



PATENTE DE INVENCION

B.7881.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 23</u>
SUBCLASE <u>F</u>

82824

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN ESTABILIZADOR DE HIERRO.

*Solicitante:* "s.a. PRB", Société Anonyme, entidad belga, residente en Avenue de Broqueville 12, 1150 Bruselas, Bélgica.

Este invento tiene por objeto un producto destinado a la protección contra la corrosión del hierro. Se basa en la propiedad de quelación del hierro por compuestos orgánicos naturales conocidos bajo las denominaciones de taninos, ácidos t nicos o, de una manera más general,



382824

polifenoles naturales.

5. Es bien sabido que las sustancias fenólicas que contienen en su molécula al menos dos funciones fenólicas vecinales o bien una función carboxilica en orto con respecto a una función fenólica son susceptibles de formar, con el ión férrico, una molecula compleja en la cual el átomo de hierro se halla separado por tres moléculas orgánicas.

10. La formación de quelato férrico implica la aparición de una coloración azul cuyo tinte puede variar según la naturaleza del compuesto fenólico.

15. Puede emplearse por ejemplo un quelato férrico haciendo actuar el ácido selicilico. Se asiste entonces a la sintesis de una molécula compleja en la cual el átomo de hierro va unido a tres moléculas orgánicas por enlaces iónicos y semi-polares.

20. La reacción química da comienzo en los ánodos del metal donde se ioniza el hierro liberando electrones. Es según este mecanismo que los polifenoles naturales estabilizan la herrumbre.

25. A tal fin, tras largo tiempo, se ha preconizado la utilización de soluciones acuosas de polifenoles naturales de diversos orígenes vegetales. El peso molecular posee una influencia sensible sobre la eficacia del producto. Así por ejemplo, la epicatechina del Quebracho, que no tiene más que dos funciones fenólicas susceptibles de reaccionar, forma con el hierro un quelato poco reticulado que solamente asegura unadébil protección.

30. Por oposición a la técnica de estabilización de la herrumbre por los polifenoles naturales, se ha preo-

382824



nizado la transformación de los óxidos de hierro por ácidos inorgánicos, más particularmente ácido fosfórico.

5. En este caso, el ácido mineral forma con la herrumbre sales de hierro trivalentes y sales de hierro bivalentes.

Los fosfatos ferrosos y férricos cubren en este caso la superficie metálica pese a que los átomos de hierro no están unidos entre sí, lo que implica una falta de resistencia a los agentes corrosivos.

10. En una tentativa de compromiso, se ha preconizado igualmente, para tratar de obtener una mejor protección del hierro contra la corrosión, realizar una mezcla de polifenoles y de ácido fosforico, por ejemplo. Sin embargo, se obtiene igualmente una yuxtaposición de las sales de hierro bivalentes y trivalentes sin enlace entre ellas.

15. Por otra parte, como quiera que el polifenol reacciona más lentamente que el ácido inorgánico, no puede proporcionar reacción de estabilización con la herrumbre transformada.

20. El estabilizador de herrumbre que constituye el objeto del presente invento es a base de ácido tánico, con preferencia de pureza y de peso molecular elevados.

25. Se caracteriza esencialmente por el hecho de que se compone de al menos un ácido tánico, un catalizador para iniciar la quelación de los átomos de hierro y un agente de reticulación. El ácido tánico será, con preferencia de peso molecular superior a 2000 y la función hidróxilo fenólica cuyo número de funciones es igual o superior a 23. Se hará con preferencia aplicación de un ácido tánico de la clase de los tánicos pirogálicos, glucósidos del ácido gálico metapoligálico, glucósidos del ácido elágico,



382824

ésteres guínicos de los ácidos gálicos o metapoligálicos, caracterizados por una elevada pureza de 85 a 95%, una solubilidad total en etanol, una viscosidad de 150 a 200 centipoises de 50% en peso en etanol y a una temperatura de 25°C.

5.

El catalizador puede ser un ácido orgánico, policarboxílico, hidroxilado o no hidroxilado, alifático alicíclico, saturado o no saturado, o aromático. El catalizador puede ser igualmente un ácido polisulfónico o un ácido aminado.

10.

De una manera lo más general posible, dicho catalizador puede ser un compuesto inorgánico y mas particularmente un tal compuesto inorgánico que forme un captador de electrones. Dichos compuestos inorgánicos puede ser igualmente del tipo considerado como ácido de Lewis.

15.

Los catalizadores así definidos favorecen la penetración de la solución del estabilizador a través de las capas estratificadas de herrumbre, inician y catalizan la reacción de quelación del hierro por el ácido tánico y contribuyen a mejorar considerablemente la adherencia del quelato férrico al sustrato metálico. La relación de quelación del hierro exige una absorción de los electrones liberados a los ánodos del metal. A este respecto, los compuestos inorgánicos que desempeñan la misión de ácido lewis, o de aceptadores o captadores de electrones, catalizan la reacción de quelación. Las sales de aluminio, como por ejemplo el sulfato de aluminio, las sales de hierro, como por ejemplo el cloruro férrico, las sales de estaño, como por ejemplo el cloruro stánico, han permitido acelerar y hace más uniforme la reacción de quelación.

20.

25.

30.

382824



5. En cuanto a los agentes de reticulación, se han introducido a fin de aumentar el peso molecular del quelato férrico a fin de hacerlo más resistente aún a los agentes corrosivos. A tal fin, pueden utilizarse por ejemplo el formaldehído, los dialdehídos alifáticos saturados o no saturados, por ejemplo de glioxal, los dialdehídos aromáticos, las diaminas alifáticas, por ejemplo la hexametileno diamina, las diaminas aromáticas, por ejemplo la parafenileno diamina. Se hará asimismo aplicación oentajosamente de un compuesto orgánico al menos bifuncional que presenta funciones capaces de reaccionar con el ácido tánico y enlazar entre sí dos o más moléculas de quelato ferrí-tánico.

10. Según se ha demostrado por pruebas numerosas, los límites cuantitativos de los componentes del estabilizador de herrumbre son esencialmente variables.

15. A título de ejemplo se representa a continuación una tabla que proporciona límites cuantitativos preferenciales:

Componentes	Porcentaje en peso MINIMO en la mezcla	Porcentaje en peso MAXIMO en la mezcla
20. Acido tánico	15	20
Disolvente pesado	12	20
Catalizador	3	15
Agente de reticulación	3	15
25. Disolvente volátil	15	35
Agua	15	40



382824

Se observará que la composición del estabilizador de herrumbre definido por la presente es capaz de estabilizar espesores de herrumbre adherentes que van hasta las 500 micras.

5. La velocidad de la reacción de quelación del hierro y de sus óxidos es función del grado higrométrico de la atmósfera ambiente. La reacción es más rápida y más completa si la humedad relativa de la atmósfera excede del 50%.
10. Como consecuencia de las experiencias habidas, la Solicitante puede declarar que el examen de las curvas potenciocinéticas de la herrumbre tratada por el estabilizador definido por la presente especificación, muestra que la corriente que corresponde a la aplicación de un potencial impuesto superior a + 200 milivoltios al potencial de disolución no sobrepasa 0,10 miliamperios por centímetro cuadrado si la medida se efectúa en agua destilada. En las mismas condiciones y aun potencial idéntico, la herrumbre no tratada presenta una corriente de 0,40 miliamperios por centímetro cuadrado.
20. Puede realizarse el estabilizador según el invento en formas muy variables, más especialmente al prorroteo de los efectos buscados y de las exigencias en los efectos producidos. Pueden crearse también composiciones variables al prorroteo de los componentes empleados y de los productos de complemento de efecto secundario, no modificado en nada ni uno ni otro la concepción misma que se encuentra en la base del estabilizador de herrumbre según el invento.
- 25.



382824

EJEMPLO 1

5. En un mezclador planetario se mezclan 15 partes de ácido tánico previamente purificado y 14 partes de monocetiléter de etileno glicol; se calienta a 60°C removiendo hasta la obtención de una pasta almibarada homogénea. A continuación se agregan 6 partes de ácido oxálico y 10 partes de solución de formaldehído al 40% que se mezclan a la mesa.

10. La pasta obtenida es diluida entonces por 25 partes de isopropanol y 30 partes de agua.

EJEMPLO 2

15. En un mezclador planetario, se mezclan 15 partes de ácido tánico previamente purificado, 3 partes de ácido maleico y 17 partes de glicol; se calienta a 60°C removiendo hasta la obtención de una pasta homogénea y después se agregan 10 partes de hexametileno diamina que se incorpora a la masa. La pasta es diluida entonces por 40 partes de agua y 15 partes de isopropanol.

EJEMPLO 3

20. En un mezclador planetario, se introducen 14 partes de monoetiléter de etileno glicol que se lleva a 60°C con una buena agitación, y después se introducen 15 partes de ácido tánico previamente purificado que se disuelve completamente en el disolvente.

25. Se agrega a continuación sucesivamente 3 partes de ácido malónico, 3 partes de parafenileno diamina y 10 partes de una solución al 1% de cloruro férrico.

30. Tras haber obtenido una mezcla homogénea, la pasta es diluida por 25 partes de agua y 30 partes de isopropanol.

382824



EJEMPLO 4

5. En un mezclador planetario, se mezclan 15 partes de ácido tánico previamente purificado y 14 partes de monoetiléter de etileno glicol; se calienta a 60°C hasta la obtención de una pasta almibarada homogénea. A continuación se agregan 12 partes de glioxal y 6 partes de ácido ftálico.

La mezcla así obtenida es diluida por 35 partes de isopropanol y 18 partes de agua.

EJEMPLO 5

10. En un mezclador planetario se introducen 14 partes de monoetiléter de etileno glicol, 15 partes de ácido tánico previamente purificado y 2 partes de ácido oxálico.

15. Se calienta a 60° durante 15 minutos a fin de obtener una mezcla perfectamente homogénea, tras de lo cual se agregan 10 partes de una solución al 2% de sulfato de aluminio y 4 partes de hexametileno diamina.

La parte obtenida se diluida por 30 partes de isopropanol y 25 partes de agua.

20. La solución obtenida en estos diferentes ejemplos es aplicable sobre una superficie herrumbrosa o enmohecida previamente desembarazada de las escamas no adherentes. Después de algunas horas, se obtiene una capa uniforme de quelato férrico azul-negra.

25. Estos ejemplos tipos ilustran, por una parte, la constancia de la concepción de base y, por otra parte, las grandes variaciones posibles en los constituyentes específicos.

Estos ejemplos no presentan ningún carácter limitativo.

- 9 382824



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
5. constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Bélgica, con los números: PV. 49855, de 27 de enero de 1970,
10. y PV 50184 de mayo de 1970, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ESTABILIZADOR DE HERRUMBRE; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de un estabilizador de herrumbre, caracterizado porque consiste sustancialmente en someter una composición a base de ácido tánico a una fase de calentamiento a fin de obtener una pasta homogénea,
20. en mezclar a dicha pasta un catalizador capaz de iniciar la quelación de los átomos de hierro y un agente de recapitulación, y en diluir en agua la mezcla así obtenida.
25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como ácido tánico se mezcla un ácido tánico de peso molecular elevado, es decir superior a 2000 y la función hidroxilo fenólica cuyo número de funciones es igual ó superior a 23.
30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ácido tánico es de la clase de los tánicos pirogálicos.

ME



4a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el ácido tánico es de la clase de los glucósidos del ácido gálico o meta-poligálico.

5. 5a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el ácido tánico es de la clase de los glucósidos del ácido elálgico.

6a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el ácido tánico es de la clase de los ésteres gálicos ó metapoligálicos del ácido guínico.

10. 7a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el ácido tánico presenta una gran pureza de 85 % a 95 %, una solubilidad total en etanol, una viscosidad de 150 a 200 centipoises de 50 % en peso en etanol y a una temperatura de 25°C.

15. 8a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque se mezcla un catalizador orgánico.

9a.- Procedimiento según la reivindicación 8a, caracterizado porque el catalizador es un ácido orgánico policarboxílico.

20. 10a.- Procedimiento según la reivindicación 8a, caracterizado porque el catalizador es un ácido orgánico policarboxílico-hidroxilado ó no hidroxilado.

25. 11a.- Procedimiento según la reivindicación 8a, caracterizado porque el catalizador es un ácido orgánico poli-carboxílico, alifático, saturado o no saturado.

12a.- Procedimiento según la reivindicación 8a, caracterizado porque el catalizador es un ácido orgánico poli-carboxílico, alicíclico, saturado o no saturado.

30. 13a.- Procedimiento según la reivindicación 8a, caracterizado porque el catalizador es un ácido orgánico

ME



polycarboxílico aromático.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el catalizador es un ácido polisulfónico.

5. 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es un ácido aminado.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es un compuesto inorgánico.

10. 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16ª, caracterizado porque el compuesto inorgánico es un captador de electrones.

18ª.- Procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque el compuesto mineral es del tipo considerado como ácido de Lewis.

15. 19ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se mezcla, como agente de reticulación, un compuesto orgánico al menos bifuncional que presenta funciones capaces de reaccionar con el ácido tánico y enlazar entre sí dos o más moléculas de quelato férrico-tánico.

20. 20ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de reticulación es un dialdehído.

25. 21ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de reticulación es un dialdehído alifático, saturado o no saturado, tal como glioxal.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de reticulación es un dialdehído aromático.

30. 23ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

ME



caracterizado porque el agente de reticulación es una diamina alifática, tal como hexametileno diamina.

- 24ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de reticulación es una diamina aromática, tal como la parafenileno diamina.
- 5.

25ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los componentes se mezclan, en porcentajes en peso, en los límites siguientes:

- |     |                         |                |
|-----|-------------------------|----------------|
| 10. | - ácido tánico:         | de 15 % a 20 % |
|     | - disolventes pesado:   | de 12 % a 20 % |
|     | - catalizador:          | de 3 % a 15 %  |
|     | - agentes de reticulac. | de 3 % a 15 %  |
|     | - disolventes volátil:  | de 15 % a 35 % |
|     | - agua:                 | de 15 % a 40 % |

- 15.
- 26ª.- Procedimiento para preparar un estabilizador de herrumbre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

JUN. 1973

Madrid,

"s.a. PRB", Société Anonyme.

J. GOMEZ ACEBO Y MOUET  
Ingenieros de Camión y Camión

ME