

436075

-8 ABR. 1975

P.- 60.016

M&G-163.101
SPAIN

Int. Cl.: C23F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ECONOMICS LABORATORY, INC.

entidad norteamericana

establecida en Osborn Building, 370 Wabasha Street,
St. Paul, Minnesota 55102,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO MEJORADO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION
DE REVESTIMIENTO"
(Clase Internacional C09D)

Un aspecto importante en la tecnología de la inhibición de la corrosión ha sido la búsqueda de un material orgánico que proporcione buena protección del metal, y que, sin embargo, sea fácilmente eliminado por disolventes sin calentar, de toxicidad relativamente baja.

Hay gran abundancia de bibliografía de patentes y científica respecto a composiciones de revestimiento para inhibir la corrosión, a base de aceites, que no forman revestimiento permanente, difícil de quitar. Algunas de esas composiciones son de naturaleza análoga a las pinturas, y forman una piel resistente, mientras que otras pueden permanecer líquidas. Como representativas de la bibliografía de patentes de los EE.UU., véanse las siguientes patentes: 2.421.672 (Wilson) y 3.035.926 (Larrieu). Otras patentes de los EE.UU. de interés incluyen: 1.630.101, 2.128.523, 2.348.715, 2.421.672, 2.796.353, 3.033.808, 3.137.583, y 3.260.609.

En años recientes se han dado grandes pasos para mejorar la impermeabilidad al agua de revestimientos separables o eliminables, a prueba de herrumbre, para metales. Se ha desarrollado una clase de complejos inorgánico-orgánicos para formar una capa de cristales que se solapan a modo de escamas de pescado. Los cristales pueden ser más eficaces que los aceites hidrocarbo-

nados y similares, para proporcionar una barrera a la humedad. Un tipo de composición que usa esta tecnología comprende un sulfonato de metal alcalinotérreo tixotrópico, tipo gel, y un material de revestimiento que comprende una resina de petróleo o cera o similar, todo ello distribuido por un disolvente hidrocarbonado. El sulfonato de metal alcalinotérreo tiene una naturaleza inorgánica-orgánica muy peculiar, debido al hecho de que está "sobrealcalinizado", es decir, neutralizado con más que la cantidad estequiométrica de una sal alcalinotérrica, por ejemplo carbonato cálcico. Se dispone de uno de tales productos bajo la marca registrada "SACI" 300; para un tipo similar de composición, véase la patente de los EE.UU. 3.565.843 (Kassinger), concedida el 23 de febrero de 1971. ("SACI" es marca registrada de la Continental Oil Company). Otro tipo de concentrado "SACI" para evitar la herrumbre es un material tipo grasa designado en el comercio como "SACI" 200. Sin embargo, los productos tipo aceite para evitar la herrumbre basados en "SACI" 200 solo se recomiendan para uso como revestimientos protectores interiores. Para una descripción detallada del complejo orgánico-inorgánico que se obtiene sobreneutralizando un ácido sulfónico orgánico con una base de metal alcalinotérreo o alcalino, véase la patente de los EE.UU. 3.452.124 (Wurst

ner), concedida el 1 de julio de 1969. La patente de Wurstner contiene también una discusión del sistema coloidal obtenido dispersando el complejo orgánico-inorgánico en un soporte o dispersante aceitoso, tal como los hidrocarburos alcohólicos, cicloalcohólicos y arílicos, y fracciones de petróleo líquidas.

Desgraciadamente, ha resultado difícil aprovechar completamente los llamados concentrados "sobrealcalinizados" para inhibición de la herrumbre. Estos concentrados, y las dispersiones que los contienen, se eliminan del metal con demasiada facilidad. Además, cualquier alteración del revestimiento sobre el metal puede interferir con la relación de solapamiento de los cristales del complejo, tipo escamas de pescado, reduciendo así significativamente la eficacia de la barrera a la humedad. En cualquier caso, los ensayos de pulverización con sal indican que empieza a haber una corrosión sustancial del sustrato metálico tan temprano como dos o tres días después de revestir el metal y comenzar el ensayo (por ejemplo, el ensayo especificado por la especificación militar MIL-R-21006). Se han hecho intentos para perfeccionar la resistencia del revestimiento de complejo orgánico-inorgánico a la pulverización de sales, con más de una docena de agentes orgánicos incompatibles con el agua, pero ninguno de esos agentes parece mejorar sig-

nificativamente los resultados del ensayo.

Por tanto, la presente invención contempla una composición para inhibir la corrosión, o para evitar la corrosión, que mejora mucho la eficacia de los complejos orgánico-inorgánicos antes mencionados.

Definiciones

Los siguientes términos se usan repetidamente en la presente solicitud de patente, y se ha de entender que tienen los siguientes significados:

"Aceite secante" se refiere a líquidos orgánicos aceitosos o aceites grasos insaturados que, cuando se aplican a una superficie en forma de película delgada, absorben fácilmente oxígeno del aire y forman sustancias resistentes y elásticas por "secado", es decir, por endurecimiento o solidificación mediante reacciones de oxidación, que probablemente implican un ataque por el oxígeno del aire sobre los puntos insaturados de las moléculas del aceite secante. Se cree actualmente que el procedimiento de "secado" implica la polimerización de los grupos dieno o trieno conjugados, mediante adición del tipo de Diels-Alder. Los aceites secantes pertenecen típicamente al "grupo del ácido linolénico" de los ésteres de triglicérido. Es decir, los ácidos obtenidos hidrolizando estos aceites o ésteres de glicerilo comprenden típicamente una mezcla de ácidos carboxíli-

cos insaturados alifáticos, incluyendo al menos algo de ácido linolénico o algún ácido carboxílico C_6-C_{24} similar. Algunos de los ácidos carboxílicos alifáticos pueden ser saturados, y los ácidos insaturados contienen usualmente un radical alquenoilo, alcadienoilo o alcatrienoilo, particularmente un radical trieno conjugado. La mayoría de los ácidos están en el intervalo $C_{12}-C_{18}$, particularmente los ácidos C_{16} y C_{18} . Se conocen aceites secantes sintéticos, pero los aceites secantes más comunes son productos naturales obtenidos de soja, nuez del árbol de la cera, linaza, cáñamo, pepitas de pomelo, pepitas de naranja, nuez inglesa, germen de trigo, y cualquiera de las fuentes usuales de aceite tung. Los aceites secantes se obtienen también de aceites de pescado y aceites de ricino deshidratados. Como se explicará subsiguientemente, el aceite secante preferido es el aceite tung.

"Diluyente de aceite hidrocarbonado" se refiere a líquidos predominantemente hidrocarbonosos, de peso molecular relativamente alto, obtenidos típicamente de petróleo, alquitrán de carbón o similares. Estos líquidos pueden comprender materiales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Para diluir los materiales "SACI" de tipo grasa antes descritos se considera que los hidrocarburos clorados son equivalentes a los com-

puestos originales derivados de petróleo o de alquitrán de carbón, y por tanto están incluidos dentro del ámbito del término "hidrocarburo" para los fines de la invención. Entre estos materiales hidrocarbonados se encuentran los aceites parafínicos (que comprenden principalmente hidrocarburos de cadena recta saturados y una pequeña cantidad de compuestos insaturados) y los aceites nafténicos (que contienen un tanto por ciento elevado de cicloalifáticos, tales como ciclopentano y ciclohexano y sus derivados). Estos aceites tienen preferiblemente un intervalo de ebullición por encima de 150°C, por ejemplo 175°C o más, y preferiblemente tienen una viscosidad menor que la de los concentrados tipo grasa, típicamente disponibles en el comercio, del "complejo inorgánico-orgánico".

"Complejo inorgánico-orgánico" se refiere a la combinación de una sal sulfonato y una sal inorgánica de metal alcalino, con lo que la estructura cristalina de la porción inorgánica del complejo es de plaquitas, y de carácter formador de película. Son ejemplos típicos de tales complejos inorgánico-orgánicos los sulfonatos sobre neutralizados o "sobrealcalinizados" descritos en las patentes de los EE.UU. de Wurstner (3.453.124) y Kassinger y otros (3.565.843), antes mencionadas. Como será evidente por estas patentes y la bibliografía comercial de la

Continental Oil Company respecto al "SACI" (marca registrada), los complejos están disponibles en una variedad de fórmulas de dispersión y concentraciones, pero no generalmente como tal complejo por sí mismo.

5

Resumen de la invención

10

Se ha descubierto ahora que la combinación de un aceite secante y un concentrado tipo grasa que comprende el complejo inorgánico-orgánico, en ciertas proporciones seleccionadas, puede ser más eficaz que el concentrado solo o el aceite secante solo. Los ensayos de comparación indican que la combinación de aceite secante/concentrado con complejo inorgánico-orgánico es más eficaz que cualquiera de los componentes solos, según un factor de 2 o más (por ejemplo un factor de 5 a 10). Las proporciones elegidas para la invención son como sigue:

15

20

25

- (a) aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso de un concentrado tipo grasa que comprende el complejo inorgánico-orgánico dispersado de forma estable en menos de 4 partes, por parte de dicho complejo, de una fase aceitosa líquida esencialmente inerte (por ejemplo un diluyente de aceite hidrocarbonado); y
- (b) aproximadamente 2 a aproximadamente 10% en peso de un aceite secante.

El resto de la composición comprende un dilu-
yente de aceite hidrocarbonado, que puede ser el mismo
que o diferente de la fase aceitosa líquida inerte del
concentrado tipo grasa. Dicho de otra forma, los prin-
cipales ingredientes activos de la composición compren-
den un concentrado inorgánico-orgánico viscoso y el
aceite secante, en proporción de aproximadamente 1,3:1
a aproximadamente 6:1 (preferiblemente no más de 4:1),
con suficiente diluyente para reducir el nivel de visco-
sidad para fines de revestimiento (por ejemplo revesti-
miento por flotación). Un nivel de viscosidad preferi-
do es 50 - 300 centipoises (cps) a 23°C. El nivel de
viscosidad se elige preferiblemente de manera que se
permita la deposición de al menos 1,0, preferiblemente
al menos 5,5, gramos de ingredientes activos por metro
cuadrado de metal a proteger, por métodos de revesti-
miento por flotación; con lo cual, tras secado del re-
vestimiento (procedimiento análogo al secado de pintu-
ra), se obtiene generalmente un revestimiento sólido
seco con un espesor mínimo mayor que aproximadamente 5
micras. Si se necesitan revestimientos más gruesos, se
pueden obtener revestimientos con un espesor general-
mente uniforme de hasta aproximadamente 125 micras.

Aunque en la composición se pueden incluir
ceras, disolventes para eliminar huellas dactilares, y

similares, no se prefieren en el contexto de la invención. Cuando se usa aceite tung como el componente de aceite secante, también es innecesario incluir "secantes", es decir, aditivos químicos usados para acelerar el período de secado de los aceites secantes. Si se usan otros aceites secantes tales como aceite de linaza, se prefiere incluir un secante. También se pueden incluir en la composición tixótropos y agentes espesantes; sin embargo, para la mayoría de los usos, el complejo inorgánico-orgánico proporciona la tixotropía suficiente. Para proteger a los metales féreos frente a la herrumbre, las proporciones preferidas son 12,5 a 25% en peso del concentrado tipo grasa, 3 - 9% en peso de aceite tung (u otro aceite secante adecuado), y al menos 60% en peso de un diluyente de aceite hidrocarbonado para el concentrado tipo grasa. Si el concentrado tipo grasa ya ha sido diluído con aceite hidrocarbonado o similar, se puede obtener una composición de la invención añadiendo aproximadamente 2 a aproximadamente 10 partes en peso del aceite secante por cada 100 partes en peso del concentrado diluído.

Ordinariamente se prefiere excluir de la composición pigmentos y dispersoides o emulsoides polímeros orgánicos (por ejemplo sólidos de látex), de manera que los usuarios de la composición no supongan que es una

pintura que se puede aplicar con una brocha de pintar. La aplicación de la composición a brocha o por frotamiento parece interferir con la orientación de las plaquitas protectoras del complejo inorgánico-orgánico; por tanto, los métodos de aplicación preferidos son revestimiento por flotación y pulverización.

Dado que un concentrado típico tipo grasa, del complejo inorgánico-orgánico, contiene más del 25% en peso, y típicamente 50 - 70% en peso del complejo por sí mismo, las proporciones usadas en la invención se pueden volver a indicar como sigue:

(a) aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso del complejo inorgánico-orgánico;

(b) aproximadamente 2 a aproximadamente 10% en peso del aceite secante; y

(c) esencialmente el resto hasta 100% (por ejemplo al menos 75% en peso) de diluyente de aceite hidrocarbonado.

Los ingredientes activos, expresados de esa manera, están en una proporción complejo/aceite secante de aproximadamente 1:1 - 3:1. La dilución de los ingredientes activos hasta, por ejemplo, el nivel de 50 - 300 cps permite la disposición de al menos aproximadamente 1,0 gramos de estos ingredientes activos por metro cuadrado de metal a proteger.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describirán en detalle los complejos inorgánico-orgánicos, los aceites secantes y los diluyentes de aceite hidrocarbonado usados en esta composición.

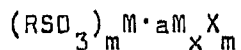
5

Complejos inorgánico-orgánicos y concentrados que los contienen

Como será evidente por la discusión precedente en lo que se refiere a los complejos inorgánico-orgánicos, los complejos preferidos se pueden caracterizar como sales sobreneutralizadas de ácidos sulfónicos orgánicos. Estas sales sobreneutralizadas o "sobrealcalinizadas" se pueden caracterizar por la siguiente fórmula estructural:

10

15



donde R representa un grupo alcohol-arilo, por ejemplo $C_{22}H_{45}Ph-$ (donde $-Ph-$ representa fenileno);

M representa un metal de valencia m;

20

m representa la valencia de M, y preferiblemente es un entero comprendido entre 1 y 4, más típicamente 1 ó 2;

X representa un anión básico que tiene una valencia x;

25

x representa la valencia de X, y es típicamente un entero comprendido entre 1 y 3; y

a representa el exceso respecto a la estequiometría, en equivalentes, para la sal básica $M_x X_m$. Por tanto, a es mayor que 0 y preferiblemente mayor que 1. Como se muestra por la patente de los EE.UU. 3.453.124 (Wurstner), no son desusados valores de a de 3 ó 4, y son permisibles valores de aproximadamente 8 ó más.

Los complejos inorgánico-orgánicos están disponibles en concentrados tipo grasa en los que el complejo inorgánico-orgánico ha sido dispersado de forma estable en un diluyente aceitoso inerte. Se dice que la cantidad de complejo inorgánico-orgánico en esos concentrados asciende a por lo menos 25% en peso, y más típicamente 50 - 70% en peso. Por tanto, la cantidad de diluyente aceitoso es típicamente aproximadamente 65 - 100 partes por 100 en peso, basado en el peso del complejo. Sin embargo, dado que el orden de adición de los ingredientes que constituyen una composición de la invención no es crítico, la dilución del componente complejo inorgánico-orgánico/dispersante hasta niveles que se aproximen a los niveles reales de uso de la invención (por ejemplo aproximadamente 10 - 15% en peso de complejo por sí mismo, dispersado en aceite) se puede efectuar antes de la adición del aceite secante. Así, se puede usar un concentrado diluido que contenga, por ejemplo, 85% de aceite hidrocarbonado, sin sustancial modifica-

ción de esta invención.

El concentrado preferido para evitar la herrum
bre consiste esencialmente en una dispersión tipo grasa
del complejo inorgánico-orgánico en aceite, y tiene las
siguientes propiedades físicas y químicas:

Peso específico a 16°C: 0,983 g/cc

Viscosidad Brookfield (vástago nº 6 a 10 rpm):
55.000 centipoises.

Punto de inflamación, ensayo PMCC ASTM D-93:
163°C

Punto de fusión: 288°C

"No volátiles" (Norma federal 141A, Método
4041.1): 100% en peso

Cenizas sulfatadas, ensayo ASTM D-874: 24,5%

Este producto, designado en el comercio como
"SACI" 200 (marca registrada) es muy polar y tixotrópi-
co. Es compatible con los hidrocarburos aromáticos, ali-
fáticos o clorados comúnmente usados como diluyentes. Se
cree que la cantidad de complejo inorgánico-orgánico dis-
persada en el aceite es aproximadamente 60% en peso, y
se cree que el complejo es el tipo de sulfonato cálcico/
carbonato cálcico que tiene la fórmula $(RSO_3)_2Ca \cdot aCaCO_3$,
donde R y a tienen el significado indicado antes. Aunque
el "SACI" 200 se recomienda para uso en revestimientos
protectores interiores solamente, en el contexto de la

invención se prefiere para uso a la intemperie. El producto relacionado con este para la intemperie, "SACI" 300, es menos preferido en la invención, debido a su punto de inflamación más bajo.

5 En las realizaciones preferidas de la invención, la cantidad de "SACI" 200 es ordinariamente al menos 12,5% en peso, y generalmente no más de 25% en peso. Se obtiene una inhibición óptima de la herrumbre a un nivel de concentración de al menos aproximadamente
10 15% en peso del "SACI". Las concentraciones por encima de aproximadamente 20% en peso no son necesarias para cumplir ni siquiera los muy rigurosos requisitos del en-
 sayo de pulverización con sal establecido por la Oficina de Buques de la Marina de los EE.UU., es decir, el
15 ensayo MIL-R-21006. Para metal liso, incluso las menores concentraciones del "SACI" antes mencionadas parecen proporcionar una protección suficiente para que los metales férricos cumplan con la especificación militar MIL-R-21006.

20

Aceites secantes

 Como se ha indicado anteriormente, el aceite secante preferido es el aceite tung. Aunque el aceite tung por sí mismo, o el aceite tung en combinación con
25 diversos hidrocarburos, no proporciona a los metales fé-

reos protección adecuada para cumplir con los requisitos de la especificación militar antes mencionada, proporciones apropiadamente elegidas de aceite tung, en combinación con el complejo inorgánico-orgánico, en un diluyente adecuado, proporcionaron una protección que cumple con o incluso supera estos requisitos. Se ha hallado que las cantidades muy pequeñas de aceite tung (por ejemplo menos que 2% en peso de la composición inhibidora de la corrosión) no parecen aportar nada significativo a la protección proporcionada por el propio complejo inorgánico-orgánico. Por otra parte, las cantidades grandes de aceite tung (por ejemplo más del 10% en peso) pueden incluso perjudicar a la protección proporcionada por el complejo. Este último fenómeno parece estar causado por una tendencia excesiva al agrietamiento, comunicada por la alta concentración de aceite tung. Aunque la invención no está atada a teoría alguna, se cree que el aceite tung forma una piel resistente y flexible que cierra herméticamente a los cristales de complejo inorgánico-orgánico en la relación apropiada de capa plana, a lo largo de la superficie del metal. Una concentración demasiado pequeña del aceite tung u otro aceite secante no forma una piel adecuada, mientras que demasiado aceite secante conduce aparentemente a la formación de grietas en la piel, y quizá a alteraciones en

la capa plana de cristales. De 3 a 9% en peso de aceite secante es adecuada para la mayoría de las composiciones de esta invención, prefiriéndose 6 - 8% en peso. En base a partes por cien, el intervalo de 3 - 9% es, para los fines de esta invención, aproximadamente equivalente a 3 - 9 p%r.

Se han obtenido resultados adecuados con proporciones similares de otros aceites secantes, tal como aceite de linaza. Sin embargo, se prefiere combinar el aceite de linaza con un "secante". Como es sabido en la técnica, los secantes típicos son jabones o sales de ácido carboxílico con metales (por ejemplo Co, Mn, Pb, Cr, Ni, Zn, y otros metales que tienen una valencia de 2 - 7), por ejemplo linoleatos, naftenatos, resinatos, etc.

Los expertos en la técnica idearán otros aceites secantes y combinaciones de aceites secantes con secantes adecuados.

Diluyentes de aceite hidrocarbonado

Los diluyentes preferidos usados en la invención son los aceites parafínicos y los aceites nafténicos, que generalmente hierven en un intervalo de temperaturas y no tienen puntos de ebullición nítidos. El intervalo de ebullición de, por ejemplo, el queroseno es

típicamente de aproximadamente 175 - 325°C. Los aceites parafínicos y nafténicos que hierven a temperatura alta tienen intervalos de ebullición que empiezan a aproximadamente 250°C, por ejemplo 260°C o más. Los aceites nafténicos tienden a ser ligeramente menos caros, y actualmente se prefieren. Los concentrados disponibles en el comercio del complejo inorgánico-orgánico ya contienen típicamente 40% en peso o más de uno de esos aceites derivados de petróleo o alquitrán de carbón.

10 Composiciones para inhibición de la corrosión, y métodos de aplicación

Por tanto, la composición para revestimiento líquida inhibidora de la herrumbre más preferida, de la invención, consiste esencialmente en:

15 15 - 20 partes en peso del concentrado tipo grasa del complejo inorgánico-orgánico, formador de película, formador de micela (por ejemplo un concentrado que tenga una viscosidad mayor que 50.000 cps a 25°C);

20 6 - 8 partes en peso de aceite tung; y

esencialmente el resto de la composición, por ejemplo de aproximadamente 72 a aproximadamente 79 partes en peso, de un aceite hidrocarbonado tal como un aceite nafténico, como diluyente del concentrado tipo grasa y el aceite tung.

25 Esta composición se puede obtener mezclando

los ingredientes en virtualmente cualquier orden de adición. El método más conveniente de preparación es comenzar con el concentrado tipo grasa (en vez de obtener el complejo inorgánico-orgánico en forma esencialmente pura), ya que los concentrados son la forma común del complejo disponible en el comercio. El aceite secante (por ejemplo aceite tung) se puede añadir directamente al concentrado, o más preferiblemente mezclar con el diluyente de aceite hidrocarbonado, antes de añadir el diluyente al concentrado. La adición del diluyente y el aceite secante no parece cambiar la relación de fase fundamental existente en el concentrado. Es decir, el complejo inorgánico-orgánico permanece dispersado de forma estable por toda la fase de dispersante líquido que comprende aceite secante y aceite diluyente. (Los aceites secantes son típicamente miscibles en líquidos hidrocarbonados, en cualesquiera proporciones, y pueden formar una sola fase dispersante con tales líquidos).

El método preferido para aplicar una composición de la invención es depositar la composición sobre superficies metálicas sin esencialmente nada de fuerza de cizalla aplicada al área de deposición. Es decir, preferiblemente se evitan la aplicación a brocha, por frotamiento, y similares, ya que cualquier fuerza de ci

zalla aplicada al revestimiento resultante puede desorientar los cristales del complejo inorgánico-orgánico, conduciendo a discontinuidades en la película de cristales, tipo escamas de pescado, sobre la superficie del metal. El medio más eficaz para depositar un revestimiento de espesor apropiado, sin aplicar fuerza de cizalla al material depositado, es el "revestimiento flotante" o "revestimiento en flotación". La pulverización es otra técnica adecuada.

El revestimiento en flotación es un método bien conocido para revestir el interior de depósitos, por ejemplo depósitos de lastre para barcos, barcazas, torres perforadoras de petróleo marinas, etc. Se llena el depósito de agua, se vierte sobre la superficie del agua la composición inhibidora de la corrosión, más ligera que el agua, y luego se drena el agua del depósito. La capa flotante de agente contra la corrosión se deposita sobre las paredes laterales y el fondo del depósito a medida que se drena el agua.

En un método de aplicación según la invención, el revestimiento resultante contiene un aceite secante que absorbe oxígeno del aire y se seca a una capa protectora sólida, resinosa, sobre la capa de complejo inorgánico-orgánico. Cuando la concentración de aceite secante se elige de acuerdo con las enseñanzas de la pre

sente invención, la capa protectora sólida resultante es blanda, en vez de frágil, y tiene poca o ninguna tendencia al agrietamiento. La totalidad de la capa contra la corrosión (incluyendo el aceite secante solidifi-
5 cado y el complejo inorgánico-orgánico, y cualquier diluyente hidrocarbonado retenido) se separa fácilmente con disolventes de desengrasar sin calentar, relativamente no tóxicos.

Los siguientes ejemplos ilustran el principio
10 y la práctica de la invención. El concentrado tipo grasa de complejo inorgánico-orgánico, usado en estos ejemplos, fue "SACI" 200 (marca registrada) o "SACI" 300 (marca registrada), que han sido descritos en detalle
15 anteriormente, y a los que en el texto de los ejemplos se aludirá simplemente por la designación de la marca registrada. A no ser que se indique otra cosa, todas las cantidades o tantos por ciento son en peso. La evaluación de las composiciones producidas según estos ejemplos fue según ensayos normalizados tales como el ensayo
20 de pulverización con sal esquematizado en la especificación militar MIL R-21006 (Bu-SHIPS), corrección 2, 3 de abril 1959.

EJEMPLO 1

Los siguientes ingredientes se mezclaron en
25 las cantidades indicadas:

	<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>
	Aceite nafténico	79
	Aceite tung	6
	"SACI" 200*	<u>15</u>
5	TOTAL	100

* Marca registrada de Continental Oil Company; complejo inorgánico-orgánico descrito anteriormente.

10 Para mezclar esta composición se mezclaron entre sí el aceite tung y el aceite nafténico, y se usaron para diluír el "SACI" 200. El comportamiento de esta composición, y de todas las demás composiciones descritas en estos ejemplos, se da en la Tabla I más adelante.

15 EJEMPLO 2

La formulación de este ejemplo fue idéntica a la del Ejemplo 1, salvo en que se usaron 15 partes en peso de "SACI" 300 en vez de las 15 partes de "SACI" 200. El "SACI" 300 es un concentrado esencialmente similar, salvo en que contiene algo de cera y un disolvente de bajo punto de inflamación.

20

EJEMPLO 3

La formulación de este ejemplo fué como sigue:

25

	<u>Ingrediente</u>	<u>% en peso</u>
	Aceite nafténico	74
	Aceite tung	6
	"SACI" 200*	<u>20</u>
5	TOTAL	100

* Véase el Ejemplo 1

EJEMPLOS 4 - 16

10 El fin de estos ejemplos fue ensayar variaciones de la formulación del Ejemplo 1.

Las formulaciones para estos ejemplos se exponen en la tabla siguiente:

	<u>Ejemplo</u>	<u>Ingrediente en tanto por ciento en peso</u>		
		<u>Aceite nafténico</u>	<u>"SACI" 200*</u>	<u>Aceite tung</u>
	4	84,5	12,5	3
	5	87,5	7,5	5
	6	89,5	7,5	3
	7	85,5	11,5	3
	8	86,5	10,5	3
	9	87,5	9,5	3
	10	88,5	8,5	3
	11	97,0	0	3
20	12	95,0	0	3
	13	75,0	0	25
	14	75,0	5,0	20
	15	65,0	5,0	30
	16	75,0	15,0	10

* Véase el Ejemplo 1

25

EJEMPLOS 17 - 19

En estos ejemplos se usó "SACI" 300 en vez de "SACI" 200, ensayando por tanto variaciones de la formulación del Ejemplo 2. Las formulaciones para estos ejemplos fueron como sigue:

5

<u>Ejemplo</u>	<u>Ingrediente en tanto por ciento en peso</u>		
	<u>Aceite nafténico</u>	<u>"SACI" 300*</u>	<u>Aceite tung</u>
17	82,5	12,5	5
18	84,5	12,5	3
19	85,0	10,0	5

10

* Véase el Ejemplo 2

EJEMPLOS 20 - 25

En los ejemplos siguientes se substituyó el aceite tung por aceite de linaza, o aceite de linaza más secante de Japón nº 1 (O'Brien Corp., South Bend, Indiana). El secante de Japón concreto usado comprendía una mezcla de naftenato de Pb, Mn y Co en una base disolvente hidrocarbonada alifática. Las formulaciones fueron como sigue:

15

20

25

Ejemplo Ingrediente en tanto por ciento en peso

	<u>Aceite nafténico</u>	<u>"SACI" 200*</u>	<u>Aceite de linaza</u>	<u>Secante</u>
20	79,0	15,0	6,0	0
21	74,0	20,0	6,0	0
22	78,0	15,0	6,0	1,0
23	77,0	15,0	6,0	2,0
24	73,0	20,0	6,0	1,0
25	72,0	20,0	6,0	2,0

* Véase el Ejemplo 1

10 Testigos experimentales

Las cuatro siguientes Formulaciones Testigo se prepararon con fines de comparación. Ninguna de esas formulaciones testigo contenía cantidad alguna de aceite tung.

15	<u>Testigo</u>	<u>Aceite nafténico, % en peso</u>	<u>"SACI" 200⁺ % en peso</u>
	C-1	75	25
	C-2	82	18
	C-3	87,5	12,5
			<u>"SACI" 300^{* *} % en peso</u>
20	C-4	87,5	12,5

* Véase el Ejemplo 1
* Véase el Ejemplo 2

25 Resultados de ensayo

Según la especificación militar MIL R-21006,

se efectuó un ensayo de pulverización con sal sobre paneles tratados al chorro de arena. La solución para la pulverización de sal era cloruro sódico al 5% mantenido a 38°C. Los paneles usados para el ensayo de pulverización de sal eran acero bajo en carbono, de temple extra suave, acabados en frío, de horno Martin-Siemens, tratados al chorro de arena, según QQS-636, de 51 mm x 102 mm x 3 mm. Los paneles se colgaron en una cabina de humedad con 20% de pulverización de sal, durante 15 días. Tras haber retirado los paneles, se pesaron, desengrasaron, desoxidaron y pesaron de nuevo. (La pérdida de peso se puede convertir a las micras estimadas de penetración al año).

También se efectuó un ensayo que simulaba las condiciones de un depósito de lastre. Los resultados de este ensayo se correlacionaron con el ensayo de pulverización de sal. En el ensayo simulado de depósito de lastre, unos paneles QQS-636 tratados al chorro de arena, de 86 mm x 76 mm x 1,6 mm, y tres paneles previamente oxidados, se sumergieron durante 24 horas y se suspendieron encima de agua de mar sintética durante 24 horas, en días alternos, durante un período de 12 semanas, a 35°C. En este ensayo se calculó que la magnitud de penetración en centésimas de milímetro/año era 0,0 para la composición del Ejemplo 3. Este comportamiento indica al

go más que inhibición de la herrumbre; es equivalente a una evitación de la herrumbre.

5 La siguiente tabla expone los resultados del ensayo de pulverización de sal para los cuatro testigos y para los Ejemplos 1 - 25. Como será evidente por los datos de la tabla, el mejor comportamiento fue el proporcionado por los Ejemplos 1, 2, 3 y 25. Los Ejemplos 4, 7, 8, y 21 - 24 muestran un comportamiento perfeccionado respecto a muchos productos contra la corrosión de que se dispone en el comercio. El punto de "fallo" en el ensayo de pulverización de sal se determinó visualmente. El ensayo del Ejemplo 3 se efectuó bastante más allá de la especificación de 15 días (360 horas) de MIL R-21006.

10

15

20

25

Tabla I

Ensayo de pulverización de sal

<u>Ejemplo</u>	<u>Horas en pulverización de sal antes del fallo</u>
C-1	48
C-2	35
C-3	24
C-4	22
1	360
2	360
3	500
4	104
5	43
6	43
7	66
8	64
9	60
10	41
11	3
12	3
13	24
14	5
15	6
16	28
17	104
18	87
19	55
20	72
21	82
22	80
23	160
24	208
25	232

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 4 de Abril de 1974, bajo el N° 457.708, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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

15

1ª.- Un método mejorado para preparar una composición de revestimiento para proteger una superficie metálica por formación de un revestimiento que comprende una capa, generalmente impermeable al agua, de plaquitas de sal metálica cristalina sobre dicha superficie, comprendiendo dicha composición un complejo orgánico-inorgánico de sulfonato orgánico metálico/sal metálica básica

20

25

dispersado en esencialmente aceite hidrocarbonado, en el que la mejora comprende (a) sobreneutralizar un ácido sulfónico orgánico con más de la cantidad estequiométrica de una sal de metal alcalinotérreo para obtener un sulfonato de metal alcalinotérreo sobrealcalinizado, (b) dispersar el sulfonato de metal alcalinotérreo sobrealcalinizado en un diluyente líquido oleoso inerte para obtener un concentrado que contenga al menos 25% del sulfonato, y (c) añadir un aceite secante y líquido oleoso adicional de modo que la cantidad de sulfonato se diluya hasta un 5 a un 15% y la cantidad de aceite secante aproximadamente de 2 a 10%, referido a dicha composición de revestimiento.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que dicho aceite secante es aceite tung, y la cantidad de dicho aceite tung usada es mayor que 3% pero menor que 9%, referido a dicha composición de revestimiento.

3ª.- Un método mejorado para preparar una composición de revestimiento.

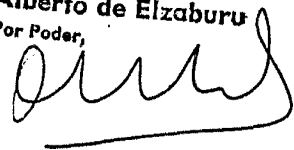
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 15. NOV. 1976

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,



11-11-76
VGD.