



419531

nº 419.531

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en
Independence Mall West, Filadelfia, Pen-
silvania 19105, U.S.A., relativa a:

"METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ACUO
SA DE RECUBRIMIENTO INHIBIDORA DE LA CORRO
SION Y PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCION DE
ARTICULOS METALICOS FERREOS"

= = = = =

Inventores: Martin Joseph Grouke y Roy Wesley
Flynn

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
296.466 de fecha 10 octubre 1972.

419531



CO9K // CO9D

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a la preparación y uso de dispersiones acuosas de polímeros de adición útiles como composiciones de recubrimiento, por ejemplo composiciones de recubrimiento que contienen pigmentos, tales como pinturas. Las composiciones a las que se refiere la invención tienen deseables características de adherencia especialmente a metales, particularmente férreos, superficies ya sea brillantes, parcial o totalmente imprimadas, o corroídas en parte o en la totalidad de sus zonas vistas, incluyendo hierro oxidado del que sólo se ha sacado la oxidación poco adherida, por ejemplo con un cepillo de alambres u otra acción mecánica, cobre, latón, aluminio o magnesio corroídos. - - - - -

La invención es aplicable a la preparación y uso de pinturas de base acuosa para el recubrimiento de entretenimiento de metales tales como estructuras de puentes, buques, tubos, estructuras de ferrocarriles subterráneos y similares, edificios metálicos, tubos y conducciones para fluidos, depósitos de almacenaje. Los ejemplos conocidos de pinturas de látex para tales aplicaciones son polímeros de emulsión de acetato de vinilo, estireno, estireno-butadieno, acetato de vinilo-cloruro de vinilo, acrilonitrilo-butadieno, butadieno, isopreno, cloruro de vinilideno-acrilonitrilo, cloruro de vinilideno-acetato de vi-

419531

1000



nilo, cloruro de vinilo-acrilonitrilo, polímeros de ésteres de ácido acrílico y de ésteres de ácido metacrílico y copolímeros de los mismos con otros monómeros de vinilo y cauchos sintéticos y naturales carboxilados. Otras pinturas de base acuosa, útiles y bien conocidas, se basan en los epoxi, alquidos, alquidos ftálicos, aceites secantes emulsionados y poliestireno. La naturaleza del formador de película y de la pintura son irrelevantes para esta invención. - - - - -

Las más importantes de estas dispersiones utilizadas en la preparación de pinturas de base acuosa son los polímeros, incluyendo homopolímeros y copolímeros, de: (1) ésteres de vinilo de un ácido alifático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo; (2) ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico de un alcohol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, especialmente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de butilo; y (3) hidrocarburos mono- y di-etilénicamente insaturados, tales como etileno, isobutileno, estireno y dienos alifáticos, tales como butadieno, isopreno y cloropreno. - -

El poli(acetato de vinilo) y los copolímeros de acetato de vinilo con uno o más de los siguientes monómeros: cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, viniltolueno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo o uno o dos de los ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos mencionados anteriormente son bien conocidos como componente formador de película de las pin

419531 10



- turas de base acuosa. De manera similar, los copolímeros de uno o más de los ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos mencionados anteriormente con uno o más de los siguientes monómeros: acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, viniltolueno, acrilonitrilo y metacrilonitrilo se emplean frecuentemente en pinturas de base acuosa. Se emplean también los homopolímeros de etileno, isobutileno y estireno y los copolímeros de uno o más de estos hidrocarburos con uno o más ésteres, nitrilos o amidas de ácido acrílico o de ácido metacrílico o con ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y cloruro de vinilo o con cloruro de vinilideno. Los polímeros diénicos se utilizan de manera general en pinturas de base acuosa en forma de copolímeros con uno o más de los siguientes monómeros: estireno, viniltolueno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y los ésteres anteriormente mencionados de ácido acrílico o ácido metacrílico. Es también bastante frecuente incluir una pequeña cantidad, tal como 1/2 a 5 por ciento o más, de un monómero ácido en la mezcla monomérica utilizada para preparar los copolímeros de todos los tipos generales mencionados anteriormente por polimerización en emulsión. Los ácidos utilizados incluyen el ácido acrílico, metacrílico, itacónico, aconítico, citracónico, crotónico, maleico, fumárico y el dimero del ácido metacrílico. Son también útiles otras moléculas copolimerizables monoetilénicamente insaturadas que contienen aproximadamente 1/2 a 15 por ciento y preferentemente 1 a 5 por ciento en peso de monómeros que tienen un grupo polar tal como hidroxilo alcohólico, amino, amida de ácido carboxílico y ureido. Todos estos grupos son capaces de mejorar la adherencia de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

41953



- las composiciones a substratos determinados según el grupo po
lar particular implicado. También favorecen la receptividad y
la adherencia de varias composiciones de recubrimiento aplica
das subsiguientemente, dependiendo la naturaleza de las compo
5. siciones subsiguientemente aplicadas así favorecidas del gru
po polar particular. Además de la adherencia, pueden también
influirse favorablemente otras propiedades. Por ejemplo, las
composiciones en las que el grupo polar es un grupo amino tien
den a inhibir el desarrollo del óxido durante largos períodos
10. de tiempo incluso en atmósferas de alta humedad y acidez. Así,
la resistencia a la oxidación, la adherencia a un substrato
dado u otras propiedades se mejoran con respecto a la corres
pondiente propiedad obtenible de una composición correspondien
te en la que se omite el mencionado monómero polar. - - - - -
15. Estas dispersiones acuosas pueden prepararse utili
zando uno o más emulsionantes de tipo aniónico, catiónico o
no iónico. Pueden utilizarse mezclas de dos o más emulsionan
tes con independencia del tipo, excepto que es en general in
deseable mezclar un tipo catiónico con un tipo aniónico en
20. cualesquiera cantidades apreciables dado que tienden a neutra
lizarse. La cantidad de emulsionante puede alcanzar de aproxi
madamente 0,1 a 6 por ciento en peso y a veces incluso más,
basado en el peso de la carga monomérica total. Cuando se uti
liza un iniciador del tipo persulfato, la adición de emulsio
25. nantes es frecuentemente innecesaria y esta omisión o el uso
de solamente una pequeña cantidad, por ejemplo menor de aproxi
madamente 0,5 por ciento, de emulsionante puede ser a veces de

419531



- seable desde el punto de vista del coste (eliminación de emul
sionante caro) y menor sensibilidad del recubrimiento seco o
impregnación de humedad y por lo tanto menor posibilidad de que
el substrato recubierto sea afectado por la humedad que, por
5. ejemplo, podría producir recubrimientos menos susceptibles de
hincharse o de reblandecerse, particularmente cuando están so
metidos a atmósferas húmedas. El tamaño o diámetro medio de
partícula de estos polímeros dispersados puede ser de aproxima
damente 0,03 a 3 micras o incluso mayor. Las combinaciones de
10. tamaños de partícula polimodales, tales como lo indica la pa
tente norteamericana nº 3.356.627 concedida a Scott, son par
ticularmente útiles. Los látex de la patente norteamericana
nº 2.760.886 concedida a Prentiss et al son también útiles. El
tamaño de partícula, siempre que se cita aquí, es el "diámetro
15. medio de peso". Este número, expresado en micras, se determina
utilizando la ultracentrifugadora. La descripción del método
puede hallarse en el Journal of Colloid Science 15, pp. 563 a
572, 1960 (J. Brodnyan). En general, los pesos moleculares de
estos polímeros de emulsión son altos, por ejemplo de una vis
20. cosidad media de aproximadamente 100.000 a 10.000.000 y, más
comúnmente, superior a 500.000. - - - - -

- Anteriormente, los metales se han protegido de la
corrosión por medio de la aplicación de imprimaciones que com
prendían ciertos pigmentos protectores contra la corrosión en
25. vehículos no acuosos basados en un aceite secante, tal como
aceite de linaza, una base de barniz de secado rápido que com
prendía resinas naturales o una mezcla de resinas naturales y

419531



5. sintéticas, o una base alquido modificada con una resina de urea, melamina o fenol-formaldehído. Tales composiciones de recubrimiento contienen disolventes volátiles frecuentemente de carácter inflamable y frecuentemente de un tipo que desprenden vapores contaminantes durante la operación de recubrimiento. Para prevenir el fuego y los peligros contra la salud, se proporciona usualmente protección por medio de sistemas de recuperación del disolvente. - - - - -

10. En el pintado de superficies metálicas, se han evitado usualmente los sistemas acuosos debido a la conocida tendencia del agua a iniciar la corrosión del metal, especialmente con metales comunes tales como el hierro y los aceros. La iniciación de la corrosión y el desarrollo de la oxidación, particularmente los óxidos de hierro y aceros, es contraria a los objetivos de aplicar imprimaciones protectoras contra la corrosión; y la producción de pequeños puntos o zonas oxidados en la superficie de los metales que se dotan de imprimación tiene en general el efecto de reducir la adherencia y la capacidad de duración de los recubrimientos aplicados sobre tales puntos oxidados. - - - - -

15.

20.

25. En el pintado de metales con pinturas de látex, particularmente de acero o de acero oxidado, se hallan diferentes tipos de corrosión. Uno de los tipos de corrosión es la que se origina como resultado del contacto con el agua de la propia pintura de látex. Por ejemplo, si una superficie oxidada se pinta y el tiempo de secado es largo, los productos de corro-

419531

10 OCT 1951



5. sión quedan atrapados en la superficie de la película de pintura seca. Esta es la denominada "oxidación inmediata". Después de la aplicación y del secado de la pintura, la corrosión o manchado que se da usualmente origina la "afloración de oxidación", apareciendo productos de corrosión en la superficie de la película de pintura. Otra dificultad que se halla es la vesiculación, en una superficie pintada que se ha preparado adecuadamente y que se considera provocada principalmente por los materiales solubles en agua de la pintura que se solubilizan y provocan una separación de la película de pintura respecto al metal. - - - - -

15. Anteriormente, la oxidación inmediata se ha combatido utilizando sales solubles en agua tales como dicromato sódico, nitrito sódico, borato sódico y carbonato sódico. Estos compuestos pueden provocar defectos en las propiedades de duración puesto que puede presentarse vesiculación y afloración de oxidación cuando la superficie se somete a rociado con agua o sales. En otras palabras, cuando el catión es soluble en agua y no volátil, aumenta la sensibilidad de la pintura al agua. Es también conocido utilizar sales relativamente insolubles tales como silicocromato básico de plomo para conferir las propiedades, de larga duración, de resistencia a la vesiculación y de resistencia a la afloración de oxidación. Estos compuestos insolubles, sin embargo, tienen poco o ningún efecto sobre la resistencia a la oxidación inmediata debido a su insolubilidad en agua. En otras palabras, cuando aumenta la solubilidad del inhibidor de corrosión mejora la resistencia a

419531



la oxidación inmediata y cuando disminuye la solubilidad del inhibidor de corrosión, dentro de ciertos límites, mejoran las propiedades de duración. - - - - -

- Los inventores han hallado que cuando un inhibidor de corrosión en el que el catión forma sales insolubles en agua con el anión de inhibición de la corrosión se introduce en una pintura de base acuosa en forma de un complejo soluble en agua de un agente complejante volátil, puede obtenerse un equilibrio de las deseadas resistencias contra la oxidación inmediata y resistencia a la afloración de oxidación y a la vesiculación. Se considera que la razón es que, siendo soluble, el complejo proporciona aniones de inhibición de corrosión para proporcionar resistencia a la oxidación inmediata y una vez se evapora el agente complejante volátil, la sal metálica insoluble proporciona propiedades de larga duración. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

El solicitante no desea, sin embargo, hallarse ligado por ninguna de las teorías dadas como posible explicación de las ventajas obtenibles por la invención. El complejo puede representarse por la fórmula: - - - - -



en la que M es un ión de metal polivalente, An es un anión de inhibición de corrosión, Z es un agente complejante volátil y x es el número de moles de Z por mol de M. Son útiles las siguientes alternativas: - - - - -

419531



10 OCT 1951

| | <u>M</u> | <u>Z</u> | <u>An</u> |
|-----|----------|---|--|
| | Sc Cu | :NR ₃ en que los grupos R pueden ser | CO ₃ ⁼ |
| | Ti Zn | iguales o diferentes y pueden ser | PO ₄ ⁼ |
| 5. | V Zr | hidrógeno o grupos orgánicos, por ejemplo NH ₃ , NH ₂ CH ₃ , NH(CH ₃) ₂ , | HPO ₄ ⁼ |
| | Cr Pd | | WO ₄ ⁼ |
| | Mn Ag | :OR ₂ en que los grupos R pueden ser iguales o diferentes y pueden | MoO ₄ ⁼ |
| | Fe Cd | ser hidrógeno o grupos orgánicos, | C ₆ H ₅ COO ⁻ |
| 10. | Co Pt | por ejemplo CH ₃ OH, | SiO ₃ ⁼ |
| | Ni Au | :SR ₂ en que los grupos R pueden ser iguales o diferentes y pueden | B ₄ O ₇ ⁼ |
| | Hg | ser hidrógeno o grupos orgánicos, por ejemplo H ₂ S, CH ₃ SH. | CrO ₄ ⁼ |

15. Se observará que los metales son metales polivalentes de transición, los agentes complejantes son materiales bien conocidos y los aniones de inhibición de corrosión son materiales bien conocidos. Debe señalarse que no todas las combinaciones de los enteros de la tabla o de la fórmula anterior
20. serán útiles para inhibir la resistencia de larga duración a la afloración de oxidación y a la vesiculación. Por ejemplo, el nitrito de zinc es soluble en agua y por lo tanto el nitrito amónico de zinc, incluso si el último impidiera la resistencia a la oxidación inmediata, no sería útil para conferir propiedades de duración a la pintura. En la anterior tabla, R puede
25. de ser hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo de uno a cuatro átomos de carbono. - - - - -

419531



5. En general, puede utilizarse cualquier metal polivalente y cualquier anión de inhibición de corrosión que formen un complejo soluble con el agente complejante volátil y que formen un compuesto substancialmente insoluble en agua con la evaporación del agente complejante. Por "substancialmente insoluble en agua" o expresiones similares utilizadas con respecto al compuesto iónico del metal polivalente y al anión de inhibición de corrosión se quiere indicar que la solubilidad de tales compuestos no es mayor de 4 gramos en 100 centímetros cúbicos de agua a 20°C y, preferentemente, no mayor de 1 gramo por 100 centímetros cúbicos y, aún más preferentemente, no mayor de 0,1 gramo por 100 centímetros cúbicos de agua, a dicha temperatura. - - - - -

15. El valor de x en la fórmula del complejo será usualmente de 2 a 6 como puede verse de lo que se indica en "Ionic Equilibria", Hogness y Johnson (1954), Henry Holt and Co, y "Fundamentals of Chemistry", Brescia et al (1970), Academy Press. - - - - -

20. Desde luego, pueden utilizarse inhibidores de corrosión insolubles en agua además de los complejos solubles en agua, pero no son necesarios. - - - - -

25. La adición del complejo a la pintura o a uno de los componentes de la misma, tal como la dispersión pigmentada o el látex, puede lograrse con éxito de varias formas. Las partículas de polímero del látex son insolubles en agua y en soluciones ácidas o alcalinas acuosas diluídas que tengan un pH de

419531



aproximadamente 3 a aproximadamente 10 y el complejo puede añadirse al látex y disolverse en el mismo ya sea como polvo o como una solución preconstituida. Cuando el amoníaco es el agente complejante volátil, la dispersión puede alcalinizarse

5. con amoníaco y usualmente a un pH de aproximadamente 7,5 a aproximadamente 9,5. Si bien pueden añadirse al látex complejos preconstituídos, tales como carbonato amónico de zinc y molibdato amónico de zinc, pueden también formarse in situ. Así, se han añadido óxido de zinc, carbonato amónico y amoníaco a la dispersión para formar in situ el carbonato amónico

10. de zinc complejo. De manera similar, pueden añadirse molibdato amónico, óxido de zinc y amoníaco para formar molibdato amónico de zinc in situ en el látex. Desde luego, cuando se incluye por ejemplo óxido de zinc como pigmento de pintura, todo lo

15. que se necesita añadir es un compuesto soluble del anión de inhibición de corrosión y el agente complejante volátil, tal como amoníaco. - - - - -

Los metales preferidos son el zinc, cadmio y circonio. Los agentes complejantes volátiles preferidos son el amoníaco o las aminas volátiles tales como metilamina, dietanolamina, dietilamina, trietilamina, morfolina, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina. El agente complejante es tanto o más volátil que el agua, siendo el régimen de evaporación preferentemente de aproximadamente igual al del agua a aproximadamente el doble que el del agua. Los aniones preferidos son carbonato y molibdato. - - - - -

20.

25.

La cantidad de complejo, soluble en agua, del metal

419531



10 OCT 1963

- polivalente, el agente complejante volátil y el anión de inhi
bición de corrosión depende principalmente de la cantidad de
agua de la pintura de látex. Particularmente por lo que se refe
riere a la inhibición de la oxidación inmediata, cuanto más
5. agua se halla presente (y por lo tanto cuanto más tarda en evapor
arse), mayor es la cantidad de complejo soluble necesario,
suponiendo constantes las condiciones de ambiente tales como
temperatura, viento y humedad. Una gama adecuada de complejo
soluble es de 0,2 a 20 milimoles de complejo por mol de agua.
10. Puede utilizarse una cantidad mayor de complejo pero los benefi
cios no son necesariamente proporcionales si se considera
el precio óptimo de la pintura. Los diferentes aniones de inhi
bición de corrosión requieren diferentes cantidades de complejo
jo. Por ejemplo, el anión carbonato requiere una cantidad algo
mayor de complejo soluble que el ión molibdato. Así, una
15. gama preferida de complejo para el molibdato amónico de zinc
es de aproximadamente 1 milimol a aproximadamente 5 milimoles
por mol de agua, mientras que la gama óptima del carbonato
amónico de zinc va de aproximadamente 3 milimoles a aproximada
mente 10 milimoles por mol de agua. El complejo soluble en
20. agua puede añadirse al látex o puede incluirse en la formulaci
ón de pintura. La forma de adición no es crítica; puede añña
dirse como solución, como pasta o como polvo seco. Las gamas
preferidas de estas cantidades y los métodos preferidos pueden
25. determinarse por simple experimentación de prueba y error. - - -

Las composiciones de pigmento utilizadas en las pintu
ras para exteriores comprenden usualmente pigmentos blancos

419531



5. cubrientes, otros tintes y colores que se obtienen ordinariamente por mezcla de otros pigmentos de pintura coloreados con los pigmentos blancos. Cualesquiera de los pigmentos inorgánicos y orgánicos, lacas de pigmento, tintes insolubles y otras materias colorantes duraderas utilizadas ordinariamente en la preparación de pinturas, barnices, esmaltes y lacas duraderos para exteriores pueden utilizarse en la pigmentación de las composiciones de pintura preparadas según la invención. Los pigmentos cubrientes blancos típicamente útiles son: dióxido de rutilio titanio, dióxido de anatasa titanio, óxido de zinc, óxido de zinc plomado, sulfuro de zinc, titanio de plomo, óxido de antimonio, óxido de zirconio, blanco de plomo, silicato básico de plomo, litopón, litopón titanado, pigmento de titanio-bario, pigmento de titanio-calcio y pigmento de titanio-magnesio. En general se prefieren los pigmentos de dióxido de titanio. - - - - -
- 10.
- 15.

Si bien la pigmentación indicada puede estar compuesta únicamente por pigmentos de imprimación cubrientes, es económicamente poco adecuado utilizar sólo pigmentos de imprimación a la alta concentración volumétrica de pigmentos indicada. Como es práctica ordinaria en la preparación de pinturas, el pigmento total está compuesto usualmente por pigmentos de imprimación cubrientes extendidos con extensores de pigmentos bien conocidos tales como carbonato cálcico, blanco de España, talco, baritas, silicatos magnésicos, silicatos aluminicos, tierra de diatomeas, caolín, asbestina, sílice y mica. Las proporciones relativas del pigmento blanco de imprimación y del extensor de

20.

25.

419531



- pigmento en la mezcla de pigmento pueden variar ampliamente pero, usualmente, el pigmento de imprimación cubriente se halla presente a una concentración en volumen de pigmento que proporciona el deseado poder de cubrición de la pintura y el
5. pigmento de extensor se halla presente en una cantidad que proporciona a la pintura la concentración deseada total en volumen de pigmento. Los pigmentos de imprimación y los pigmentos de extensor varían ampliamente en densidad pero ordinariamente las pinturas blancas y los tintes ligeros de las mismas tienen una composición de pigmento en que el pigmento de extensor se halla presente en la proporción en peso de 0,4 a 4 partes por parte de pigmento de imprimación cubriente. - - - - -
- 10.

- Los pigmentos pueden dispersarse en el vehículo acuoso de la pintura por cualquiera de las técnicas bien conocidas de dispersión de pigmentos en composiciones de pintura, tales como molido por rodillos, triturado con bolas o guijarros, triturado con arena, como se describe en la patente norteamericana de Hochberg nº 2.581.414, técnicas de dispersión en mezcladora de paletas, mezclado en mezcladora de "pasta"
15. Werner-Pfleiderer y otras técnicas de formación de pastas de pigmentos. Los pigmentos pueden dispersarse en las composiciones poliméricas en dispersión acuosa o los pigmentos pueden humedecerse y dispersarse en una suspensión acuosa independiente en ausencia de los componentes poliméricos pertinentes y
20. luego combinarse con el polímero en dispersión acuosa por simple mezcla. El orden de combinar los pigmentos no es crítico. La composición de pigmentos se dispersa preferentemente en pre
- 25.

419531

10 OCT. 1978



sencia de un agente soluble en agua e hinchable, coloidal, de formación de cuerpo y de un surfactante auxiliar además de los surfactantes presentes para estabilizar las dispersiones poliméricas. El surfactante auxiliar para dispersar la composición

5. de pigmentos puede ser no iónico, aniónico o catiónico, preferentemente del tipo soluble en agua. La selección de este surfactante de dispersión es la adecuada para proporcionar compatibilidad y no reactividad con los surfactantes de estabilización de la dispersión polimérica. El surfactante para la

10. dispersión de la composición de pigmento puede ser el mismo o diferente que los surfactantes de estabilización del polímero. Ordinariamente, es adecuada una concentración de hasta 2 por ciento del surfactante auxiliar de dispersión de pigmento basada en el peso de la composición de pigmento, siendo la concentración preferida 0,1 por ciento a 1 por ciento sobre la

15. base indicada. Se prefiere que la cantidad total de surfactante de dispersión de pigmento y de los surfactantes de estabilización del polímero no sobrepase 10 por ciento basado en el peso total de los sólidos poliméricos. - - - - -

20. Las características reológicas de la pintura pueden hacerse variar para adaptarlas a las necesidades de aplicación. La presencia de unidades combinadas de ácido carboxílico en los copolímeros ayuda a alterar las características reológicas, particularmente cuando se hacen reaccionar substituyentes carboxílicos con hidróxido amónico para formar el carboxilato amónico del copolímero estérico. La pintura de dispersión acuosa

25. se ajusta ordinariamente con hidróxido amónico a un estado al

41953110



- calino de un pH de 7,5 a 10. Cuando los polímeros no contienen unidades carboxílicas o carboxilato combinadas, pueden añadirse a las composiciones substancias tales como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímeros solubles en agua o hinchables en agua de ácido acrílico o metacrílico, o carboxilatos solubles en agua e hinchables en agua de copolímeros de estos ácidos para modificar las características reológicas. Los derivados solubles en agua de la celulosa, tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa o hidroximetilcelulosa, especialmente metilcelulosa, pueden también utilizarse con los fines de proporcionar cuerpo. Estos materiales se utilizan en sus pequeñas proporciones ordinarias eficaces. - - - - -
- 5.
- 10.

- Otro componente secundario deseable que se halla preferentemente presente en la composición de pintura en dispersión acuosa es un agente anticongelante orgánico volátil soluble en agua, para proporcionar a la pintura acuosa estabilidad contra la congelación-descongelación. El etilenglicol es especialmente útil para este fin a concentraciones de hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de la composición total. Pueden utilizarse para este fin otros glicoles y poliglicoles.-
- 15.
- 20.

- Las composiciones de pintura en dispersión acuosa que contienen surfactantes forman ordinariamente espuma a menos que la selección de los dispersantes se dirija específicamente a las especies que inherentemente no forman espuma. Los agentes antiespuma se incluyen ordinariamente en la formulación acuosa de pintura para minimizar la formación de espuma. Los
- 25.

419531



10 OCT. 1974

alcoholes de alto punto de ebullición, los poliglicoles, los líquidos de siliconas y otros agentes antiespuma, bien conocidos en la técnica de los recubrimientos, pueden incluirse en la composición como componente secundario. - - - - -

5. Las pinturas coalescidas obtenidas a partir de la composición preparada según la invención pueden ser objeto de ataque de hongos y, por ello, es además deseable incluir un agente preservativo o fungicida en la pintura. Pueden utilizarse cualesquiera de los bien conocidos agentes preservativos para formulaciones de pintura en sus usuales pequeñas proporciones eficaces. El feniloleato de mercurio y otros fungicidas fenilmercuriales son útiles a concentraciones activas de 0,05 a 0,3 por ciento en peso de la composición. Son también útiles otros materiales no mercuriales desarrollados recientemente. - -

15. Las composiciones de pintura preparadas según esta invención son ordinariamente lo suficientemente flexibles, de forma que es innecesaria la plastificación externa del polímero. Sin embargo, puede incluirse cualquier plastificante secundario en la composición en una proporción menor de hasta el 10 por ciento en peso del polímero y preferentemente de no más del 5 por ciento. Pueden utilizarse plastificantes de ésteres no volátiles, por ejemplo los fosfatos tales como fosfato de tricresilo y los ftalatos, tales como ftalato de dibutilo, o los plastificantes de poliésteres o alquidos poliméricos. - -

25. Si bien el contenido total de no volátiles de la composición de pintura en dispersión acuosa, designado ordina-

419531 10 OCT 1951



riamente como contenido de sólidos, puede variar ampliamente, es deseable que el contenido de no volátiles sea por lo menos de 30 por ciento en peso a fin de que se aplique una cantidad

5. práctica de pintura por capa. La pintura acuosa puede constituirse satisfactoriamente con un contenido de no volátiles tan alto como 70 por ciento, pero con esta concentración el aclarado con agua es ordinariamente necesario para una aplicación satisfactoria. El contenido preferido de no volátiles es de aproximadamente 40 por ciento a 60 por ciento en peso. - - - - -

10.

La viscosidad de la composición de pintura en dispersión acuosa puede también variar ampliamente. Una viscosidad "stormer" de aproximadamente 70 a 100 K.U. a 25°C es deseable para una consistencia de fácil aplicación. Esta no es

15. una característica crítica puesto que la pintura puede modificarse además satisfactoriamente con agentes de control de la toxitropía para proporcionar a la composición características de no goteo con adecuadas características de aplicación a brocha. - - - - -

20. Otros materiales auxiliares que pueden utilizarse incluyen: agentes dispersantes para dispersar y mantener en un estado finamente dividido los pigmentos, colores y extensores, tales como sulfatos aromáticos condensados con formaldehído o cualesquiera de los agentes dispersantes comerciales adecuados

25. que son, para este fin, agentes secuestrantes para controlar los iones de metales polivalentes introducidos a veces por los pigmentos, colores o extensores, tales como fosfatos de metales alcalinos complejos o poliaminoacetatos de etileno, agentes

410531



- 5. desespumantes, incluyendo ceras, aceites o alcoholes minerales, o un alquifenoxtanol, amidas de ácidos grasos, ésteres fosfato o una solución de una amina o amida en un aceite; humectantes, tales como laurato de glicol, propilenglicol, dietilenglicol; espesantes, tales como gomas solubles en agua, poliacrilatos y metacrilatos solubles en agua, almidones y proteínas dispersados en agua; bactericidas y/o fungicidas, tales como bórax, pentaclorofenoles o compuestos de mercurio, materiales de tipo perfume, incluyendo agentes neutralizantes
- 10. y similares que se utilizan para suprimir los olores o impartir olores agradables y distintivos; otros materiales resinosos en forma dispersada, tales como resinas alquido, aceites secantes o látex de estireno o de estireno y butadieno para abaratar y extender los ligantes preparados según la invención,
- 15. y agentes auxiliares de inhibición de la corrosión tales como zinc en polvo, plomo rojo-silicocromato de plomo básico y polvo de zinc-óxido de zinc. - - - - -

20. Al preparar las pinturas de base acuosa, las formulaciones preferidas caen en general dentro de los límites de la siguiente tabla, en la que los porcentajes indican el contenido de sólidos: - - - - -

| <u>Material</u> | <u>Porcentaje en peso</u> |
|--|---------------------------|
| Polímero en dispersión acuosa | 10 a 30 |
| Composición de pigmento | 15 a 55 |
| 25. Surfactantes de estabilización y de dispersión | 0,1 a 2,5 |

410531



| | <u>Material</u> | <u>Porcentaje en peso</u> |
|-----|---|---------------------------------------|
| | Agente para dar cuerpo o de control de la reología | 0,1 a 5,0 |
| 5. | Agente anticongelante, por ejemplo etilenglicol | 0 a 5 |
| | Agente antiespumante, por ejemplo polipropilenglicol | 0 a 2 |
| | Preservativo fungicida, por ejemplo sal mercurial de fenilo | 0 a 1,0 |
| 10. | Hidróxido amónico, hasta un valor de pH de 7,5 a 10 | |
| | Complejo de la fórmula $M(Z)_xAn$ | 0,2 a 20 mmol/mol de H ₂ O |
| | Agua, resto hasta llegar a 100 | |

15. Como se observará, los aniones de inhibición de corrosión son los de ácidos débiles y los ácidos tienen un pK de por lo menos aproximadamente 4 y preferentemente se derivan de ácidos inorgánicos. Los aniones de ácidos fuertes pueden, de hecho, provocar corrosión y forman compuestos solubles en agua de los cationes metálicos M; así, se excluyen los cloruros, nitratos, sulfatos, etc. La concentración volumétrica de pigmento es preferentemente de 10 por ciento a 65 por ciento. El total de los surfactantes de dispersión y de estabilización es una cantidad no mayor de 10 por ciento basada en el peso del polímero dispersado insoluble en agua. - - - - -

25. Se describirán ahora específicamente realizaciones preferidas de la invención en los siguientes Ejemplos que se dan sólo con el fin de ilustrarla y en los que todas las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique específicamente.

410531

100



mente otra cosa. -----

En los Ejemplos, se utilizaron las siguientes pinturas: -----

Pintura I

| 5. | <u>Material</u> | <u>Libras</u> | <u>Galones</u> |
|-----|--|---------------|----------------|
| | Agua | 28,0 | 3,36 |
| | Agente dispersante ¹ | 9,9 | 1,08 |
| | Agente humectante ² | 2,2 | 0,25 |
| | Desespumante | 2,2 | 0,30 |
| 10. | Etilenglicol | 22,0 | 2,37 |
| | Hidroxietilcelulosa (solución acuosa al 2%) | 82,0 | 9,88 |
| | Negro de humo Germantown | 6,0 | 0,41 |
| | Preservativo (100%) | 0,5 | 0,03 |
| 15. | Dióxido de rutilio titanio | 209,4 | 5,98 |
| | Mica molida en agua (malla 325) | 26,0 | 1,11 |
| | Carbonato cálcico precipitado | 125,4 | 5,68 |
| | Oxido de zinc | 6,1 | 0,13 |
| 20. | Silicocromato básico de plomo (Oncor M-50) | 80,0 | 2,34 |
| | Látex acrílico ³ (46% de sólidos) | 600,9 | 67,52 |
| | Coalescente | 5,0 | 0,62 |
| | Desespumante | 2,2 | 0,30 |
| | Hidróxido amónico (28%) | 1,0 | 0,13 |
| 25. | | 1208,8 | 101,49 |

PVC⁴ = 35,2%

Sólidos en volumen = 43,7% de pintura

¹Sal sódica de copolímero de diisobutileno/anhídrido maleico a una relación molar de 1:1 - solución acuosa al 25%. -----

419531



- 2 Eter bencílico de aducto de octilfenol óxido de etileno - ac
tivo al 100%. - - - - -
- 3 Copolímero que contiene aproximadamente dos terceras partes
de acrilato de etilo, una tercera parte de metacrilato de meti
lo y aproximadamente 1 por ciento de ácido metacrílico. - - - - -
5. 4 Concentración de pigmento en volumen. - - - - -

Pintura II

| | <u>Material</u> | <u>Libras</u> | <u>Galones</u> |
|-----|--|---------------|----------------|
| | Agua | 28,0 | 3,36 |
| 10. | Agente dispersante ¹ | 9,9 | 1,08 |
| | Agente humectante ² | 2,2 | 0,25 |
| | Desespumante | 2,2 | 0,30 |
| | Etilenglicol | 22,0 | 2,37 |
| 15. | Hidroxietilcelulosa (solución acuosa al 2%) | 77,0 | 9,28 |
| | Preservativo (100%) | 0,5 | 0,03 |
| | Dióxido de rutilio titanio | 198,1 | 5,66 |
| | Dióxido de anatasa titanio | 22,0 | 0,68 |
| | Mica molida en agua (malla 325) | 26,5 | 1,13 |
| 20. | Carbonato cálcico precipitado | 171,8 | 7,78 |
| | Oxido de zinc | 6,1 | 0,13 |
| | Látex acrílico (como en la Pintura I) | 600,9 | 67,52 |
| | Coalescente | 5,0 | 0,62 |
| | Desespumante | 2,2 | 0,30 |
| 25. | Hidróxido amónico (28%) | 1,1 | 0,13 |
| | | <hr/> | <hr/> |
| | | 1175,4 | 100,62 |

PVC = 34,8%

Sólidos en volumen = 43,9%

30. ¹ Sal sódica de copolímero de diisobutileno/anhídrido maleico a
una relación molar de 1:1 - solución acuosa al 25%. - - - - -
- ² Eter bencílico de aducto de octilfenol óxido de etileno - acti
vo al 100%. - - - - -

41953 10 OCT 1953



| <u>Pintura III</u> | <u>Con ZnO</u> | | <u>Sin ZnO</u> | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | <u>Libras</u> | <u>Galones</u> | <u>Libras</u> | <u>Galones</u> |
| Material | | | | |
| Agua | 13,1 | 1,57 | 13,1 | 1,57 |
| Agente dispersante ¹ | 9,9 | 1,08 | 9,9 | 1,08 |
| 5. Agente humectante ² | 2,2 | 0,25 | 2,2 | 0,25 |
| Desespumante | 2,2 | 0,30 | 2,2 | 0,30 |
| Etilenglicol | 22,0 | 2,37 | 22,0 | 2,37 |
| Hidroxietilcelulosa ³ | 50,0 | 6,0 | 50,0 | 6,0 |
| Negro de humo Germantown | 6,0 | 0,41 | 6,0 | 0,41 |
| 10. Preservativo (100%) | 0,5 | 0,03 | 0,5 | 0,03 |
| Dióxido de rutilio titanio | 209,4 | 5,98 | 209,4 | 5,98 |
| Mica molida en agua (malla 325) | 22,3 | 0,95 | 26,0 | 1,11 |
| Oxido de zinc | 6,9 | 0,15 | ----- | ----- |
| 15. Silicocromato básico de plomo (Oncor M-50) | 80,0 | 2,39 | 80,0 | 2,39 |
| Látex acrílico (como en la Pintura I) | 688,0 | 77,0 | 688,0 | 77,0 |
| Coalescente | 11,1 | 1,36 | 11,1 | 1,36 |
| 20. Hidroxietilcelulosa ³ | 30,0 | 3,0 | 30,0 | 3,0 |
| Desespumante | 2,2 | 0,3 | 2,2 | 0,3 |
| Agua | 14,7 | 1,76 | 14,7 | 1,76 |
| | <u>1170,5</u> | <u>104,90</u> | <u>1167,3</u> | <u>104,90</u> |

25. PVC = 22,2%
Sólidos en volumen = 42,3%

¹Sal sódica de copolímero de diisobutileno/anhidrido maleico a una relación molar de 1:1 - solución acuosa al 25% - - - - -

²Eter bencílico de aducto de octilfenol óxido de etileno - activo al 100%. - - - - -

30. ³Solución acuosa al 2%. - - - - -

En los casos en que el complejo $Zn(NH_3)_xCO_3$ se prepara previamente, se mezclan a temperatura ambiente los siguientes

419531



tes ingredientes. Cuando la solución es límpida, se ha formado el complejo. En este caso "x" sería normalmente 4 pero podría ser tan bajo como 2 si la complejación no es completa, por ejemplo, cuando hay presente insuficiente agente complejante tal como amoníaco. - - - - -

5.

| | |
|--------|---|
| 14 g | (NH ₄) ₂ CO ₃ |
| 15,9 g | (28% NH ₃) |
| 58,5 g | H ₂ O |
| 11,8 g | ZnO |

10. En los Ejemplos siguientes, se obtuvieron datos utilizando los siguientes métodos de ensayo: - - - - -

1. Resistencia a la oxidación inmediata

a. Substrato - acero laminado en frío, oxidado, cepillado mecánicamente con alambres. - - - - -

15. b. Las pinturas de ensayo se aplican con brocha - 3 g por 48 pulgadas cuadradas. - - - - -

c. La pintura de ensayo en el panel se seca a 72°F, 90% de H.R. durante 1 hora. - - - - -

20. d. Los paneles se valoran para el porcentaje de afloración de oxidación. - - - - -

2. Ensayo de duración (a largo término)

a. Substratos - acero laminado en frío, limpio, acero laminado en frío, oxidado cepillado mecánicamente con alambres,

25.

419531



b. Proceso - se aplican dos capas con brocha (cada una de 3 g por 48 pulgadas cuadradas) sobre el acero laminado en frío, limpio, - - - - -

- 5. se aplican tres capas con brocha (primera capa de 4 g por 48 pulgadas cuadradas, segunda y tercera de 3 g) sobre el acero laminado en frío oxidado y cepillado con alambres. Una hora de secado al aire entre las capas. Secado al aire durante siete días antes de la exposición a un rociado con sal al 5%.-
- 10.

c. Sistema de valoración -

- 15. Los paneles se valoran por lo que se refiere a la vesiculación-afloración de oxidación (por ejemplo 7MD-50). - - - - -

Vesiculación - El número indica el tamaño de las vesículas. La gama es de 10 a 2 indicando el 10 que no hay vesículas. La letra indica la densidad de vesículas; F = pocas, M = algunas, MD = bastantes, D = muchas (p.e. 7MD en el ejemplo anterior). - - -

- 20.
- 25.

Afloración de vesiculación -

El número indica porcentaje de afloración de oxidación (p.e., 50 en el ejemplo anterior). - - - - -

30. Ensayo comparativo 1

Este ensayo demuestra la mejor resistencia a la oxi-

419531



10 CCI

dación inmediata combinada con malas propiedades de duración de algunas sales solubles de inhibición de corrosión. - - - - -

1. Resistencia a la oxidación inmediata

| | Libras de adición de sal ¹ / 100 gal | Oxidación inmediata porcentual ² | |
|-----|---|---|----|
| 5. | Pintura I | Ninguna | 75 |
| | más carbonato sódico | 7,72 | 40 |
| | más nitrito sódico | 5,0 | 40 |
| | más carbonato sódico | 15,45 | 10 |
| 10. | más nitrito sódico | 10,0 | 30 |

¹Se añadieron sales en una base de equivalencia, 5~~#~~NaNO₂ = 7,72~~#~~Na₂CO₃, etc. - - - - -

²Los números más bajos son los mejores. - - - - -

| | Libras de adición de sal ¹ / 100 gal | Acero laminado en frío, limpio | Acero laminado en frío, oxidado | |
|-----|---|--|---------------------------------|------------------|
| 15. | | Vesiculación ² - Afloración de oxidación ³ (Exposición durante 1 semana a rociado con NaCl al 5%) | | |
| 20. | Pintura I | Ninguna | 10,2 a 10 | 9M a 8MD-25 a 35 |
| | más carbonato sódico | 7,72 | 6M-20 | 8M-90 |
| | más nitrito sódico | 5,0 | 8F-10 | 8MD-75 |
| | más carbonato sódico | 15,45 | 6M-20 | 8M-90 |
| | más nitrito sódico | 10,0 | 7MD-50 | 8MD-75 |

25. ¹Se añadieron sales en una base de equivalencia, 5~~#~~NaNO₂ = 7,72~~#~~Na₂CO₃, etc. - - - - -

²9F a 10 son los mejores. - - - - -

³Los números bajos son los mejores. - - - - -

419531



Se observará que aunque estos materiales de la técnica anterior mejoran la resistencia a la oxidación inmediata, aumentan la vesiculación y la afloración de oxidación. - - - - -

Ensayo comparativo 2

5. Este ensayo demuestra el pequeño efecto del silico-cromato básico de plomo, un inhibidor de la técnica anterior, sobre la resistencia a la oxidación inmediata. - - - - -

| | <u>Oxidación inmediata porcentual¹</u> |
|--|---|
| 10. Pintura I (80 libras de inhibidor) | 75 |
| Pintura II (sin inhibidor) | 85 |

¹ Los números bajos son los mejores. - - - - -

Ejemplo 1

15. Este Ejemplo demuestra que el $Zn(NH_3)_xCO_3$ da una resistencia a la oxidación inmediata similar con propiedades de duración mejoradas con respecto a una sal inhibidora soluble.

1.- Resistencia a la oxidación inmediata

| | <u>Libras de adición de sal/100 gal²</u> | <u>Porcentaje de oxidación instantánea³</u> |
|--|---|--|
| 20. Pintura I | Ninguna | 75 |
| más carbonato amónico de zinc en forma de complejo | 18,2 | 2 |
| más carbonato sódico | 15,5 | 10 |

419531



² Se añadieron sales en una base de equivalencia, 18,2% de carbonato amónico de zinc = 15,5% Na₂CO₃ - - - - -

³ Los números bajos son los mejores. - - - - -

2. Ensayo de duración

| 5. | | Vesiculación ³ - Afloración de oxidación ⁴ | | |
|-----|---|--|--------------------------------|---------------------------------|
| | | (Exposición durante 1 semana a rociado con NaCl al 5%) | | |
| 10. | | Libras de adición de sal ² /100 gal | Acero laminado en frío, limpio | Acero laminado en frío, oxidado |
| | Pintura I | Ninguna | 10-2 a 10 | 9M a 8MD-25 a 35 |
| | más complejo de carbonato amónico de zinc | 18,2 | 10-2 | 9M-40 |
| 15. | más carbonato sódico | 15,5 | 6M-20 | 8M-90 |

² Se añadieron sales en una base de equivalencia, 18,2% Zn(NH₃)_xCO₃ = 15,5% Na₂CO₃. - - - - -

³ 9F a 10 son los mejores. - - - - -

20. ⁴ Los números bajos son los mejores. - - - - -

25. Teóricamente se considera que el mecanismo que mejora las propiedades de duración puede residir en la menor solubilidad en agua del complejo ZnCO₃-amina cuando se seca la película de pintura. Al secarse la película de pintura, se considera que el agente complejante (en este caso NH₃) puede evaporarse dejando una sal relativamente insoluble (en este caso ZnCO₃). - - - - -

Para demostrarlo, un volumen controlado de la solución de Zn(NH₃)_xCO₃ (30 ml) de concentración conocida (18,2% en

419531

10 OCT 1971



peso de $ZnCO_3$) se secó al aire y se midió el peso de sólidos (6,15 g). El sólido se resuspendió entonces al mismo volumen inicial (30 ml). La suspensión se agitó y se equilibró durante aproximadamente una semana bajo condiciones ambiente. Se fil-

- 5. tró entonces y se midió el peso del sólido restante (5,99 g). La diferencia entre el peso inicial (6,15g) y el peso del sólido que quedaba después de la filtración (5,99 g) es, desde luego, la cantidad disuelta (0,16 g). La cantidad redisuelta asciende a un pequeño porcentaje del sólido inicial (2,6 por
- 10. ciento). Esto demuestra que el $Zn(NH_3)CO_3$ no es soluble (en un grado apreciable) después de que se ha secado al aire y se ha volatilizado el NH_3 . La diferencia del peso inicial del $ZnCO_3$ sólido entre el valor real (6,15 g) comparado con la cantidad teórica (5,46 g) es debida probablemente a que algo del NH_3
- 15. restante se complejó con el $ZnCO_3$ sólido. El peso inicial (6,15 g) se obtuvo (dentro del error experimental) con independencia de si la solución se secaba a condiciones ambiente o a 140°F durante la noche. - - - - -

Ejemplo 2

- 20. Este Ejemplo ilustra el efecto positivo de un ion (catión multivalente) sobre las propiedades de duración. El ion de Zn se forma a partir de la disociación parcial del complejo de $Zn(NH_3)_x$. Este complejo puede añadirse directamente a la pintura como solución o formarse a partir de una combina-
- 25. ción de pigmento de ZnO más NH_3 , más una fuente de carbonato. -



419531 18 OCT. 1972

Vesiculación¹ - Afloración de oxidación²
 (1 semana de exposición a rociado
 con NaCl al 5%)

| | Acero laminado en frío, limpio | Acero laminado en frío, oxidado |
|-----|---|------------------------------------|
| 5. | | |
| | Pintura III (sin ZnO) | 9D-50 |
| | Pintura III (con 6,9 ZnO) | 10-2 |
| 10. | Pintura III (sin ZnO pero con 18,1# de Zn(NH ₃) _x CO ₃ en forma compleja | 10,5 |
| | | 8MD-70 |
| | | 9MD-40 |
| | | 9MD-50 |

¹9F a 10 son los mejores. - - - - -

²Los números bajos son los mejores. - - - - -

Ejemplo 3

15. Este Ejemplo ilustra el uso de una sal amónica en combinación con ZnO en la pintura con formación de Zn(NH₃)_xCO₃ in situ. Se utilizan una sal amónica capaz de formar el complejo y respectivamente una sal sódica que no puede formar el complejo. - - - - -

20. 1. Resistencia a la oxidación inmediata

| | Libras de adición de Sal ¹ /100 Gal | Porcentaje de oxi- dación inmediata ² |
|--------------------------|---|---|
| Pintura I (contiene ZnO) | ninguna | 75 |
| más carbonato amónico | 14 | 2 |
| 25. más carbonato sódico | 15,5 | 10 |

¹Se añadieron sales en una base de equivalencia, 14# carbonato amónico = 15,5# Na₂CO₃. - - - - -

419531



²Los números bajos son los mejores. -----

2. Ensayo de duración

Vesiculación² - Afloración de oxidación³
(Exposición durante 1 semana a rociado con NaCl al 5%)

5.

Libras de adición de sal¹/100 gal Acero laminado en frío, limpio Acero laminado en frío, oxidado

Pintura I

(contiene ZnO)

Ninguna

10-2 a 10

9M a 8MD-25 a 35

10.

más carbonato amónico

14

10-0

8M-40

más carbonato sódico

15,5

6M-20

8M-90

15.

¹Se añadieron sales en una base de equivalencia, 14# carbonato amónico = 15,5# Na₂CO₃. -----

²9F a 10 son los mejores. -----

³Los números bajos son los mejores. -----

Ejemplo 4

20.

Este Ejemplo ilustra la necesidad de ZnO cuando se añade (NH₄)₂CO₃. -----

Vesiculación¹ - Afloración de oxidación²
(Exposición durante 1 semana a rociado con vapor con NaCl al 5%)

25.

Acero laminado en frío, limpio

Acero laminado en frío, oxidado

Pintura III (con ZnO)

10-2

9MD-40

más 14# (NH₄)₂CO₃

10-5

9MD-40

Pintura III (sin ZnO)

9D-50

8MD-70

30.

más 14# (NH₄)₂CO₃

9MD-60

8MD-100

419531

10



¹9F a 10 son los mejores. - - - - -

²Los números bajos son los mejores. - - - - -

5. La determinación de las propiedades de duración de las características de afloración de la oxidación y de vesiculación se obtuvieron por alta humedad convencional a elevadas temperaturas durante varios centenares de horas y por el ensayo convencional de rociado con sales. - - - - -


10. Se hace observar que, por razones de espacio, se ha omitido la equivalencia de las unidades métricas. Por ello y en cumplimiento con lo prevenido por la Ley se hace constar que 1 libra equivale, aproximadamente, a 0,453 kg, 1 galón a 3,78 l, 1 pulgada cuadrada a 6,45 cm² y °C = (°F-33) 0,55. - - - - -

N O T A

15. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

20. 1.- Método para preparar una composición acuosa de recubrimiento inhibidora de la corrosión y, más particularmente, una composición en forma de pintura de látex, caracterizado porque comprende proveer (A) agua, (B) un polímero sintético o natural que es insoluble en agua a un pH

419531 10 

- de 3 a 11 y que contiene menos del 5% en peso de unidades monoméricas ácidas, (C) complejo soluble en agua, o compuestos capaces de proporcionar dicho complejo, de un metal polivalente con un agente complejante volátil y un anión de inhibición de corrosión, teniendo dicho complejo la fórmula general $M(Z)_x An$ en que M es un catión de metal polivalente, An es un anión de inhibición de la corrosión, Z es un componente complejante volátil y x es el número de moles del agente complejante volátil por mol de M, siendo M y An tales que con la evaporación del agente complejante volátil M y An forman un material insoluble inhibidor de la corrosión, y (D) pigmento que comprende óxido de zinc, y formar una mezcla de aquéllos, actuándose de modo que la composición contenga de 0,2 a 20 milimoles de complejo por mol de agua. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye proveer además (E) por lo menos un dispersante o surfactante y (F) un agente para dar cuerpo, y formar una mezcla con todos de modo que se proporcione una pintura que comprenda, sobre una base de sólidos en peso, de 10 a 30% de (B), de 15 a 55% de (D), de 0,1 a 2,5% de (E) y de 0,1 a 5% de (F), hallándose presente el agua y cualesquiera otros ingredientes en una cantidad tal que constituya el total de los ingredientes hasta 100%. - - - - -

25. 3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque x es un número de 2 a 6. - - - - -



419531 10 004 1973



- 4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque M es uno o más de entre Ni, Cu, Zn, Sc, Ti, V, Zr, Pd, Mn, Cd, Fe ó Co, porque An es uno o más de $CO_3^{=}$, $PO_4^{=}$, $HPO_4^{=}$, $WO_4^{=}$, $MoO_4^{=}$, $C_6H_5COO^{=}$, $SiO_3^{=}$, $B_4O_7^{=}$ ó $CrO_4^{=}$ y porque Z es $:NR_3$, siendo los grupos R iguales o diferentes y equivaliendo a hidrógeno, alquilo o hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, $:OR_2$ en que los grupos R son iguales o diferentes y como anteriormente ó $:SR_2$ en que los grupos R son iguales o diferentes y como anteriormente. - - - - -
5. 10.

5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque M es Zn, Cd, Co, Ni, Cu ó Zr, Z es amoníaco o una amina volátil y An es $CO_3^{=}$ ó $MoO_4^{=}$. - - - - -

- 6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque M es Zn y Z es amoníaco. - - - - -
- 15.

7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero comprende un polímero de adición en emulsión. - - - - -

- 8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polímero comprende un polímero epoxi o un polímero alquilo. - - - - -
- 20.

9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polímero comprende un polímero de un éster vinílico de un ácido alifático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y/o un copolímero del mismo con

25

419531 10 OCT. 1973



5. uno o más monómeros insaturados y/o un polímero de un éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico de un alcohol que tiene de 1 a 18 átomos de carbono y/o un copolímero del mismo con uno o más otros monómeros insaturados y/o un polímero de uno o más hidrocarburos insaturados y/o un copolímero del mismo con uno o más otros monómeros insaturados. - -

10. 10.- Procedimiento para la protección de artículos metálicos férreos, caracterizado porque comprende aplicar a una superficie de los mismos, limpia u oxidada, en su caso recubierta previamente, por lo menos una capa de una composición preparada según el método reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y secar o dejar secar la capa. - - - - -

15. 11.- "METODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ACUOSA DE RECUBRIMIENTO INHIBIDORA DE LA CORROSION Y-PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCION DE ARTICULOS METALICOS FERREOS". - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y seis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 10 OCT. 1973

P.A. M. CURELL SUÑOL

Alvarellos

maf.

maf.