



416805

CO9A//CO9D

F.C.-26-11-75

No. 416.805

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOOVER CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: NIAGARA FALLS/ NEW YORK/Estados

Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO

SOLDABLE PROTECTORA CONTRA LA CORROSION.

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

TR.

416805



17 SEP 1976

1

Esta invención se refiere a una composición mejorada para comunicar resistencia a la corrosión y, más especialmente, se refiere a una composición para comunicar una excelente protección contra la corrosión a las superficies metálicas soldables.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Hasta ahora se han propuesto varias composiciones para comunicar protección a las superficies metálicas corroides. En los últimos años, se ha prestado una atención considerable a las composiciones y sistemas que comunican una protección catódica contra la corrosión a las estructuras metálicas. Estos sistemas y composiciones son aplicables en la protección de tuberías subterráneas, tanques de almacenamiento y similares, así como de superficies metálicas en contacto con el agua, como los cascos de los buques, estructuras de soporte para los dispositivos de perforación, diques y similares.

15

20

En general, estos sistemas o composiciones utilizan una fuente externa de corriente eléctrica que mantiene catódica la superficie que ha de ser protegida o bien la propia composición protectora contra la corrosión forma una batería interna en la superficie metálica que ha de ser protegida. En estos últimos sistemas, los revestimientos contienen partículas metálicas que son más anódicas que la superficie metálica a proteger y por lo tanto actúan como ánodos sacrificados. En los revestimientos más corrientes de este último tipo, la composición está constituida por un ligante y un relleno. El ligante puede ser cualquier material ligante orgánico o inorgánico adecuado y el relleno está constituido por partículas metálicas conductoras que son más anódicas que el metal que

25

30

416805



1 ha de ser protegido. En el caso más frecuente, las partículas metálicas de estos revestimientos son partículas de cinc.

5 Aunque estas composiciones de revestimiento se han utilizado recientemente en grado considerable, se ha encontrado que las partículas metálicas, como el polvo de cinc, contribuyen considerablemente al precio de coste de esta composición. Además, frecuentemente es necesario utilizar cantidades apreciables de este relleno metálico relativamente costoso, v.g. 80 % o más del peso de la composición total, con objeto de conseguir la protección necesaria contra la corrosión de la superficie metálica.

15 El problema del alto precio de coste del relleno metálico ha sido resuelto sustituyendo una proporción importante del mismo por una ferroaleación refractaria desmenuzada, por ejemplo ferrofósforo. Como se describe en la patente estadounidense 3.562.124, se ha encontrado que por lo menos alrededor del 3 % y preferiblemente alrededor del 10 al 85 % del cinc, o de otras partículas metálicas conductoras, puede ser sustituido por las partículas desmenuzadas de una ferroaleación refractaria y que la composición resultante no solo es más barata que la composición de revestimiento convencional rica en cinc sino también, en la mayoría de los casos, posee una mayor eficacia de protección contra la corrosión.

20 Sin embargo, se ha encontrado que los substratos metálicos recubiertos con los revestimientos resistentes a la corrosión de la técnica anterior solo pueden ser soldados con eficacia con cierta dificultad. Es decir, las zonas próximas a la soldadura ya no quedan protegidas de la corrosión, la continuidad de la soldadura es mala y la duración del electrodo es relativamente corta. Como estas composiciones de revestimien

25

30

416805



1 to se destinan al uso en tuberías subterráneas, tanques de almacenamiento y similares, donde los tubos y accesorios se sueldan in situ, se deduce que las piezas revestidas deben ser soldables además de protegidas contra la corrosión.

OBJETOS DE LA INVENCION

5 Por tanto, un objeto primordial de este invento es una composición protectora contra la corrosión en superficies metálicas corroibles, que protege de la corrosión a los substratos metálicos y permite que los substratos recubiertos sean soldados sin destrucción sustancial del revestimiento anticorrosivo. Otro objeto es una composición mejorada protectora contra la corrosión en superficies metálicas corroibles que pueda soldarse y menos costosa que el material de revestimiento rico en cinc ahora usado. Estos y otros objetos del invento se pondrán de manifiesto a los expertos en la técnica en la descripción del invento que sigue.

15 COMPENDIO DE LA INVENCION

Persiguiendo los objetivos citados, esta invención comprende una composición adecuada para proteger contra la corrosión las superficies metálicas corroibles, constituida por un ligante y un relleno, encontrándose el relleno en cantidad suficiente para comunicar características de resistencia a la corrosión a la composición y estando constituido por una mezcla de una ferroaleación refractaria desmenuzada y un inhibidor anódico no metálico de la corrosión. Con esta composición, se ha encontrado que sustituyendo una parte o la totalidad de las partículas de cinc en la composición convencional de revestimiento rica en cinc por una ferroaleación refractaria desmenuzada, la protección a la corrosión obtenida es por lo menos igual a la conseguida cuando se utiliza sólo cinc y frecuentemente es mayor. Además, también se ha encontrado que el revestimiento es soldable, es decir, el substrato metálico revestido resultante puede ser soldado sin destrucción sustancial

416805



1973

1 de la resistencia a la corrosión comunicada al metal por la  
mezcla de ferroaleación refractaria e inhibidor no metálico  
en la zona de la soldadura. Más específicamente, en la prác-  
tica de esta invención, la composición para proteger las su-  
5 perfcies metálicas corroibles contiene el ligante en una pro-  
porción que convenientemente está comprendida entre 3 y 80 %  
del peso de la composición y preferiblemente en una proporción  
comprendida entre 3 y 50 % del peso de la composición, aproxi-  
madamente. Pueden utilizarse diversos materiales ligantes,  
10 tanto orgánicos como inorgánicos, dependiendo la elección de  
un ligante particular de las características que se desean en  
los revestimientos protectores para cada caso particular. Así,  
por ejemplo, el ligante utilizado puede ser cualquier resina  
sintética, como las resinas epoxi, caucho clorado, poliesti-  
15 reno, resinas de polivinilbutiral, resinas de acetato de po-  
livinilo, siliconas y similares. Además, también pueden utili-  
zarse ligantes inorgánicos, entre los que se encuentran los  
obtenidos a partir de silicatos, como los silicatos de meta-  
les alcalinos tales como silicato sódico, fosfatos, etilsili-  
20 catos hidrolizados, butiltitanatos y similares. Creemos que  
el uso de estos y otros materiales ligantes similares resulta-  
rá evidente para los expertos en la técnica, de forma que en  
cada caso puede seleccionarse el ligante particular adecuado  
para uso en la composición de esta invención.

25 Además del ligante, esta composición también con-  
tiene un relleno que se encuentra presente en una cantidad  
suficiente para comunicar a la composición características de  
resistencia a la corrosión. Típicamente, el relleno se encuen-  
tra en una proporción de por lo menos, 20 a 97 % del peso de la  
30 composición total, prefiriéndose unas cantidades comprendidas

416805



1 entre 40 y 93 % del peso de la composición, aproximadamente.  
Como se ha observado en lo que antecede, debido a las caracte-  
rísticas ampliamente diferentes de los materiales ligantes  
que pueden ser utilizados, la cantidad de relleno utilizada  
5 en cada caso, para comunicar propiedades de protección a la  
corrosión y de soldabilidad a la composición, puede ser en  
algunos casos superior o inferior a las cantidades típicas  
que hemos indicado aquí. Sin embargo, creemos que los exper-  
tos en esta técnica podrán determinar fácilmente la cantidad  
10 de relleno requerida en cada caso para comunicar la protec-  
ción contra la corrosión y las características de soldadura  
deseadas a la composición.

15 La porción de relleno de esta composición está  
constituída por una cantidad importante de partículas finas  
de una ferroaleación refractaria y una pequeña cantidad de  
un inhibidor no metálico. La ferroaleación desmenuzada se en-  
cuentra en la composición de relleno en una proporción que  
puede ser del 60 al 99 % del relleno en la composición y es  
conveniente que se encuentre en una proporción mínima de alre-  
20 dedor del 80 % del peso del relleno. Preferiblemente, la fe-  
rroaleación desmenuzada refractaria se encuentra en una pro-  
porción comprendida aproximadamente entre 85 o 95 % del peso  
del relleno de esta composición.

25 La composición de relleno comprende también una  
pequeña proporción de un inhibidor no metálico de la corro-  
sión. Estos inhibidores funcionan reduciendo la agresividad  
del ambiente hacia el metal impidiendo las reacciones de co-  
rrosión. Es decir, reducen la probabilidad de que se produz-  
can estas reacciones o reducen la velocidad de ataque o po-  
30 siblemente ejercen ambas funciones. Los inhibidores no metá

416805

- 7 -



1975

1

licos incluyen los que contienen aniones oxidantes como cromatos, nitritos y similares y aniones no oxidantes que contienen oxígeno como fosfatos, molibdatos, wolframatos, silicatos, benzoatos y similares.

5

Como ejemplos típicos de los inhibidores no metálicos, podemos citar los siguientes:

cromato de cinc

amarillo de cinc (un pigmento con la composición  $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ )

10

silicocromato de plomo

molibdato de cinc

fosfato de hierro

dicromato potásico

fosfato sódico

15

wolframato cálcico

silicato de aluminio

pirofosfato de cinc

dicromato de litio

benzoato de aluminio

20

nitrito estannoso.

También se incluyen las mezclas de estos y otros materiales equivalentes.

25

El inhibidor no metálico se encuentra solamente en proporciones minoritarias, preferiblemente inferiores al 40 % en peso. Se usa por lo menos alrededor del 1 % en peso y preferiblemente alrededor del 5 al 15 % en peso de este componente en la nueva composición.

30

Las composiciones de la invención pueden contener también pequeñas cantidades de partículas metálicas conductoras que son más anódicas que el sustrato metálico que ha

416805

- 8 -



17 SEP

1 de ser protegido y soldado. Sorprendentemente se ha encontra-  
do que unas cantidades sustanciales, es decir superiores a  
alrededor del 10 % del peso de la mezcla de relleno, afectan  
adversamente a la soldabilidad del metal recubierto. Por con-  
5 siguiente, solamente deben encontrarse en las composiciones  
de esta invención pequeñas cantidades de estas partículas me-  
tálicas, es decir de 0 a 10 % aproximadamente. Como es sabi-  
do, las partículas de cinc producen excelentes resultados so-  
bre el hierro y el acero desde el punto de vista de la pro-  
10 tección contra la corrosión y por esta razón se prefieren en  
general dichas partículas de cinc.

15 Sin embargo, pueden emplearse otras partículas me-  
tálicas como las de aluminio, magnesio y similares, así como  
partículas de aleaciones metálicas, siempre que estas partí-  
culas metálicas sean eléctricamente conductoras y más anódi-  
cas que el metal del substrato que ha de ser protegido.

20 La ferroaleación refractaria desmenuzada, que cons-  
tituye la porción principal de la carga de esta composición,  
puede ser una cualquiera de las diversas ferroaleaciones re-  
fractarias conocidas. Estas ferroaleaciones refractarias son  
las de ferromanganeso, ferromolibdeno, ferrosilicio, ferro-  
cromo, ferrovanadio, ferrocirconio, ferrotitanio, ferrowol-  
framio, ferroboro, ferrofósforo, carburo de hierro y simila-  
res. Además, también pueden emplearse las ferroaleaciones re-  
25 fractarias que contienen más de dos elementos metálicos, co-  
mo magnesio-ferrosilicio, ferrocromo-silicio, Siminal (conte-  
niendo alrededor de 20 % de cada uno de los elementos silicio,  
magnesio y aluminio, siendo el resto hierro) y similares. Las  
ferroaleaciones refractarias que son adecuadas para uso en  
30 las composiciones de esta invención son los materiales eléc-

416805

37



1 tricamente conductores, frágiles y prácticamente no reactivos  
en agua o soluciones ácidas o alcalinas diluídas. De las diver  
sas ferroaleaciones refractarias antes indicadas, en muchos  
5 casos se ha encontrado que el material preferido es el ferro-  
fósforo. Esta ferroaleación refractaria es una composición  
de fosfuro de hierro, que contiene generalmente alrededor de  
20 a 28 % en peso de fósforo y corresponde a una mezcla de  
Fe<sub>2</sub>P y FeP. Las impurezas principales que aparecen en el fe-  
rrofósforo son silicio, vanadio, cromo, níquel y manganeso,  
10 así como cantidades traza de otros elementos. Entre éstas,  
el silicio y el manganeso son las principales impurezas, en-  
contrándose típicamente en unas proporciones de hasta el 7 %  
en peso aproximadamente. El ferrofósforo es un subproducto  
en la manufactura comercial de fósforo elemental por reduc-  
15 ción en horno eléctrico de los minerales de fosfato, forman-  
do el hierro presente en los minerales de fosfato el material  
fosfuro de hierro.

20 Como se ha observado anteriormente, el inhibidor  
no metálico y la ferroaleación refractaria desmenuzada que  
constituyen esencialmente la porción de relleno en la compo-  
sición de esta invención se encuentran en forma finamente di-  
vidida. Es conveniente que las partículas de inhibidor, por  
ejemplo de amarillo de cinc, tengan un tamaño medio compren-  
dido aproximadamente entre 2 y 10 micras y preferiblemente  
25 entre unas 5 y 7 micras. Es conveniente que las partículas  
de la ferroaleación refractaria desmenuzada como el ferrofósfo  
ro tengan un tamaño medio comprendido entre 1 y 10 micras apro-  
ximadamente y de preferencia comprendido entre 1 y 5 micras  
aproximadamente.

30 Las partículas de inhibidor no metálico y la ferro-

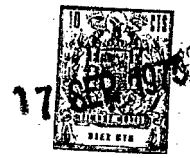
416805



1 aleación refractaria pueden ser sometidas a cualquier opera-  
ción de trituración y/o molienda adecuada para obtener produc-  
tos con unos tamaños de partícula dentro de los intervalos  
deseados antes indicados. En el caso de las ferroaleaciones  
5 refractarias, frecuentemente se ha encontrado que se obtienen  
mejores resultados, en cuanto al aumento de la protección con-  
tra la corrosión, limpiando la ferroaleación refractaria an-  
tes de la operación de trituración y/o molienda. Esta limpie-  
za se realiza convenientemente lavando la ferroaleación re-  
10 fractaria molida, como ferrofósforo, con una solución acuo-  
sa ácida, preferiblemente una solución acuosa de ácido clor-  
hídrico. Típicamente, la solución de ácido clorhídrico se uti-  
liza a una concentración comprendida aproximadamente entre  
1,0 y 12,0 % y la ferroaleación refractaria molida se lava  
15 con esta solución durante un periodo suficiente para formar  
una superficie activa sobre la ferroaleación refractaria. En  
general, son típicos unos tiempos de lavado de 1 a 4 horas  
aproximadamente. También se observará, naturalmente, que el  
tiempo de lavado varía en cada caso y, según la cantidad y  
20 grado de contacto que pueda obtenerse con las partículas de  
ferroaleación, puede ser mucho menor que los tiempos típicos  
dados aquí. Después la ferroaleación refractaria puede ser  
enjuagada con agua para separar el ácido residual y a conti-  
nuación secada antes de mezclarla con las partículas metáli-  
25 cas conductoras para formar la porción de relleno de esta  
composición.

Aunque no se sabe con certeza, se cree que en la ope-  
ración de molienda para conseguir el tamaño de partícula de-  
30 seado de la ferroaleación refractaria, la superficie de las  
partículas de ferroaleación refractaria se pasiva en alguna

416805



1 forma. El lavado con ácido antes descrito de las partículas  
molidas sirve por lo tanto para reactivar la superficie de las  
partículas de ferroaleación de manera que pueda obtenerse el  
beneficio máximo de su inclusión en las composiciones de esta  
5 invención.

Las composiciones de revestimiento de esta inven-  
ción pueden ser formuladas mezclando los componentes ligantes  
y resinosos, en las proporciones antes establecidas, emplean-  
do cualquier técnica de mezclado adecuada. Si se desea, el  
10 inhibidor y la ferroaleación refractaria desmenuzada pueden  
ser agregados independientemente al material ligante o pue-  
den ser premezclados en las proporciones deseadas para formar  
el componente de relleno que después puede ser mezclado con  
el ligante.

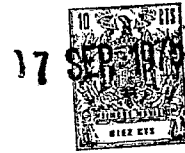
15 Según el ligante particular utilizado, la compo-  
sición también puede contener disolventes, agentes de curado,  
agentes suspensores, plastificantes y similares adecuados.  
Son ilustrativos de los disolventes adecuados a utilizar los  
siguientes: xileno, tolueno, esencia mineral, metanol, eta-  
20 nol, butanol, isopropanol, etil-butyl-cetona, metil-isobutil-  
cetona, éter monobutílico de etilenglicol, éter monoetílico  
de etilenglicol, acetato de éter monoetílico de etilenglicol,  
acetato de etilo, acetato de butilo y similares.

25 Son ilustrativos de los agentes de curado adecua-  
dos los siguientes: cobalto, plomo, manganeso, secativos co-  
mo los naftenatos, poliaminas como trietilentetramina, resi-  
nas de poliamida como las preparadas a partir de un ácido di-  
básico graso y etilendiamina, ácido fosfórico, ácido oxáli-  
co y similares.

30 Son ilustrativos de los plastificantes adecuados

416805

- 12 -



1 que pueden ser utilizados los siguientes: sebacato de diocti-  
lo, ftalato de dioctilo, adipato de dioctilo, dibenzoato de  
dietilenglicol, aceite de castor, ricinoleato de metilo, po-  
5 liésteres, aceite de soja epoxidado, ésteres epoxi, fosfato  
de tricresilo, bifenilos clorados, polifenilos clorados, pa-  
rafinas cloradas y similares.

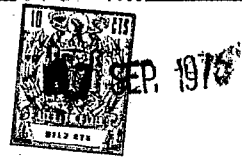
Típicamente, los disolventes pueden encontrarse  
en proporciones del orden de 5 a 60 % del peso de la compo-  
sición mientras que los agentes de curado y los plastifican-  
10 tes pueden encontrarse ambos en proporciones de hasta el 70 %  
del peso de la composición, respectivamente.

Naturalmente, se observará que las cantidades es-  
pecíficas de estos componentes, así como los tipos empleados,  
15 dependerán en cada caso del ligante particular así como de  
las características finales deseadas para la composición de  
revestimiento particular y su uso.

La composición así formulada puede ser aplicada  
entonces al substrato metálico que ha de ser protegido uti-  
lizando cualquier técnica adecuada como, por ejemplo, pulve-  
20 rización, a brocha, inmersión, inundación o similar. Típica-  
mente, las composiciones se aplican para producir un revesti-  
miento de película protectora con un espesor comprendido apro-  
ximadamente entre 0,5 y 5,0 mils (0,0127 y 0,127 mm), aunque  
también pueden emplearse unos espesores de revestimiento fue-  
25 ra de estos límites típicos, según las condiciones particu-  
lares de aplicación y el uso pretendido en cada caso. Es con-  
veniente que esta película esté formada por ligante en una  
proporción del orden del 3-70 % en peso y preferiblemente del  
orden del 7-50 % en peso y el relleno en una proporción del  
30 orden del 30-97 % en peso y preferiblemente del orden del 50-

416805

- 13 -



1 93 % en peso. Después de la aplicación del revestimiento al  
substrato metálico que ha de ser protegido, se realiza el  
secado y/o el curado del revestimiento.

5 El tipo y grado de secado o curado variará en ca-  
da caso, según la naturaleza específica del material ligante  
que se utiliza en la composición. Así, en algunos casos, pue-  
de calentarse para efectuar el secado o el curado del reves-  
timiento mientras que en otros casos puede ser suficiente un  
simple secado o curado al aire. Se ha encontrado que los re-  
vestimientos así formados proporcionan una excelente protec-  
10 ción contra la corrosión a los substratos metálicos a los  
que son aplicados. En este aspecto, se ha encontrado que es-  
tos revestimientos son útiles para proporcionar protección a  
una variedad de substratos metálicos, incluidos los substra-  
15 tos de metales férreos, cobre y similares. Como se ha obser-  
vado previamente, según el substrato metálico particular que  
ha de ser protegido, se variará el inhibidor no metálico en  
la porción de relleno en la composición de revestimiento con  
objeto de utilizar un inhibidor que pueda funcionar con el  
20 substrato metálico comunicándole la protección deseada.

En este aspecto, hay que observar que los revesti-  
mientos protectores de esta invención actúan anódicamente pa-  
ra comunicar la protección contra la corrosión a los substra-  
tos metálicos a los que son aplicados. Además, se ha encontra-  
do que la presencia de la ferroaleación refractaria desmenu-  
25 zada, como ferrofósforo, en estas composiciones actúa mejoran-  
do la protección anódica contra la corrosión proporcionada  
por el inhibidor no metálico de la composición. Aunque no se  
conoce el mecanismo exacto mediante el cual se produce esta  
30 mejora, se cree que en alguna forma la ferroaleación refrac-



416805

1       taria desmenuzada proporciona una superficie sobre la que  
puede transcurrir muy fácilmente la reacción catódica que tie  
ne lugar simultáneamente con la acción anódica sacrificadora  
del inhibidor. Así, se ha encontrado que los revestimientos  
5       de esta invención proporcionan una excelente protección de  
tipo anódico contra la corrosión en numerosos substratos me-  
tálicos en contacto con medios corrosivos, como tuberías sub  
terráneas, cascos de buques, plataformas de perforación marí-  
tima y similares.

10               Con objeto de que los expertos en la técnica pue-  
dan comprender mejor esta invención y la forma en que puede  
ponerse en práctica, incluimos los siguientes ejemplos espe-  
cíficos. En estos ejemplos, salvo indicación en contrario,  
las temperaturas se encuentran en °C y las partes y porcenta-  
15       jes se dan en peso. Sin embargo, se observará que estos ejem-  
plos son simplemente ilustrativos de esta invención y no de-  
ben ser considerados como limitativos de la misma.

EJEMPLOS 1-6

20               Se prepara una serie de composiciones de revesti-  
miento mezclando los componentes indicados en la siguiente  
tabla.

25

30

-----

-----

-----



1976

416805

TABLA

Ej.	Resina epoxi <sup>1</sup>	Ferro- fósforo	Cromato de cinc	Cinc en polvo	Agente suspen- sor <sup>2</sup>	Xilol
1	200 partes	1001	10,1	0	3,08	127,6
5	200 partes	960	50,5	0	3,08	127,6
3	200 partes	910	101	0	3,08	127,6
4	200 partes	758,3	252,8	0	3,11	127,6
5	200 partes	758,3	0	252,8	3,11	127,6
6	200 partes	0	0	1010,1	3,11	127,6

10

<sup>1</sup> La resina epoxi es una resina epoxi comercial identificada como una solución al 50 % de un 40 % de ácidos grasos de la soja y un 60 % del éter diglicidílico de bisfenol A en xilol con una viscosidad de W-Y (Gardiner).

15

<sup>2</sup> El agente suspensor es un agente tixotrópico comercial, Thixotrol ST, producto de la Baker Castor Oil con una densidad de 8,47 libras/galón (0,99 kg/l a 25°) y un peso específico de 1,021 a 25°/25°.

20

Cada una de las composiciones anteriores se mezcla con 0,5 partes de 6 % de naftenato de cobalto y 24 % de naftenato de plomo disueltas o suspendidas en un disolvente de esencia mineral.

25

Después unos paneles corrientes de 3" x 5" (76,2 x 127 mm) se recubren con las composiciones de revestimiento y estas soluciones se curan a la temperatura ambiente y a una humedad relativa del 50 % durante varios días. En los paneles recubiertos se determina la resistencia a la corrosión someténdolos al conocido ensayo de exposición a niebla salina (ASTM B-117) durante un máximo de 500 horas.

30

Los paneles recubiertos con las composiciones de

1416805



1 los Experimentos 1 a 4, después de 500 horas, no presentan formaciones de óxido ni abultamientos. En el Experimento 5, después de 48 horas, aparece óxido sobre el panel recubierto y al cabo de 26 horas se forman abultamientos.

5 El panel recubierto con la composición del Experimento 6, aunque soporta 500 horas de exposición sin formación de óxido, presenta ciertos abultamientos al cabo de 288 horas de la exposición y por lo tanto se considera algo inferior en este aspecto a los revestimientos de los Experimentos 1 a 4.

10

15

20

25

30

Las composiciones de revestimiento de los Experimentos 3 y 6 se utilizaron para recubrir unos paneles experimentales de acero laminado en frío de 4" x 12" (101,6 x 304,8 mm), por pulverización. Se aplicaron unas películas de  $3 \pm 0,3$  mils ( $0,076 \pm 0,0076$  mm) de espesor y se secaron al aire durante unas 72 horas a  $72 \pm 5^{\circ}\text{F}$  ( $22,2 \pm 2,7^{\circ}\text{C}$ ). Se recubrieron ambas caras de los paneles y después se colocaron dos paneles frente a frente. Un juego de dos paneles proporciona un sistema de soldadura suficiente para poder realizar una serie de 2000 soldaduras de puntos consecutivas utilizando un soldador de puntos Taylor Winfield de 75 KVA, utilizando el siguiente programa de soldadura:

550 libras (249,4 kg) - fuerza en electrodo.

12 ciclos - tiempo de soldadura

12500 amperios - corriente secundaria

0,25" (6,35 mm) - diámetro de los electrodos de cobre.

Los paneles recubiertos con la formulación del Experimento 3 dieron una soldadura con una resistencia a la cizalladura tensil de 1016 libras (457,2 kg) y un tamaño de pe-

416805



1 pita de 0,173" (4,4 mm). No se observó desgaste del electrodo. Por el contrario, los paneles recubiertos con la formulación del Experimento 6 (100 % de cinc en polvo como relleno) no se sueldan bajo estas condiciones.

5 EXPERIMENTOS 7-10

Se preparó una serie de composiciones de revestimiento mezclando los diversos componentes en las cantidades indicadas en la siguiente tabla:

TABLA I

10	<u>Experimento</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
	Componente				
	Resina ligante <sup>1</sup>	200	200	200	200
	Fe <sub>2</sub> P (23,4 % de P)	910,0	910,0	910,0	910,0
	Cromato de cinc básico	101,0	91,0	50,6	10,1
15	Cinc en polvo	0	10,1	50,6	91,0
	Naftenato de cobalto al 6 %	0,50	0,50	0,50	0,50
	Naftenato de plomo al 24 %	1,25	1,25	1,25	1,25
	Agente suspensor <sup>2</sup>	3,14	3,13	3,11	3,08
	Xileno	127,6	127,6	127,6	127,6
20	PVC <sup>3</sup>	63,60	63,43	62,78	62,09
	Viscosidad inicial <sup>4</sup> (segundos)	180	150	219	93,0
	No volátiles	82,9	83	83	83

25 <sup>1</sup> El ligante es una composición resinosa de éster epoxi comercial que contiene alrededor de 40 % de ácidos grasos de la soja y 60 % del éter diglicidílico de bisfenol A como solución al 50 % en xilol con una viscosidad (Gardiner) de W-Y

30 <sup>2</sup> El agente suspensor es un agente tixotrópico comercial, Thixotrol ST, producto de la Baker Castor Oil Company, con



416805

1

una densidad de 8,47 libras/galón (0,99 kg/l) y un peso específico de 1,081 a 25°/25°.

3

Concentración del pigmento en volumen

4

Viscosidad Ford en copa nº 4.

5

En estos experimentos, se utilizó la misma formulación básica y solamente se varió la proporción relativa de cromato de cinc y de cinc en polvo desde 10 % a 0 % y desde 0 % a 10 % manteniendo constante el contenido de ferrofósforo en un valor del 90 % de la mezcla de pigmentos.

10

Estas formulaciones se aplicaron por pulverización sobre paneles de acero de 4" x 12" (101,6 x 304,8 mm). Se recubrieron dos tipos de paneles experimentales de acero. Un grupo de paneles había sido tratado con una solución de un fosfato de metal alcalino mientras que el otro tipo era el panel experimental convencional de acero bajo en carbono laminado en frío. Los paneles preparados para la evaluación de las propiedades de resistencia a la corrosión se recubrieron con películas de 1,5 a 2,0 mils (0,038 a 0,05 mm) y los preparados para el ensayo de soldabilidad se recubrieron con una película de 2,5 a 3,0 mils (0,063 a 0,076 mm).

15

20

Los primeros paneles se secaron al aire durante 72 horas como mínimo y después se cocieron durante 45 minutos a 275°F (135°C). Estos últimos paneles se secaron al aire durante 96 horas antes de evaluar la soldabilidad.

25

Los tiempos de secado al tacto, secado no pegajoso y secado duro fueron determinados para todas las formulaciones sobre películas depositadas sobre los paneles de acero laminado en frío.

30

Las propiedades físicas de estas películas se encuentran en la siguiente tabla.

416805



TABLA II

Exp.	Fe <sub>2</sub> P 2 Zn en polvo básico			Seco al Impacto a 2 minutos inverso, a cuchilla	Adhesión Resist. de la película la. Megolm	5 0,110(B)	Niebla salina <sup>3</sup>		Inmersión NaCl 5%	Soldabilidad <sup>1</sup>				
	90	10	0				3	150 (68)		Abulta- miento, horas	Oxido horas	Abulta- miento, horas	Oxido horas	Tamaño de la pepita, pul- sadas (mm)
7	90	10	0	3	150 (68)	5	0,110(B)	500	240	336	72	0,052 (1,32)	914 (414,5)	+1,5 (0,038)
8	90	9	1	3	150 (68)	4	0,085(B)	500	326	336	216	0,197 (5,00)	1187 (538,5)	0 (0)
9	90	5	5	3	150 (68)	4	0,055(B)	500	326	336	336	0,035 (0,88)	993 (450,4)	1 (0,025)
10	90	1	9	3	150 (68)	6	0,053(B)	500	326	336	336	0,146 (3,70)	1147 (520,3)	+1 (0,025)

B - Paneles experimentales tratados con fosfato de metal alcalino

C - Paneles experimentales de acero bajo en carbono laminado en frío

1. La soldabilidad se evalúa usando: una fuerza en el electrodo de 500 libras (227 kg)

un tiempo de soldadura de 5 ciclos (corriente secundaria de 10.000 amperios)

Se usó un soldador de puntos de resistencia Taylor Winfield de 75 KVA, provisto de electrodos de cobre Ford tipo 1 VA 26B

2. Tiempo de secado medido utilizando un cronómetro circular Gardiner de secado

3. ASTM B-117 (límite del ensayo 500 horas - no aparecieron abultamientos ni óxido. Los datos inferiores a 500 horas indican el periodo de aparición de abultamientos u óxido e interrupción del ensayo)

4. ASTM D-870 modificado para usar 5% de cloruro sódico disuelto en agua desionizada, mantenida a 100°F (38°C). La duración del ensayo fue de 336 horas

5. Escala de clasificación Excelente - 10 Buena - 8 Regular - 6 Pobre - 4 Muy pobre - 2

416805

1

5

10

15

20

25

30

Exp.	Fe <sub>2</sub> P %	CrO <sub>3</sub> Zn básico	Zn polvo	Zn en tacto <sup>2</sup> , minutos	Seco al tacto <sup>2</sup> , inverso, libras (kg)	Impacto inverso, libras (kg)	Adhesión a cuchi- lla <sup>2</sup>	Resis- ta, Me.
7	90	10	0	3	150 (68)	5	0,110	
8	90	9	1	3	150 (68)	4	0,085	
9	90	5	5	3	150 (68)	4	0,055	
10	90	1	9	3	150 (68)	6	0,053	

B - Paneles experimentales tratados con fosfato de meta

C - Paneles experimentales de acero bajo en carbono la

1. La soldabilidad se evalúa usando: una fuerza en el  
un tiempo de sold

Se usó un soldador de puntos de resistencia Taylor  
1 VA 26B

2. Tiempo de secado medido utilizando un cronómetro c

3. ASTM B-117 (límite del ensayo 500 horas - no aparec  
indican el  
del ensayo

4. ASTM D-870 modificado para usar 5 % de cloruro sóda  
duración del ensayo fué de 336 horas

5. Escala de clasificación Excelente - 10 Buena

-----



TABLA II

Impacto inverso, a cu-chi-las (kg)	Adhesión a cuchilla <sup>5</sup>	Resist. de la película, Megohms	Niebla salina <sup>3</sup>		Inmersión NaCl 5% <sup>4</sup>		Soldabilidad <sup>1</sup>		
			Abultamiento, horas	Oxido horas	Abultamiento, horas	Oxido horas	Tamaño de la perita, pul-gadas (mm)	Desgana miento en el, libras (kg)	Desgaste eléctrico, mils
150 (68)	5	0,110(B)	500	240	336	72	0,052 (1,32)	914 (414,5)	+1.5 (0,038)
		(C)	500	24	312	24	0,086 (2,18)	1233 (559,2)	2 (0,051)
150 (68)	4	0,085(B)	500	326	336	216	0,197 (5,00)	1187 (538,5)	0 (0)
		(C)	500	24	312	72	0,173 (4,40)	1293 (586,4)	+1 (0,025)
150 (68)	4	0,055(B)	500	326	336	336	0,035 (0,88)	993 (450,4)	1 (0,025)
		(C)	500	24	312	48	0,146 (3,70)	1147 (520,3)	+1 (0,025)
150 (68)	6	0,053(B)	500	326	336	336	0,052 (1,32)	1183 (536,6)	+1 (0,025)
		(C)	168	24	168	48	0,151 (3,83)	1225 (555,6)	0 (0)

ados con fosfato de metal alcalino

ucero bajo en carbono laminado en frío

usando: una fuerza en el electrodo de 500 libras (227 kg)

un tiempo de soldadura de 5 ciclos (corriente secundaria de 10.000 amperios)

sde resistencia Taylor Winfielá de 75 KVA, provisto de electrodos de cobre Ford tipo

lizando un cronómetro circular Gardiner de secado

ro 500 horas - no aparecieron abultamientos ni óxido. Los datos inferiores a 500 horas indican el periodo de aparición de abultamientos u óxido e interrupción del ensayo)

usar 5% de cloruro sódico disuelto en agua desionizada, mantenida a 100°F (38°C). La sayo fué de 336 horas

Excelente - 10 Buena - 8 Regular - 6 Pobre - 4 Muy pobre - 2

1416805

- 20 -



1975

1 Se observará que en algunos casos las ferroaleaciones refractarias de estas composiciones pueden ser sustituidas por otros materiales refractarios similares que sean eléctricamente conductores, frágiles y sustancialmente no reactivos en agua o soluciones ácidas o alcalinas diluidas. 5 Son típicos de estos materiales los carburos, nitruros, boruros y siliciuros de titanio, circonio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, torio y hafnio, carburos de silicio así como los fosfuros de boro, cadmio, calcio, 10 cromo, cobalto, manganeso, molibdeno, níquel, tántalo, torio, estaño, titanio, wolframio, vanadio, circonio y similares.

15 Aunque hemos descrito diversas realizaciones de la invención, las composiciones y métodos descritos no deben considerarse limitativos del alcance de la invención ya que es posible introducir variaciones en la misma y pretendemos que cada elemento descrito en cualquiera de las siguientes reivindicaciones se considere como preferido a todos los 20 elementos equivalentes para conseguir prácticamente los mismos resultados de manera esencialmente igual o equivalente, pretendiendo cubrir la invención ampliamente cualquiera que sea la forma en que se utilicen sus principios.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento soldable protectora contra la corrosión, que comprende un ligante y un relleno, estando constituido el relleno por una proporción mayoritaria de una ferroaleación refractaria desmenuzada y una proporción mi-

1416805



1 noritaria de un inhibidor no metálico de la corrosión y pol-  
vo de cinc cuyo procedimiento se caracteriza porque compren-  
de:

5 a) desmenuzar una ferroaleación refractaria a un  
tamaño medio de partícula aproximadamente entre 1 y 10 mi-  
cras;

b) activar la superficie de la ferroaleación re-  
fractaria desmenuzada por lavado con ácido,

10 c) desmenuzar un inhibidor de la corrosión no  
metálico a un tamaño medio de partícula comprendido entre 2  
y 10 micras,

d) mezclar la ferroaleación refractaria desme-  
nuzada, el inhibidor de la corrosión no metálico desmenuza-  
do y el polvo de cinc con el ligante.

15 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde el ligante constituye alrededor del 3 al 80 % del pe-  
so de la composición y el relleno se encuentra en una pro-  
porción comprendida aproximadamente entre 20 y 97 % del pe-  
so de la composición.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
donde el ligante constituye alrededor del 3 al 50 % en peso  
y el relleno se encuentra en una proporción comprendida -  
aproximadamente entre 40 y 93 % en peso.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 2,  
donde la ferroaleación refractaria desmenuzada se encuentra  
en una proporción de aproximadamente 60 a 99 % del peso del  
relleno.

30 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4,  
donde la ferroaleación refractaria desmenuzante se encuen-  
tra en una proporción de por lo menos el 80 % del peso del



1416805

1

relleno, aproximadamente.

5

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde la ferroaleación refractaria desmenuzada se encuentra en una proporción que oscila aproximadamente entre el 85 y 95 % del peso del relleno.

10

7. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el inhibidor no metálico se encuentra en una proporción comprendida aproximadamente entre 1 y 40 % del peso del relleno.

15

8. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde la ferroaleación refractaria es ferrofósforo.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el ferrofósforo tiene un tamaño medio de partícula comprendido aproximadamente entre 1 y 10 micras y la superficie del ferrosfósforo es activada por lavado con ácido.

20

10. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el inhibidor metálico es cromato de cinc.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10, donde el cromato de cinc tiene un tamaño medio de partícula comprendido aproximadamente entre 2 y 10 micras.

25

12. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el inhibidor no metálico es amarillo de cinc.

13. Un procedimiento según la Reivindicación 12 donde el amarillo de cinc tiene un tamaño medio de partícula comprendido aproximadamente entre 2 y 10 micras.

30

14. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO SOLDABLE PROTECTORA CONTRA LA CORROSION.



416805

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 11 de Julio de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30