

337147

22 FEB 1952



PATENTE DE INVENCION

Your Order No. 4932 - F.S. 331/331A.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA PINTURA ANTI-CASCARILLA EN EMULSION"

*Solicitante:* FOSECO TRADING A.G., entidad suiza, residente en  
Langenjohstrasse 9, Postfach, Chur 2, Graubunden, Suiza.

-----

5. La presente invención se refiere a compuestos de revestimiento destinados para ser empleados como aplicación sobre superficies metálicas para reducir los fenómenos de oxidación superficial, tales como la pérdida de metal de superficie en forma



1961 EB-122

de cascarilla de óxido o decarburación, y tales compuestos de revestimiento se denominarán a continuación, con el fin de abreviar, pinturas anti-cascarilla.

5.

Según la presente invención se obtiene una pintura anti-cascarilla que comprende metal de aluminio en forma de polvo, uno o más óxidos refractarios de metales divalentes, o un compuesto cededor de los mismos al ser calentado, y a opción un agente aglutinante. La pintura se presentará generalmente, si bien no necesariamente, en forma líquida y comprenderá un agente de suspensión para ayudar a la suspensión de los sólidos en el medio líquido.

10.

15.

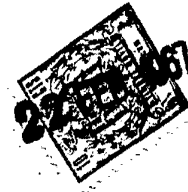
El metal divalente es preferentemente uno cuyo óxido se sepa que combina con la alúmina para formar una espinela, y más preferentemente cinc o magnesio.

20.

25.

30.

Las pinturas anti-cascarilla de esta invención tienen especial valor para su aplicación sobre artículos de hierro y acero que se han de someter a un tratamiento térmico. Como se describe más abajo tienen el valioso efecto de reducir la formación de cascarilla. La razón de esta eficacia de las pinturas no es conocida con seguridad, pero se cree que, al ser sometido a un tratamiento térmico, el aluminio se transforma en alúmina que se oxida preferentemente al metal base (por ejemplo hierro o acero) y de esta manera reduce la oxidación del metal base, y la alúmina se combina entonces con el óxido refractario produciendo una espinela no ductil, altamente refractaria. Después de que los artículos de metal tratados con la



- pintura anti-cascarilla de la invención han sido sometidos a un tratamiento térmico, bajo condiciones que normalmente causarían un serio cascarillamiento del metal, se puede retirar la pintura fácilmente del metal y se descubre que ha habido una pérdida relativamente pequeña de metal base debido a la formación de cascarilla. La composición se puede aplicar en distintas formas sobre las superficies de metal que se han de proteger. Por ejemplo, un producto en polvo seco se puede espolvorear a través de una fuente de calor sobre la superficie del metal: una composición así solo precisa estar compuesta de la mezcla de aluminio/óxido con un aglutinante adecuado, tal como una resina termoendurecible, por ejemplo una resina de fenol-formaldehído. Alternativamente se puede aplicar la pintura anti-cascarilla como suspensión en un vehículo líquido, en cuyo caso se incluirá también en la composición un agente de suspensión adecuado para suspender los ingredientes sólidos. Después de su aplicación, por ejemplo mediante pulverizado, inmersión o por brocha, se permite o hace secar la pintura antes de introducir el objeto de metal en un horno para su tratamiento térmico. En algunos casos puede ser conveniente efectuar la carga en húmedo, es decir, someter el objeto metálico a su tratamiento térmico sin secar previamente la capa protectora aplicada. En tales casos pudiera no ser necesario incorporar un agente aglutinante en la composición anti-cascarilla. El grosor del revestimiento protector es generalmente de 0,15 a 2 mm, preferentemente de 0,7 a 0,9 mm.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- El componente de aluminio en la pintura anti-cascarilla es preferentemente de tamaño de partícula fina, por ejemplo inferior a 0,15 mm, preferentemente en realidad menor de 0,075 mm. El óxido refractario se puede emplear como tal o también se puede emplear un compuesto del metal divalente adecuado, por ejemplo carbonato de magnesio, que se convierte en magnesia durante el tratamiento térmico. El medio líquido de la pintura es muy convenientemente el agua, pero se pueden emplear otros medios, por ejemplo alcohol industrial, isopropanol comercial o alcohol acuoso. Cuando el medio líquido es agua será preferentemente empleada el agua destilada o desionizada para reducir cualquier tendencia a un ataque nocivo sobre el polvo de aluminio.
- 5.
- 10.
- 15.

- Quando se emplea cualquiera de los medios líquidos acabados de mencionar tiende la pintura algunas veces a una ligera reacción alcalina, debido probablemente a una ligera solubilidad del óxido refractario o, por ejemplo, el carbonato de metal divalente precursor, y bajo tales condiciones el metal de aluminio en polvo tiende a ser reactivo.
- 20.

- De acuerdo con otra característica de la presente invención se prevé por lo tanto una pintura anti-cascarilla del tipo arriba mencionado en la cual las partículas de metal de aluminio o las partículas del óxido de metal divalente refractario, o el compuesto cededor de los mismos, o ambos, se proveen de un revestimiento inerte para reducir su interacción en el medio acuoso.
- 25.
- 30.

22 FEB 1957

- 5 -

De esta manera se pueden reducir a un mínimo o evitar los inconvenientes de una reacción alcalina.

5. El revestimiento puede ser uno que consista en la aplicación de un material inerte, tal como una resina natural o sintética o un polímero o una cera o una sustancia cerosa, por ejemplo polietileno, politetrafluoretileno, colofonia, resina de fenolformaldehído o de ureaformaldehído, ácido esteárico o cera de amida.
- 10.

15. Se ha encontrado especialmente valioso el establecer sobre las partículas de aluminio, para esta finalidad, un revestimiento de óxido de aluminio de por lo menos 2 micras de grosor. Un método adecuado para obtener el mencionado revestimiento es someter el aluminio en polvo a un tratamiento con una solución acuosa caliente de un agente oxidante, por ejemplo una solución de cromato de sodio. Alternativamente se puede lograr una protección de las partículas de aluminio en las composiciones mediante el empleo de una solución en sí conocida de tampón del pH, o mediante la adición de cualquiera de los compuestos nitrogenados, en sí conocidos, para ser empleados como inhibidores de la corrosión, por ejemplo tales como son los aditivos a las composiciones detergentes para el lavado de artículos de metal, por ejemplo los derivados de la tiourea, benzotriazol e imidazol.
- 20.
- 25.

30. El agente de suspensión puede ser cualquier agente conocido por su capacidad de suspender material sólido en polvo en un medio acuoso y deberá



5. tener un caracter refractario o deberá quemar totalmente al ser inflamado. Son adecuados por una parte la bentonita u otras arcillas refractarias de propiedades similares, mientras que, por otra parte, lo son los materiales coloidales orgánicos tales como los éteres de celulosa o sus derivados.

10. La pintura anti-cascarilla puede incluir asimismo un agente aglutinante que sirva para establecer una matriz para los ingredientes sólidos en las películas de pintura secada. Se puede emplear cualquier agente aglutinante convencional para las pinturas, pero, debido al elevado grado de resistencia al impacto y a la abrasión mecánica, ha demostrado ser especialmente valioso el empleo de una emulsión acuosa de acetato de polivinilo estableciéndose así el producto como una llanada "pintura de emulsión". Mediante la selección adecuada del material empleado en la pintura se le pueden conferir propiedades de gelatina tixotrópica.

20. Mientras que las proporciones relativas entre el aluminio y el óxido refractario pueden variar en gran escala, ha demostrado ser generalmente preferible que el aluminio comprenda entre un 30 a un 70% en peso de la totalidad del aluminio y del óxido refractario. Una proporción en aluminio superior al 70%, si bien sigue siendo operativa, puede tener en algunos casos inconvenientes, por ejemplo por razones de penetrar el aluminio en la superficie del metal base.

30. La proporción del agente aglutinante, cuando se emplea, será seleccionada naturalmente de



5. manera que tenga las propiedades de aglutinación necesarias y resistencia a la abrasión. En el caso de aglutinantes de emulsión de acetato de polivinilo se encuentra la proporción óptima del acetato de polivinilo generalmente dentro de un margen del 1 al 15%, preferentemente alrededor del 8% en peso de la composición total.

10. La temperatura bajo la cual se vuelve eficaz la composición depende la reacción formadora de la espinela entre el aluminio, el óxido del metal divalente y el oxígeno atmosférico. El óxido empleado tiene por lo tanto un efecto en la determinación del nivel de la temperatura. Por lo tanto, si se emplea magnesia, la reacción se inicia solo después de que  
15. se haya sobrepasado una temperatura de 1100°C, mientras que con el óxido de cinc esto sucede alrededor de los 900 - 950°C. Sin embargo se ha descubierto que la temperatura efectiva se puede reducir artificialmente mediante la incorporación en la composición de  
20. una pequeña proporción de un fluoruro de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo o magnesio. Si se incorpora uno de estos fluoruros se empleará preferentemente en una proporción no superior al 10% en peso de la composición, dándose preferencia a aproximadamente un 3% en peso de fluoruro de magnesio.  
25.

30. Queda entendido que la invención incluye los nuevos preparados anti-oxidantes arriba mencionados, su fabricación y su empleo como reductores del fenómeno de oxidación, por ejemplo la formación de cascarilla y la descarburación, en el tratamiento tér-



mico de articulos de metal, especialmente en los artículos de hierro o acero.

5. Los ejemplos siguientes, en los cuales todas las partes y porcentajes son en peso, sirven para ilustrar la invención. En estos ejemplos el tipo de acero con el cual se efectuaron los ensayos fué del tipo EN8 de la British Standard Specification Nº 970/1955.

10. En cada uno de los ejemplos 1 - 3 se trató previamente el polvo de aluminio con solución de cromato sódico y silicato sódico con objeto de obtener un revestimiento de óxido de aluminio sobre las partículas del mismos.

EJEMPLO 1

15. Se formuló una pintura anti-cascarilla como sigue:

Polvo de aluminio	35,1 partes
Magnesia (calcinada)	23,4 "
Bentonita	1,6 "
Polimul 1015	8,0 "
Agua	<u>31,9</u>
	<u>100,0</u>

30. El producto Polimul 1015 es una emulsión acuosa de acetato de polivinilo con un contenido sólido de aproximadamente un 55% en peso, fabricado por

22 FEB 1954

- 9 -

5. Dunlop Chemicals Limited. Esta pintura se aplicó como revestimiento sobre tochos de acero a temperatura ambiente. La pintura se podía secar antes del tratamiento en el horno, o los tochos pintados se podían introducir en el horno mientras la pintura aún estaba fresca. En el horno la pintura actúa como protector contra la oxidación de la superficie de metal del tocho de acero. Al enfriar los tochos de acero pueden hasta cierto grado saltar los residuos de la pintura y caerse, pero en cualquiera de los casos se puede retirar fácilmente con cualquier procedimiento convencional descascarillador.

10.

15. La pintura se mantiene eficaz durante un periodo de tiempo hasta 5 horas a temperaturas de aproximadamente 1150° hasta 1350°C.

20. En un ensayo, aplicado a tochos de acero EN8 calentados a 1250°C durante una hora se encontró que la pérdida de metal por cascarilla, al comparar entre tochos sin pintar y tochos pintados con la pintura anti-cascarilla de este ejemplo, fué la siguiente: .

Tochos sin tratar:	Pérdida de metal	180 mg/cm <sup>2</sup>
Tochos pintados :	Pérdida de metal	20 mg/cm <sup>2</sup> .

EJEMPLO 2

25. Otra composición adecuada para cargar en seco, que permite protección a temperaturas superiores a 1150°C es como sigue:



5.

Polvo de aluminio	31,9%
Oxido de magnesio	21,25%
Polimul 1015	8,0%
Carboximetil celulosa sódica	0,54%
Ortofenil fenato sódico (preservativo)	0,01%
Agua	38,3%

10.

15.

Esta composición se aplicó sobre una probeta de acero EN8 mediante rociado obteniéndose un revestimiento de 0,9 mm de grosor. Después de dejar secar se introdujo la probeta en un horno de mufla a 1250°C durante una hora. Como resultado de este tratamiento la pérdida de metal como óxido ascendió a 21 mg/cm<sup>2</sup>, mientras que una probeta sin tratar perdió 200 mg/cm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 3

Una pintura anti-cascarilla adecuada para su carga en húmedo se formuló como sigue:

20.

Polvo de aluminio	31,9%
Oxido de magnesio	21,25%
Carboximetil celulosa sódica	0,54%
Agua	46,3%
Preservativo	0,01%

25.

Otras probetas de acero EN8 se rociaron con esta composición obteniéndose un revestimiento de 0,9 mm de grosor antes de someterlos a un ciclo de tratamiento térmico de 4 horas de duración durante el



cual la temperatura se aumentó de 400°C a 1200°C.

Pérdida de metal en las muestras revestidas 119 mg/cm<sup>2</sup>  
Pérdida de metal en las muestras sin revestir 290 mg/cm<sup>2</sup>

EJEMPLO 4

5. Lo siguiente es una pintura anti-cascari-  
lla a base de alcohol para carga en seco, que trabaja  
por encima de 1150°C:

	Polvo de aluminio	33,0%
	Oxido de magnesio	22,25%
10.	Resina de madera	3,5%
	Agente reticulador (para deri- vados de celulosa soluble en alcohol)	1,0%
	Hidroxipropil celulosa	0,25%
15.	Isopropanol	40,0%

20. El agente reticulador empleado fue el  
que se vende bajo el nombre registrado MANALOX EP 301  
por Hardman and Holdman, y la hidroxil celulosa la que  
se vende bajo el nombre registrado KLUCEL HA por Hercu-  
les Powder Co.

Probetas de acero EN8 rociados, con un  
grosor del revestimiento de 0,76 mm, se dejaron secar  
antes de ser cargados en un horno de mufla eléctrico  
durante una hora a 1200°C.

25. Pérdida de metal en la probeta revestida 26 mg/cm<sup>2</sup>  
Pérdida de metal en la probeta sin revestir 200 mg/cm<sup>2</sup>



EJEMPLO 5

5. Otra pintura a base de alcohol para carga en seco, pero incluyendo un aditivo de fluoruro para hacerla más efectiva a temperaturas inferiores, es similar al ejemplo 4 con excepción de que un 3% de fluoruro de magnesio sustituye una cantidad similar del vehículo isopropanólico. Nuevamente se rociaron de probetas ENS, hasta obtenerse un revestimiento de 0,76 mm de grosor, que se dejaron secar antes de someterlas a un ciclo de calentamiento de 800°C a 1200°C durante cuatro horas, seguido de otra hora más a 1200°C.

15. La pérdida de metal en la probeta revestida fué de 70 mg/cm<sup>2</sup>  
 La pérdida de metal en la probeta sin revestir fué de 210 mg/cm<sup>2</sup>.

20. Los siguientes dos ejemplos se utiliza una adición de cromato a la composición misma, con lo cual se inhibe el ataque, sobre el aluminio. Cuando se aplica este método se emplea adicionalmente 0,1 hasta 15%, preferentemente alrededor del 5%, de un cromato soluble en agua, por ejemplo cromato sódico o potásico.

EJEMPLO 6

25.	Polvo de aluminio	30,4%
	Oxido de magnesio	20,25%
	Polimul 1015	7,6%
	Cromato potásico	4,8%
	Carboximetil celulosa sódica	0,54%
30.	Agua	36,4%



5. Todos los ingredientes, excepto el óxido de magnesio se mezclaron intensamente entre si, después de lo cual se agregó a este último. La vida, al almacenar toda la composición, resultó ser de por lo menos 3 semanas. Probetas de acero EN8 revestidas con una capa de 0,76 mm de espesor se dejaron secar y se introdujeron durante una hora en un horno de mufla a 1250°C.

10. Pérdida de metal en la probeta revestida 42 mg/cm<sup>2</sup>  
Pérdida de metal en la probeta sin revestir 310 mg/cm<sup>2</sup>.

EJEMPLO 7

15. Se preparó otra composición exactamente igual como en el ejemplo 6 con excepción de que se empleó óxido de cinc en lugar de óxido de magnesio. Esta composición se empleó para revestir probetas de EN8 en un grosor de 0,76 mm. Los tochos secados se sometieron a un ciclo de calentamiento de 600°C a 1200°C durante tres horas, seguido de otro durante una hora a 1200°C.

20. Pérdida de metal en la probeta revestida 60 mg/cm<sup>2</sup>  
Pérdida de metal en la probeta sin revestir 430 mg/cm<sup>2</sup>

EJEMPLO 8

25. Este ejemplo describe un método según el cual se pueden obtener pinturas anti-cascarilla acuosas de larga duración al almacenamiento. Comprende la formación de un compuesto en dos partes, cuyas dos partes se almacenan por separado y se mezclan cuando se vayan a emplear. Así pues se preparan las siguientes dos composiciones:



5.

- A) Aluminio en polvo 60,25%
- Solución tampón 32,40%
- Polimul 1175 (Emulsión de acetato de polivinilo) 6,75%
- Carboximetil celulosa sódica 0,60%

La solución tampón se compone de una solución acuosa que contiene 3,63 g/litro de fosfato mono potásico, 5,68 g/litro de fosfato disódico y 20 g/litro de tioréa como inhibidor.

10.

- B) Carbonato de magnesio calcinado 37,66%
- Polimul 1175 (Emulsión de acetato de polivinilo) 7,09%
- Carboximetil celulosa sódica 1,08%
- Agua 54,7%

15.

Los dos compuestos se mezclan entre si en proporciones iguales cuando se precisen para su uso. En los ensayos demostró esta composición dar buena protección a temperaturas de 1150°C - 1350°C.

N O T A  
=====

20.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

25.

También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra, con fecha 24 de Febrero de 1.966 nº 8223/66 y 7 de Abril de 1.966 nº 15578/66 acogiendo 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 una pintura anti-cascarilla en emulsión", caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar una pintura anti-cascarilla en emulsión, caracterizado porque comprende formar una emulsión mezclando aluminio en forma de polvo, de un tamaño de partícula de 0,15 mm y preferentemente inferior a 0,075 mm, con por lo menos un óxido refractario de un metal divalente, tal como el cinc o el magnesio, que al calentar combina con la alúmina para dar una espinela, en un medio líquido que, se selecciona entre agua, alcohol industrial, isopropanol comercial y alcohol acuoso, con un agente de suspensión tal como bentonita ó éter celulósico y con un agente aglutinante, tal como una resina endurecible o una emulsión de acetato de polivinilo.

10.

15.

20.

2.<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aluminio en polvo se mezcla con un compuesto cededor de un óxido refractario de un metal divalente bajo calentamiento.

25.

3.<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas de aluminio metálico o las partículas de óxido refractario o del compuesto que cede a este, o ambas, están provistas de un revestimiento inerte para reducir su interacción en el medio acuoso.

30.

