2) la solución acídica se rellena, a medida que
procede el revestimiento, por adiciones adecuadas de un material (a) que comprende iones zinc y fosfato y de otro material (b) que tiene reacción alcalina con respecto a (a); y
10 (3) la composición de la solución acídica, cuando se encuentra en estado constante, está en un óptimo deseado que puede mantenerse sustancialmente constante, a medida que procede el revestimiento, por adiciones de materiales (a), y (b), en una
15 proporción definida de velocidades de adición; caracterizado porque la composición de la solución acídica de fosfatación se pone primero en forma de la composición que es característica del estado constante en el óptimo deseado, se pasa a través de la solución acídica de fosfatación una superficie metálica continua o una serie de superficies metálicas y, a continuación, se efectúan adiciones, a la solución acídica de
20 revestimiento, de materiales (a) y (b), al objeto de mantener constante su conductividad electrolítica a una temperatura dada, encontrándose las velocidades de adición de (a) y (b) efectuadas en respuesta a cualquier cambio de conductividad, en la proporción definida en (3).

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición óptima deseada de la solución acídica de fosfatación cuando se encuentra en estado constante, se determina por análisis de una solución acídica de fosfatación de trabajo que proporciona un revestimiento deseado

109

de fosfato por un método convencional.

5 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición óptima deseada de la solución acídica de fosfatación cuando se encuentra en estado de operación, se determina mediante una consideración teórica de factores relevantes.

10 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acídica se rellena, a medida que procede el revestimiento, por materiales adicional a los materiales (a) y (b).


5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución acídica de fosfatación comprende también un oxidante despolarizante.

15 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la solución acídica de fosfatación comprende iones zinc, fosfato, metal alcalino, clorato y opcionalmente nitrato.

20 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la superficie metálica comprende un metal ferroso.

25 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la superficie metálica comprende metal ferroso y la solución acídica de fosfatación comprende iones zinc, fosfato, metal alcalino, clorato y opcionalmente nitrato.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se añade a la solución acídica de fosfatación, a medida que procede el revestimiento, una proporción de un oxidante secundario, de actuación rápida, para el ión ferroso, que sea suficiente para mantener la concentración de



ión ferroso en menos de 12 partes por millón de partes de la solución, estando presente en la solución, cuando se encuentra en estado de operación, una proporción de dicho oxidante secundario de 0 a 0,6 milimoles por litro de la solución.

5

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la concentración de ión ferroso se mantiene en menos de 56 partes por millón de partes de la solución.

10

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10, caracterizado porque el oxidante secundario es un nitrito de metal alcalino o peróxido de hidrógeno.

15

12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque el material de relleno (a) comprende iones zinc, fosfato, clorato y opcionalmente nitrato, y el material de relleno (b) comprende iones de metal alcalino y nitrito.

20

13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la solución acídica de fosfatación comprende 0,5-5,0 g/l de zinc como Zn; 3-50 g/l de fosfato como PO_4 ; 0,5-5 g/l de clorato como ClO_3 y 0-15 g/l de nitrato como NO_3 .

25

14ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la solución acídica de fosfatación tiene un contenido total en ácido no superior a 30 puntos y una relación de ácido libre a ácido total del orden de 0,02 a 0,1.

15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la superficie metálica se trata por aplicación con pulverización de la solución acídica de fosfatación.

30



16ª.- Procedimiento de fosfatación de superficies metálicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 21 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid - 7 SET. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y (SUE)

D. P. Firmador L. Geste Fecunditas