

221217

P.- 13.087.-

Ca 8127 Sp.

14 ABR. 1954



1954

221217

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ, entidad holandesa, establecida en 30 Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COM-  
POSICIONES INHIBIDORAS DE LA CORROSION".

-----

El presente invento se refiere a perfeccionamientos en la evitación de la corrosión de superficies metálicas que normalmente ocurre en presencia de aire y vapor de agua o condensador acuosos. Más particularmente, este invento se refiere a un medio nuevo para seguir

5 el empobrecimiento de un nitrito que da inhibición en fase vapor para determinar el punto en el cual debe renovar-

221217

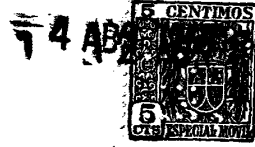


se el inhibidor.

Los objetos que contienen metal, parcial o completamente encerrados, se alojan, envasan, envuelven o colocan en un recipiente en condiciones tales o por medio de tal material de recubrimiento que o está presente 5 humedad al comienzo o puede entrar a través de las paredes del recipiente, causando con ello corrosión. Por ejemplo, aunque diversas piezas metálicas mecanizadas se empaquetan usualmente en papel encerado o aceitado o en otros 10 materiales que, de hecho, sólo son parcialmente impermeables al vapor de agua, se ha encontrado que es necesario recubrir también las superficies metálicas con una capa protectora de aceite, grasa o similar, a fin de obtener un grado adicional de evitación de la corrosión. En muchos 15 casos, se ha recurrido a medios adicionales para evitar la corrosión, tales como el uso, dentro del recipiente o envase, de un agente deshidratador del tipo de gel de sílice o alúmina. Incluso cuando las paredes del recipiente son completamente impenetrables a los gases o 20 al vapor de agua, ocurrirá todavía corrosión del órgano metálico porque es virtualmente imposible evitar la entrada de vapor de agua en el momento en que dichos órganos se están disponiendo en el recipiente.

De pocos años a esta parte, se ha desarrollado un medio mejorado para el almacenaje de artículos 25 metálicos corrosibles, que comprende el empleo de preservativos contra la corrosión que tienen baja presión de

221217



vapor pero suficiente para formar una atmósfera que rodea al artículo metálico corrosible y que evita o reduce al mínimo la corrosión. Los preservativos contra la corrosión que poseen el carácter que acaba de describirse se denominan en lo que sigue "inhibidores en fase vapor". Aun cuando se ha empleado cierto número de diferentes clases de materiales para este fin particular, el presente invento se refiere a una mejora en el uso de materiales de inhibición en la fase vapor en los cuales está presente una sal nitrito o sustituyente ionizables. A este grupo le sirve de ejemplo particularmente el empleo de materiales que contienen, o que son capaces de poner en libertad, iones de nitrito en la atmósfera que rodea al artículo metálico que está siendo protegido. Se han descrito plenamente en cierto número de Patentes, con inclusión de las

Los materiales de nitrito, o fórmulas que produzcan iones de nitrito, especialmente considerados, son aquéllos que tienen una presión de vapor mayor de aproximadamente 0,00002 mm. Hg a 21°C y con preferencia son sustancias solubles en agua. Pueden ser nitritos de base orgánica o nitritos inorgánicos, como luego se definirá más particularmente.

Uno de los inconvenientes inherentes al previo uso de estos materiales ha sido la incapacidad de los usuarios para determinar el punto en el cual el inhibidor

221217



se ha empobrecido por completo hasta tal extremo que se está obteniendo una protección insuficiente contra la corrosión. La cantidad de inhibidor, de ordinario, es tan pequeña y la presencia de otros materiales, tales como aglutinantes y similares, es tan predominante, que la mera inspección de los envases no da la información necesaria con respecto a la determinación de la presencia o ausencia de suficiente inhibidor de la corrosión. Por tanto, se verá que siempre existe el peligro de que el inhibidor esté empobrecido en tal medida que comience la corrosión antes de que el artículo que está siendo protegido se ponga en servicio o se vuelva a empaquetar para ulterior almacenaje.

Como quiera que un gran volúmen de estos inhibidores se emplea en terrenos en que no se dispone de facilidades de laboratorio, no es práctico recurrir a métodos analíticos ordinarios para determinar la presencia o ausencia de suficiente inhibidor de la corrosión, sobre una base cualitativa o cuantitativa.

Un objeto del presente invento es el de mejorar el procedimiento de usar inhibidores de la corrosión en la fase vapor. Otro objeto de este invento es el de mejorar el procedimiento de utilizar inhibidores de la corrosión que contienen grupos reductores como su sustituyente esencial. Otro objeto de este invento es el de mejorar las composiciones inhibidoras de la corrosión en la fase vapor y los artículos de fabricación. Otros ob-



jetos resultarán evidentes durante la discusión siguiente. Un objeto adicional del invento es del crear composiciones mejoradas para inhibir la corrosión en fase vapor y productos que contienen sales de nitrito ionizables.

5                   Ahora, de acuerdo con este invento, se ha visto que es posible descubrir el momento en el cual la protección contra la corrosión alcanza cualquier mínimo arbitrariamente establecido en los sistemas arriba descritos por la adición a la combinación de metal y nitrito inhi-

10 bidor en fase vapor en un recinto cerrado un material sólido en hojas (o un equivalente del mismo, como luego se describe) recubierto o impregnado con un nitrito inhibidor en fase vapor y con un indicador Redox de N-fenil quinonimina inicialmente en su estado oxidado (coloreado).

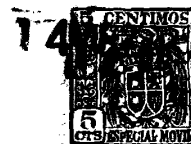
15 El indicador debe tener un potencial Redox positivo al pH, tal como entre 6 y 9, del medio que soporta el inhibidor en fase vapor y el indicador Redox; y debe ser capaz de cambiar de color cuando la concentración de nitrito en el soporte disminuye por debajo del mínimo arbitrariamente

20 establecido, tal como por debajo de 0,1 gr. de nitrito por 9 dm<sup>2</sup>. de área del soporte. El invento, en uno de sus aspectos, crea un material de soporte sólido que tiene uniformemente asociado con él en fase sólida un compuesto amido o amino orgánico junto con una sal de nitrito

25 ionizable por el agua y también un colorante Redox que posea las características que luego se describen.

Al llevar a la práctica el procedimiento del

221217



presente invento o al disponer los artículos de fabricación de acuerdo con el presente invento, el material colorante Redox puede combinarse con la masa principal de inhibidor en fase vapor que se utiliza para la protección del metal o el colorante puede ser incorporado junto con una pequeña cantidad adecuada de inhibidor en fase vapor sobre un soporte separado de contacto sólido con la masa principal de inhibidor. Es práctica preferida la de emplear un inhibidor en fase vapor que esté en contacto directo con el colorante Redox que tiene una presión de vapor idéntica o ligeramente mayor que la de la masa principal de inhibidor en fase vapor presente. Por tanto, el inhibidor en fase vapor que toca el colorante Redox se vaporizará en una proporción sustancialmente idéntica a o ligeramente más rápida que la de la masa principal de inhibidor en fase vapor.

En la práctica, los inhibidores en fase vapor se emplean en dos grupos principales de circunstancias. Estos comprenden, primero, el recubrimiento o impregnación del inhibidor sobre un material de envoltura, tal como papel o similares, en el cual el artículo metálico ha de confirmarse o envolverse. En segundo lugar, el inhibidor puede utilizarse como polvo distribuido sobre la superficie de un artículo metálico, por ejemplo, las superficies interiores de un motor o similar. En el caso de que el inhibidor en fase vapor se deposite o impregne sobre papel puede ser conveniente aplicar el colorante Redox junto con o

221217



sobre este recubrimiento. Este tipo de utilización del indicador Redox no es adecuado cuando el inhibidor en fase vapor está siendo utilizado en forma de polvo directamente aplicado sobre o en el artículo metálico, en que una tira de papel indicador puede ser utilizada además del polvo distribuido. Además, el uso del colorante Redox sobre el material de envoltura que ha sido recubierto con el inhibidor en fase vapor puede complicarse por el color del material de envoltura reunido. Como quiera que este material será frecuentemente papel Kraft u otra sustancia de envoltura coloreada, el color del indicador Redox puede ser oscurecido o modificado por ello. Esto se reduce al mínimo, por supuesto, por la presencia de cualquier material adhesivo sustancialmente blanco o de color claro (tal como caseína o engrudo) que pueda haberse usado con el fin de fijar el inhibidor en fase vapor sobre la superficie del material de envoltura.

La clase de colorantes Redox eficaz para la presente finalidad son las N-fenilquinoniminas, incluyendo los indofenoles y las indaminas. Además, se ha encontrado que el potencial Redox está con preferencia entre 0,1 y 0,3 voltios aproximadamente a pH 7 y a una temperatura de 30°C. Los indicadores Redox que tienen potenciales Redox mayores o menores no exhiben un cambio de color satisfactorio en el punto en que ha ocurrido una inhibición relativamente baja de la corrosión debido a evaporación del inhibidor en fase vapor. Estos son, preferible-

221217

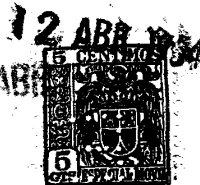


mente, los derivados hidroxifenílicos o carboxifenílicos, preferiblemente en forma de sal con un metal de base tal como sodio; también, para un color más intenso, se prefiere usar aquellos derivados sustituidos con un grupo o grupos auxocromo, por ejemplo, halógenos, alcohilos o alcoxi-  
5 los.

La clase de indicadores Redox que caen dentro de las citadas limitaciones y que exhiben al cambio de color más satisfactorio dentro del pH con que se tro-  
10 pieza normalmente en los artículos de fabricación empleados para envolver piezas metálicas a proteger contra la corrosión son los indofenoles, tales como los siguientes:

Indofenoles

- 15 Indofenil N-(p-hidroxifenil) quinonimina  
p-Clorofenol-indofenol  
Fenol-indo-2,6-diclorofenol  
o-Cresol-indo-2,6-diclorofenol  
o-Clorofenol-indo-2,6-diclorofenol  
20 m-Clorofenol-indo-2,6-diclorofenol  
Fenol-indo-2,6-dibromofenol  
Sodio o-fenolsulfonato-indo-2,6-dibromofenol  
Sodio m-fenolsulfonato-indo-2,6-dibromofenol  
l-Naftol-2-sodio sulfonato-indofenol  
25 l-Naftol-2-sodio sulfonato-indo-3',5'-diclorofenol  
2,6-dibromobencenona-indo-3'-carboxifenol  
Sodio-2,6-dibromobencenona-indo-2'-bromofenol



- Sodio-2,6-dibromobencenona-indo-2'-metilfenol  
 Sodio-2,6-dibromobencenona-indo-2'-metoxifenol  
 Sodio-2,6-diclorobencenona-indo-2'-clorofenol  
 Sodio-2,6-diclorobencenona-indo-2'-metilfenol  
 5 Sodio-2,6-dibromobencenona-indo-2'-metil-5'-propilfenol  
 Sodio-2,6-dibromobencenona-indo-3'-bromofenol  
 Sodio-2,6-diclorobencenona indofenol  
 Sodio-2,6-dibromobencenona indofenol  
 Fenol indofenol  
 10 o-Bromofenol indofenol  
 o-Clorofenol indofenol  
 2,6-dibromofenol indofenol  
 o-Cresol indofenol  
 Timol indofenol

- 15 Los cambios de color más satisfactorios resul-  
 tan cuando los colorantes Redox, tales como los indofeno-  
 les arriba mencionados, se depositan o se impregnan en un  
 medio de soporte en cantidad entre 0,25% y 5% de indica-  
 dor referida al peso del inhibidor en fase vapor. Las can-  
 20 tidades menores del colorante producen una zona de color  
 demasiado deavida para que la diferenciación de color sea  
 observada con facilidad, mientras que las concentraciones  
 mayores provocan la formación de una zona de color tan in-  
 tenso que los cambios de color en ella no pueden descu-  
 25 brirse fácilmente. Con preferencia, los indicadores se  
 emplean en cantidades entre aproximadamente 0,5%, y aproxi-  
 madamente 2,5% referidos al peso del inhibidor en fase va-



por que está en contacto directo con el indicador.

La base sobre la cual pueda disponerse la combinación de colorante Redox e inhibidor en fase vapor es con preferencia la que se emplea como soporte para la masa principal del inhibidor en fase vapor y que, a su vez, es preferiblemente el material de envoltura interior utilizado para encerrar el metal que se está protegiendo contra la corrosión. Por ejemplo, este material puede ser papel o cartulina o un producto laminar de los mismos y puede modificarse por impregnación, o por recubrimiento con material impermeabilizador, tal como aceite o cera, sobre la superficie exterior de envolvimiento, para reducir al mínimo el paso de los vapores de inhibidor en fase vapor o del vapor de agua a su través. Si se emplea tal material como base, no solamente para la masa principal del inhibidor en fase vapor sino también para el colorante Redox, la práctica preferida es la de depositar el inhibidor en fase vapor sobre el papel (o su equivalente) después de lo cual el indicador Redox se deposita sobre una parte del papel, con preferencia en un lugar fácilmente visible para la finalidad de inspección periódica .

Se comprenderá que es innecesario recubrir toda la superficie del papel con el indicador Redox ya que solo se precisa una zona limitada (del orden de varios centímetros cuadrados) para descubrir un cambio de color debido a un cambio en la cantidad de inhibidor en fase vapor en contacto sólido directo con ella. Otro medio de incorporar

221217

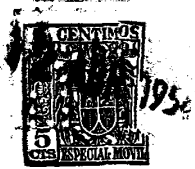


5 el colorante Redox, junto con el inhibidor en fase vapor, comprende mezclar el indicador Redox con el inhibidor en fase vapor y un adhesivo tal como caseína o engrudo y aplicar luego la mezcla (preferiblemente en forma de pasta acuosa o alcohólica) a por lo menos una parte del elemento de envoltura, secando cualesquiera disolventes volátiles desde ella de modo que se forme un recubrimiento adherente por lo menos sobre una parte de la envoltura.

10 Se comprenderá que es innecesario que al indicador Redox sea depositado sobre el elemento de envoltura principal, ya que pueden insertarse en el paquete que contiene el inhibidor en fase vapor y el artículo metálico que está siendo protegido tiras o elementos indicadores. En este caso, la base sobre la cual se colocan el indicador Redox y el inhibidor en fase vapor combinados puede comprender papel o simplemente una mezcla del indicador Redox y del inhibidor en fase vapor utilizada en forma pulverulenta o comprimida (píldoras). Alternativamente, la mezcla de indicador Redox e inhibidor en fase vapor puede diluirse con o incorporarse en un extendedor inerte blanco, 20 tal como tiza o arcilla que luego se comprime en forma de píldoras, disponiendo una o más de ellas en el paquete que comprende el artículo metálico, la masa principal de inhibidor en fase vapor y la superficie circundante tal como una envoltura o recipiente. 25

Se comprenderá que el cambio de color que sufre el indicador Redox no puede definirse claramente de pa-

221217



labra, ya que variará ampliamente con la identidad del indicador, las cantidades relativas de estos materiales en contacto mutuo, el pH y la temperatura del sistema, así como el color del material de base sobre el cual reposan.

5 Los medios preferidos para utilizar la combinación que consideramos comprenden el establecimiento de un nivel mínimo de concentración de inhibidor en fase vapor por debajo del cual se considera que la evitación de la corrosión no es satisfactoria. Habiendo determinado este nivel (que  
10 variará ampliamente con el valor del material que está siendo protegido y las condiciones físicas en que se almacena), el colorante y el inhibidor en fase vapor deben combinarse en relaciones y cantidades variables para determinar el color de la combinación antes de que se llegue a  
15 este nivel mínimo satisfactorio y el color en el punto en que los inhibidores en fase vapor deben renovarse o sustituirse, y haciendo patrones de color que puedan compararse periódicamente con el color del indicador del paquete. Este procedimiento se ilustrará en los ejemplos operativos que siguen. En términos generales comprende depositar el colorante que, por ejemplo, puede ser un color azul oscuro inicial cuando está en contacto con la cantidad original del inhibidor en fase vapor. A medida que  
20 este último se evapora y escapa gradualmente del paquete, el color del colorante se vuelve progresivamente más claro y cuando ha llegado a un color previamente establecido como indicador de la concentración segura mínima del inhi-

221217



bidor en fase vapor, entonces será evidente que este último debe aumentarse o sustituirse.

Los inhibidores en fase vapor que han resultado ser de la máxima eficacia para su uso en el presente invento comprenden compuestos de nitrito, orgánicos e inorgánicos, acuosolubles, con una presión de vapor de al menos 0,00002 mms. Hg a 21°C y que forman una atmósfera de vapores que contienen nitrito que al dispersarse en agua dan una solución con un pH de por lo menos 6. Muchos de estos materiales pueden emplearse sin ulterior modificación pero cierto número de otros como luego se indica en detalle se mejoran por la presencia de un agente de acción básica.

La sustancia nitrito puede ser un nitrito inorgánico tal como un nitrito amónico o un nitrito metálico tal como nitrito sódico o potásico o puede comprender una sal de base orgánica de ácido nitroso. Las bases orgánicas que formarán tales sales de nitrito, serán usualmente aminas o compuestos nitrogenados. Las bases nitrogenadas que pueden emplearse en forma de sus sales de nitrito incluyen aminas alifáticas tales como isopropil amina, diisopropil amina, urea y tiourea; aminas cicloalifáticas, tales como ciclohexil amina; aminas secundarias tales como diisopropil amina y diciclohexil amina, y otras aminas tales como guanidina, piperidina y morfolina.

Si se combinan agentes de acción básica con el material de nitrito, se prefiere que el agente tenga un valor de pH por encima de 7 cuando se dispersa en agua como

221217



ocurre usualmente cuando se usa un nitrito inorgánico. Como se ha dicho, el agente básico puede ser un compuesto orgánico o uno inorgánico. Estos pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias, bases de amonio cuaternario o diamidas de ácidos carboxílicos débiles (con inclusión del carbónico) que en la hidrólisis dan amoníaco (o aminas) y el ácido débil. Agentes típicos de acción básica útiles para combinación con los agentes productores de nitrito se describen plenamente en la solicitud de Patente norteamericana número 191330 presentada el 20 de Octubre de 1950.

Se prefieren las diamidas y les sirve de ejemplo la urea y sus derivados, tales como dimetil urea, amil urea terciaria, productos de reacción de aminas con biuret y sustancias similares.

Las sales inorgánicas que son útiles como agentes alcalinos a combinar con las sustancias productoras de nitrito son aquellas que se hidrolizan en agua para dar una reacción alcalina y al tornasol, preferiblemente sales de metales alcalinos o alcalino-térreos y un ácido débil. Estas sales incluyen el bicarbonato sódico, el carbonato sódico, el bicarbonato cálcico, el bórax, el fosfato disódico el acetato sódico, el benzoato sódico, el tartrato sódico y materiales similares. Se prefiere que si está presente un agente de acción básica, sea utilizado en una cantidad entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 20 partes en peso por cada parte de material de nitrito. Con

221217



el fin de que sea eficaz en condiciones ordinarias de almacenaje, se prefiere que el nitrito esté presente en el espacio confinado en el cual se guarda el artículo metálico en una cantidad entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 5 grs. del compuesto de nitrito por  $9 \text{ dm}^2$  de la superficie circundante.

Los ejemplos que siguen ilustran el uso del procedimiento del presente invento y de los artículos preparados y utilizados por él.

10 EJEMPLO I.

Una solución que contenía 5% de nitrito de dicitclohexilamina y 0,05% de sodio 2,6-dibromo benceno-  
indo-2<sup>o</sup>-bromofenol en alcohol metílico se usó para impregnar papel de filtro después de lo cual se dejó que se evaporara el metanol. El papel que contenía el colorante y  
15 el inhibidor en fase vapor era azul y contenía inicialmente 0,5 grs. de nitrito de dicitclohexilamonio por  $9 \text{ dm}^2$  de papel. El papel se suspendió al aire libre de una habitación a unos  $21^{\circ}\text{C}$  durante un periodo de cuatro días durante el cual el color cambió gradualmente a un azul medio.  
20 En este momento el papel contenía 0,37 grs. de inhibidor en fase vapor por  $9 \text{ dm}^2$  del papel. Después de 14 días en estas mismas condiciones, el papel era de color azul muy pálido y contenía 0,13 grs. de nitrito de dicitclohexilamonio por  $9 \text{ dm}^2$  de papel. Otra muestra del mismo papel tratado se suspendió en una campana de laboratorio a unos  $21^{\circ}\text{C}$  mientras se hizo pasar continuamente a través de la campa-

221217



1954

na una corriente de aire. Después de 14 días en estas condiciones el papel era totalmente blanco y el análisis mostró que no contenía nitrito alguno.

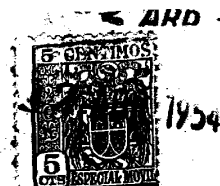
EJEMPLO II

5                   Se colorearon cristales de nitrito de dicitclohexilamonio por impregnación con una solución en alcohol metílico del mismo colorante Redox empleado en el ejemplo 1, después de lo cual se evaporó el metanol para dejar los cristales de inhibidor en fase vapor coloreados de azul  
10 con el colorante. Los cristales azules finamente divididos se espolvorearon sobre cinta Scotch en cantidad para dar una concentración inicial de 1,12 grs. de nitrito de dicitclohexilamonio por 9 dm<sup>2</sup> de la cinta Scotch. Examinada desde el reverso, la cinta Scotch tenía inicialmente un  
15 color azul brillante. Después de almacenaje durante 5 días en una campana en las condiciones descritas en el ejemplo 1, se habían evaporado aproximadamente dos tercios del nitrito y el reverso de la cinta Scotch era de color azul claro. Después de 10 días la cinta Scotch era substancialmente  
20 incolora y no contenía en esencia nitrito.

EJEMPLO III

Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1 con la única diferencia de que se empleó cuatro veces más del mismo colorante que la cantidad descrita en el ejemplo 1. Se observaron cambios de color progresivos desde un  
25 azul oscuro inicial a un azul muy claro en el transcurso de 14 días al aire libre en una habitación o en una campa-

221217



na con tiro de aire. Durante este mismo periodo, la concentración de nitrito disminuyó progresivamente desde 0,5 grs. por 9 dm<sup>2</sup> de papel hasta substancialmente nada el final del ensayo.

5 EJEMPLO IV

Se impregnó papel de filtro con una solución en alcohol metílico que contenía 5% en peso de nitrito de dicitclohexilamonio y 0,2% de disodio 2,6-dibromo benzenona-indo-3'-carboxifenol. Después de evaporación del metanol, el papel era púrpura brillante y contenía 0,5 grs. del nitrito por 9 dm<sup>2</sup> del papel de filtro. Después de ocho días en un recinto a 21°C, el papel era púrpura claro y se vió que contenía sólo 0,2 grs. del nitrito por 9 dm<sup>2</sup> de papel

EJEMPLO V

15 Se repitió el mismo experimento usando la mitad de la cantidad del nitrito. En estas condiciones, el color inicial del papel era púrpura más claro y después de ocho días en un tiro de aire a 21°C el papel era blanco y en esencia no contenía nitrito.

20 EJEMPLO VI

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1, usando como indicador Redox sodio 2,6-dibromo bence-nonaindofenol. El color inicial del papel era rosa oscuro pero después de una semana en una campana con corriente de aire el papel era incoloro y resultó contener 0,07 grs. del nitrito por 9 dm<sup>2</sup> de papel.



921217



5 ra dejar un papel recubierto que contenía 0,73 grs. del nitrito por 9 dm<sup>2</sup> de papel. El papel seco se modificó luego añadiendo puntos de sodio 2,6-dibromobenzenoaindo-2'-bromofenol. Inicialmente, los puntos del papel eran azules, pero después de 35 días en una campana a través de la cual se hizo pasar una corriente de aire, el color cambio a azul claro y aproximadamente la mitad del nitrito se había evaporado del papel.

EJEMPLO XI

10 Una pasta acuosa que comprendía caseína, nitrito de dicitclohexilamonio y fosfato disódico se modificó por la adición de sodio 2,6-dibromobenzenoaindo-2'-bromofenol, después de lo cual la pasta modificada se depositó sobre papel Kraft y el agua se evaporó. Inicialmente, el papel contenía 0,45 grs. del nitrito por 9 dm<sup>2</sup> de  
15 papel y era de color azul claro. Después de 17 día en una campana a través de la cual se hizo pasar una corriente a temperatura ambiente, el papel era incoloro y sustancialmente no contenía nitrito.

20 EJEMPLO XII

Se repitió el procedimiento del ejemplo anterior usando como colorante Redox disodio 2,6-dibromobenzenoaindo-3'-carboxifenol. Inicialmente el papel era de color rosa purpúreo y contenía 0,49 grs. del nitrito  
25 por 9 dm<sup>2</sup> de papel. Después de 17 días en una campana a través de la cual se hizo pasar una corriente de aire a temperatura ambiente, el papel era de color rosa muy

221217



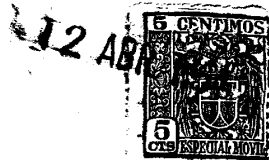
pálido y sólo contenía vestigios de nitrito.

Ensayos de almacenaje similares usando azul de metileno (potencial Redox de +0,01 voltios a pH 7 y 30°C) fracasaron ya que no ocurrió cambio substancial de color en el papel indiferentemente de la ausencia o presencia de un inhibidor de nitrito en fase vapor. También se obtuvieron resultados negativos al usar un colorante Redox con un potencial Redox elevado, a saber, ácido difenilamin-sulfónico, que tiene un potencial Redox de 0,84. Estos resultados indican que, con el fin de seguir el curso del empobrecimiento en nitrito desde conjuntos inhibidores en fase vapor, es necesario emplear un indicador Redox con un potencial Redox dentro de los límites antes especificados.

EJEMPLO XIII

Se realizaron ensayos de almacenaje al aire libre colocando una tira de papel de 2,5 por 14 cms. recubierto con inhibidor en fase vapor e indicador en cada uno de los recipientes que luego se indican. Las tiras eran de azul fuerte al comienzo del ensayo. Se dejaron al aire libre a temperaturas de aproximadamente -1°C durante la noche hasta 15°C durante el día protegidas contra lluvia directa. Al cabo de dos meses se inspeccionaron las tiras y se analizaron en cuanto a su contenido en nitrito. En el grupo de ensayo A, los papeles estaban recubiertos con un gramo por 9 dm<sup>2</sup> de nitrito de dicitclohexilamonio y 0,02 grs. de sodio 2,6-dibromobenceno-2'-bromofenol. En el grupo de ensayo B el papel estaba recubierto con una mezcla de

221217



0,4 grs. de caseína, 0,3 grs. de fosfato sódico, 0,8 grs. de nitrito de dicitclohexilamonio y 0,02 grs. del mismo colorante Redox por 9 dm<sup>2</sup> de papel.

5	<u>Contenido en nitrito después de 2 meses, grs/9 dm<sup>2</sup>.</u>	<u>Color</u>			
		<u>Grupo A</u>	<u>Grupo B</u>	<u>Grupo A</u>	<u>Grupo B</u>
<u>Recipiente</u>					
Envoltura de pa- pel manila.	0,57	0,23	Azul medio	blanco	
10 Papel Kraft de 13,5 kgs.	0,35	0,22	azul claro	blanco	
Envoltura encerada	0,84	0,70	azul obscuro	azul medio	
Caja de catón	0,73	0,46	azul obscuro	azul medio	
Caja encerada	0,83	0,70	azul obscuro	azul obscuro	

#### EJEMPLO XIV

15 Puede prepararse un papel recubriendo un Kraft encerado con una mezcla de 1 gr. de nitrito sódico y 3 grs. de urea por 9 dm<sup>2</sup>, punteando la superficie recubierta con nitrito con sodio 2,6-dibromobenzeno-2'-bromofenol. Inicialmente, los puntos son de azul brillante. Cuando el papel se usa

20 para envolver piezas metálicas, tales como ruedas dentadas, durante un periodo de hasta unos tres meses, no ocurre oxidación de las ruedas ni se percibe cambio de color en los puntos. Aproximadamente después de este periodo, comienza una ligera oxidación, los puntos comienzan a desvanecerse en color,

25 y el análisis del papel, muestra la pérdida de una parte substancial del nitrito. Después de aproximadamente un año las ruedas están fuertemente oxidadas, el papel es incoloro y su contenido de nitrito es menor de aproximadamente 0,1 grs por 9 dm<sup>2</sup> de papel.

921217

72



Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos, el 16 de Abril de 1954, bajo el Número 423.848, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

5

-----  
---- N O T A ----  
-----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

10 1º. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones inhibidoras de la corrosión en fase vapor, según las cuales las composiciones comprenden un nitrato en mezcla con un colorante Redox de N-fenilquinonimina.

15 2º. Mejoras según se reivindican en el punto 1º., según las cuales el colorante Redox es un indofenol.

3º. Mejoras según se reivindican en los pun-



tos 1º. ó 2º., según las cuales el colorante Redox tiene un potencial entre 0,1 y 0,3 voltios a un pH de 7 y a una temperatura de 30º.

5 4º. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º. a 3º., según las cuales el colorante Redox está presente en una cantidad entre 0,25 y 5, preferiblemente entre 0,5 y 2,5%, referida al peso del nitrito.

10 5º. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º. a 4º., según las cuales el nitrito tiene una presión de vapor de al menos 0,00002 mm. Hg a 21ºc.

15 6º. Mejoras según se reivindican en el punto 5º., según las cuales el nitrito se deriva de una base orgánica, tal como una amina secundaria, por ejemplo nitrito de dicitclohexil-amina.

20 7º. Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1º. a 6º., caracterizadas por que las composiciones comprenden un agente de acción básica, preferiblemente en una cantidad entre 0,05 y 20 partes por parte de nitrito.

25 8º. Mejoras introducidas en la preparación de un material inhibidor de la corrosión en fase vapor, caracterizadas por que un material portador, tal como un material sólido en hojas se recubre en todo o en parte y/o se impregna con los componentes de la composición según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 7º.

9º. Mejoras introducidas en la preparación de

221217



5 materiales inhibidores, contra la corrosión en fase vapor, tal como material sólido en hojas, caracterizadas por que el mismo está recubierto en todo o en parte y/o impregnado con los componentes de la composición según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 7º.

10 10º. Un método para inhibir la corrosión de metal en un espacio enteramente cerrado o que prácticamente está enteramente cerrado y normalmente expuesto a corrosión por humedad que se pone en contacto con él, en el cual existen vapores de un nitrito en las proximidades inmediatas de dicho metal, caracterizado por encerrar también en dicho espacio un colorante.Redox de N-fenilquinonimina.

11º. Mejoras introducidas en la preparación de composiciones inhibidoras de la corrosión.

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

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

Madrid

29 JUL 1955

P. n.

Alberto de Elzabur  
Por Poder