

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 JUL. 1978

(11) ES	(12) NUMERO	(13) A I
(21)	466040	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	16-1-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
241.973	17-12-75	Canadá
251.145	27-4-76	Canadá

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23F	Nº 454.257

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR EL CONTENIDO DE ZINC Y FOSFATO DE UNA SOLUCION PROTECTORA"

(71) SOLICITANTE (S)

INTERNATIONAL LEAD ZINC RESEARCH ORGANIZATION, INC.
File F-22691-Spain-
Div. III

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

292 Madison Avenue, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América

(72) INVENTOR (ES)

Paule Siriex de Dreulle, Michel Longuepee y Dominique Dhaussy

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.944)

1 Con frecuencia se observa corrosión en sistemas o
dispositivos de distribución de agua caliente y fría construidos con —
acero galvanizado. Esta corrosión, que es especialmente frecuente en —
los primeros meses de servicio, es indeseable siempre que ocurre; es —
5 particularmente indeseable cuando el acero galvanizado forma parte de —
las instalaciones de cañerías de los edificios.

La presencia y el grado de corrosión están estre-
chamente relacionados con ciertos factores, que incluyen la temperatura
del agua, el grado de dureza del agua y la presencia de trazas o indi-
10 cios de cobre en el agua. Existe una aceleración considerable de la co-
rrosión por agua caliente entre 60°C y 80°C. La corrosión es asimismo
más grave con un bajo grado de dureza del agua y con agua que contie-
ne cobre, incluso a concentraciones muy bajas.

La presente invención se refiere a una técnica pa-
15 ra proteger superficies galvanizadas destinadas a estar en contacto con
agua, incluyendo agua caliente. Una solución acuosa se pone en contac-
to con la superficie galvanizada, para depositar un recubrimiento que
tiene propiedades tales como buena resistencia a la abrasión, buen con-
portamiento mecánico, e insolubilidad en agua. Esta solución puede ser
20 regenerada después del uso, añadiendo a ella una solución de regenera-
ción que repone aquellos componentes consumidos en la formación del re-
cubrimiento protector sobre las superficies galvanizadas. La regenera-
ción evita el tener que desechar la solución usada, y permite la reten-
ción y el nuevo uso de los componentes de la solución que no han sido —
25 consumidos.

Los inventores han descubierto que un recubrimien-
to de pirofosfato de zinc hidratado, $Zn_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$, tiene las propieda-
des descables. Este recubrimiento puede ser obtenido a partir de una so-
lución acuosa que contiene hexametáfosfato y metasilicato; usando las —
30 sales de sodio de cada uno de éstos, la solución se prepara según la —

fórmula siguiente, con las cantidades de soluto que se indican por litro de solución final.

Tabla I

- 10 a 70 g de hexametáfosfato de sodio
- 1 a 40 g de metasilicato de sodio
- 15 a 40 ml de ácido ortofosfórico (densidad = 1,71)
- 10 a 50 g de cloruro de zinc anhidro
- carbonato de calcio para llevar el valor del pH entre 2,0 y 3,0.

Los iones níquel en la solución de recubrimiento sirven como acelerador para el depósito del recubrimiento sobre la parte galvanizada. La cantidad de iones níquel añadida a la solución puede variar según el grado de deposición requerido. Por ejemplo, pueden añadirse a la solución antes indicada de 0,5 a 20 gramos de cloruro de níquel hexahidratado por litro de solución final.

Se preparó una solución según la tabla siguiente, con las cantidades de soluto indicadas por litro de solución final:

Tabla II

- 35 g de hexametáfosfato de sodio
- 5 g de metasilicato de sodio
- 15 ml de ácido ortofosfórico (densidad = 1,71)
- 20 g de cloruro de zinc anhidro
- 5 g de cloruro de níquel hexahidratado cristalizado
- carbonato de calcio para llevar el pH a aproximadamente 2,8.

Esta solución, usada a una temperatura media de 65°C, conduce a la formación de un recubrimiento protector sobre acero galvanizado mediante circulación o inmersión, siendo filtrada y agitada

1 continuamente la solución.

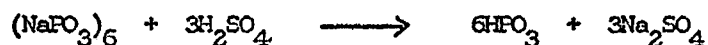
La velocidad de formación del recubrimiento protector, y la temperatura a que puede obtenerse el recubrimiento, resultan afectados por la cantidad de clorato añadido a la solución inicial. Pueden añadirse hasta 20 gramos de clorato de sodio por litro de solución final, a la solución descrita anteriormente en la Tabla I. Puede ser obtenido un depósito en tres días a 40°C con una pequeña cantidad de clorato de sodio, o en ocho días a temperatura ambiente, a un valor del pH más ácido, con una mayor cantidad de clorato de sodio añadido. Así pues, el tratamiento de las partes galvanizadas cuando la circulación de una solución caliente es imposible, tal como a través de un sistema de distribución de agua fría que no esté aislado del calor, es posible en la actualidad. Si la solución contiene clorato, el intervalo de pH preferido está comprendido entre 2,5 y 3,0. Se usa preferiblemente una solución que no contiene clorato a un valor del pH comprendido entre 2,7 y 3,0. Las soluciones que contienen níquel o clorato o ambos, pueden ser usadas a una temperatura comprendida entre 10°C y 70°C. Las soluciones que no contienen níquel ni cobalto deben ser usadas a una temperatura comprendida entre 40°C y 70°C.

20 Dado que la formación del pirofosfato es necesaria para obtener el recubrimiento apropiado de la parte galvanizada, es importante evitar la hidrólisis del pirofosfato a ortofosfato. Por consiguiente, debe ser evitada la presencia de iones nitrato en la solución de recubrimiento.

25 La regeneración de la solución de recubrimiento usada puede ser efectuada en la serie siguiente de etapas. En primer lugar, se determinan mediante análisis de la solución de recubrimiento usada las cantidades de fósforo y zinc que deben ser repuestas. La solución de regeneración debe contener una cantidad de ácido metafosfórico, HFO_3 , que corresponde a la cantidad de fósforo que debe ser repuesta -

30

1 en la solución de recubrimiento. El ácido metafosfórico puede ser forma
do en la solución de regeneración haciendo reaccionar con un ácido fuerte
la correspondiente cantidad de una sal metafosfato. Por ejemplo, puede di-
solverse en agua la cantidad deseada de hexametafosfato de sodio y ha-
5 cerse reaccionar con la cantidad suficiente de ácido sulfúrico para con-
vertir el hexametafosfato en ácido metafosfórico, según la ecuación si-
guiente:



Seguidamente se añaden a la solución de regenera-
10 ción cloruro de zinc y óxido de zinc en una cantidad combinada suficien-
te para suministrar la cantidad necesaria de zinc para la solución de -
recubrimiento usada. Debe añadirse suficiente óxido de zinc con el clo-
ruro de zinc para que el valor del pH de la solución de regeneración se
mantenga en un valor comprendido entre 3,0 y 3,3. La excesiva adición
15 de óxido de zinc puede ocasionar la neutralización de la solución de --
regeneración. Si se deja que la solución tenga concentraciones muy ele-
vadas de zinc y de fósforo, puede precipitar fosfato de zinc.

La solución de regeneración formada de este modo --
se añade a la solución de recubrimiento agotada y entonces se ajusta el
20 valor del pH de la solución resultante entre 2,0 y 3,0.

Los ensayos han mostrado que la regeneración de la
misma solución inicial aproximadamente 30 veces conduce a la formación
de depósitos que tienen las mismas propiedades generales que los obteni-
dos después del primer uso de la solución inicial. Se llevaron a cabo en
25 sayos de corrosión sobre tuberías galvanizadas tratadas con diferentes
soluciones regeneradas según este procedimiento, efectuados a una tempe-
ratura del agua de 80°C, una dureza total del agua de cero, un conteni-
do de cobre de 1 ppm y una velocidad de renovación del agua de una ter-
cera parte del volumen total por día. Las tuberías tratadas según la --
30 presente invención mostraron una excelente resistencia a la corrosión -

1 en comparación con tuberías sin tratar; las propiedades de
las tuberías tratadas con soluciones regeneradas eran com-
parables a las de tuberías tratadas con una solución de
nueva aportación. Después de catorce meses de ensayo en
5 las condiciones anteriores, las tuberías tratadas tenían
sólo algunas picaduras de herrumbre, mientras que las tube-
rías de referencia presentaban una corrosión general.

10

- REIVINDICACIONES -

15

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-
gen en las reivindicaciones siguientes:

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para aumentar el contenido
de zinc y fosfato de una solución protectora que contiene,
por litro de solución final, una cantidad de hexametafosfa-
to equivalente a entre 10 y 70 gramos de hexametafosfato de
sodio, una cantidad de metasilicato equivalente a entre 10
y 40 gramos de metasilicato de sodio, una cantidad de ácido
ortofosfórico equivalente a entre 15 y 40 mililitros de
ácido ortofosfórico que tiene una densidad de 1,71, cloruro
de zinc en una cantidad equivalente a entre 10 y 50 gramos
de cloruro de zinc anhidro, y suficiente carbonato de cal-
cio para ajustar el pH de dicha solución a un valor compren-
dido entre 2,0 y 3,0, que comprende añadir a ella una solu-

1 -ción acuosa de regeneración que contiene ácido metafosfórico
co en una cantidad que corresponde a la cantidad deseada de
fosfato, y óxido de zinc y cloruro de zinc en una cantidad
combinada correspondiente a la cantidad deseada de zinc, e
5. incluye suficiente óxido de zinc para ajustar el pH de di-
cha solución de regeneración a un valor comprendido entre
3,0 y 3,3.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que el ácido metafosfórico se forma en dicha solución
10 acuosa de regeneración haciendo reaccionar una sal metafos-
fato con un ácido fuerte.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación
2ª, en el que dicha sal metafosfato es hexametafosfato de
sodio, y dicho ácido fuerte es ácido sulfúrico.

15 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que dicha solución protectora contiene también
una cantidad de clorato equivalente a hasta 20 gramos de
clorato de sodio por litro de solución final.

20 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª,
en el que el ácido metafosfórico se forma en dicha solución
acuosa de regeneración haciendo reaccionar una sal metafos-
fato con un ácido fuerte.

25 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,
en el que dicha sal metafosfato es hexametafosfato de sodio,
y dicho ácido fuerte es ácido sulfúrico.

30 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que dicha solución protectora contiene también ní-
quel en una cantidad equivalente a entre 0,5 y 20 gramos de
cloruro de níquel hexahidratado por litro de solución final,
añadiéndose dicho cloruro de níquel a la solución protectora

1 -antes del ajuste del valor del pH.

5 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el ácido metafosfórico se forma en dicha solución acuosa de regeneración haciendo reaccionar una sal metafosfato con un ácido fuerte.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que dicha sal metafosfato es hexametafosfato de sodio y dicho ácido fuerte es ácido sulfúrico.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que dicha solución protectora contiene también hasta 20 gramos de clorato de sodio por litro de solución final.

15 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 10ª, en el que el ácido metafosfórico se forma en dicha solución acuosa de regeneración haciendo reaccionar una sal metafosfato con un ácido fuerte.

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que dicha sal metafosfato es hexametafosfato de sodio, y dicho ácido fuerte es ácido sulfúrico.

20 13ª.- Un procedimiento para aumentar el contenido de zinc y fosfato de una solución protectora.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16.ENE.1978

P.A.

Fernando de Elizaburu

Por Poder.

30

14018

JL