

REF: USSN 298.646

419733



Nº 419.733

F. C. 16-3-76

Int. Cl.: C09K

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DIAMOND SHAMROCK CORPORATION.-

RESIDENCIA: 1100 Superior Avenue, CLEVELAND, Ohio,

ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE UN CONSTITU-

YENTE PRECURSOR DE UNA COMPOSICION DE

REVESTIMIENTO PREVIO AL PINTADO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 298.646 del 18-10-72

419733



RESUMEN DE LA INVENCION

1 Las composiciones de tratamiento de metales formu-
ladas a partir de componentes precursores, que contienen áci-
do crómico y cinc pulverulento y encuentran así especial apli-
5 cación en el revestimiento de substratos metálicos antes de
pintarlos, pueden prepararse ahora a partir de componentes
precursores simplificados. Estos componentes precursores sim-
plificados pueden ser mezclados fácil y rápidamente para for-
mar la composición de tratamiento de los metales. Sin embargo,
10 estos componentes precursores presentan una mayor estabilidad
en almacenamiento además de una composición más sencilla.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 En la gran variedad de composiciones de revestimiento
que contienen ácido crómico o sus equivalentes, se ha encon-
trado que puede ser conveniente modificar o controlar el pH
de la composición de revestimiento. Por ejemplo, en la paten-
te estadounidense 3.630.789 se formula una solución de tra-
tamiento para substratos metálicos, que contiene ácido cró-
mico, con un control cuidadoso del pH de la solución de tra-
20 tamiento. Este pH debe ser alrededor de 1,8-5 para impedir
la reacción de los ingredientes de la composición antes de su
aplicación, al mismo tiempo que mantienen un baño de solu-
ción que sirve para tratar eficazmente los metales de base.

25 En el desarrollo de estas composiciones de revesti-
miento, algunas de las cuales también pueden ser denominadas
composiciones de ligadura, como en la patente estadounidense
3.382.081, uno de los progresos es la formulación con un me-
tal pulverulento, especialmente cinc pulverulento. Así, la
patente estadounidense 3.671.331 describe el empleo de un
30 cinc finamente dividido, más especialmente en los revesti-



419733

1 mientos de ligadura, es decir, en las composiciones que con-
tienen una sustancia que proporciona cromo hexavalente, tal
como ácido crómico, y un agente para reducir el cromo hexa-
5 valente proporcionado por el ácido crómico. Además, la pa-
tente estadounidense 3.697.738 describe una composición de
revestimiento que puede contener, como ingredientes principa-
les, cinc pulverulento más ácido crómico.

10 Cuando estos ingredientes están presentes en el pun-
to de uso de la composición de revestimiento resultante, pue-
den mezclarse fácilmente entre sí para preparar la composi-
ción para este uso. Sin embargo, es bastante habitual prepara-
15 rar la composición para ser almacenada posteriormente o trans-
portada antes de su uso. En este caso, para impedir la reac-
ción o la gelificación perjudiciales de los constituyentes
de la composición durante el almacenamiento y/o el transpor-
te, ha sido necesario envasar los ingredientes de la compo-
sición de revestimiento en forma de componentes separados.
Uno de estos componentes contiene el metal finamente dividi-
do; otro componente contiene típicamente el ácido crómico o
20 sus equivalentes y puede contener además el agente reductor
del cromo hexavalente. Normalmente se utiliza un tercer en-
vase que contiene uno o más agentes tales como agentes espe-
santes, agentes dispersantes o agentes suspensores, que for-
marán una formulación de revestimiento mezclada final de ma-
25 yor estabilidad y uniformidad.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Ahora se ha encontrado que pueden prepararse compo-
nentes de la composición de revestimiento de naturaleza sim-
plificada, por ejemplo antes del almacenamiento o del trans-
30 porte. Más especialmente, ahora puede formularse un constitu-



419733

1 yente precursor que posteriormente puede ser mezclado con ra-
pidez y facilidad con el cinc pulverulento para obtener una
composición de revestimiento deseable y un revestimiento re-
5 sultante que presenta excelentes características. Este cons-
tituyente precursor posee una mayor estabilidad de almacena-
miento; además, los revestimientos obtenidos a partir de las
composiciones preparadas con estos constituyentes precurso-
res presentan unas características iguales e incluso mejores.

10 Esta simplicidad del componente precursor se consi-
gue mediante el cuidadoso control del pH del constituyente
precursor que contiene el ácido crómico para el cromo hexava-
lente proporcionado por el ácido crómico. Los revestimientos
resultantes obtenidos de las composiciones de revestimiento
15 subsiguientes pueden presentar una mayor adhesión a las capas
de acabado, por ejemplo cuando se someten a fuerzas de ciza-
lla. Estas fuerzas pueden aparecer típicamente cuando las
piezas metálicas revestidas son sometidas a operaciones suce-
sivas de conformado de metales como las que se utilizan en
20 la industria del automóvil, iniciadas por estirado o prensa-
do y proseguidas a través de una serie de operaciones de des-
baste, troquelado y doblado.

25 En un aspecto, esta invención se dirige a un consti-
tuyente precursor para la preparación de una composición de
revestimiento previo al pintado, conteniendo dicha composi-
ción de revestimiento cinc pulverulento y siendo adecuada pa-
ra el tratamiento de substratos metálicos para comunicarles
resistencia a la corrosión. En este aspecto de la invención,
este constituyente precursor comprende un medio acuoso, ácido
30 crómico, un agente compatible de ajuste del pH y un coloide
hidrofílico de goma de xantano. El ácido crómico se encuen-

419733



1 tra en cantidad suficiente para comunicar al agua un pH infe-
rior a 3,0 aproximadamente y el agente compatible de ajuste
del pH se encuentra en cantidad suficiente para formar un
constituyente precursor con un pH ajustado entre 3,0 y 6
5 aproximadamente.

Esta invención también se dirige a la preparación de
un constituyente precursor de una composición de revestimien-
to previo al pintado, de naturaleza simplificada y mayor es-
tabilidad en almacenamiento, así como a la preparación subsi-
10 guiente de composiciones de revestimiento previo al pintado.
La invención se dirige además a los sustratos metálicos re-
vestidos, así como a estos sustratos que además reciben una
capa de acabado y también se dirige a los artículos metáli-
cos revestidos así producidos.

15 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El constituyente precursor para preparar la composi-
ción de revestimiento previo al pintado contiene como ingre-
diente clave el ácido crómico. Este proporciona el cromo he-
xavalente al constituyente precursor y también puede ser pro-
20 porcionado al constituyente por equivalentes del ácido crómi-
co, por ejemplo por trióxido de cromo o por anhídrido crómi-
co. Aunque el ácido crómico puede encontrarse en el consti-
tuyente precursor en pequeña cantidad, por ejemplo a una
concentración equivalente a 10 g de CrO_3 por litro, también
25 puede encontrarse presente en cantidades considerablemente ma-
yores, por ejemplo de 200-500 gramos de CrO_3 por litro de
agua. Lo más corriente es formular una composición de pre-
cursor, independientemente de si este constituyente se uti-
lizará en el punto de la formulación o será formulado y trans-
30 portado antes de su uso, que contenga ácido crómico a una



419733

1 concentración equivalente a unos 20-200 gramos por litro. Pa-
ra una composición de revestimiento que deba contener los in
2 gredientes clave ácido crómico y cinc pulverulento, como la
3 descrita en la patente estadounidense 3.687.738, el consti-
4 tuyente precursor más sencillo puede estar exento de los
5 agentes reductores del cromo hexavalente proporcionado por
6 el ácido crómico. De otra forma, este constituyente contendrá
7 en general además este agente reductor como principal ingre-
8 diente.

9 En la técnica anterior se ha demostrado que el número
10 de sustancias capaces de reducir al cromo hexavalente es muy
11 grande; por lo tanto, estas sustancias son útiles en las com-
12 posiciones de revestimiento previo al pintado que contienen
13 ácido crómico y un agente reductor para el mismo. Sin embar-
14 go, es necesario que el agente reductor o la combinación de
15 agentes reductores presente en el constituyente precursor sea
16 soluble en agua en grandes cantidades pero al mismo tiempo
17 forme sobre el sustrato metálico un revestimiento subsiguier-
18 te previo al pintado que sea insoluble en agua. Además, para
19 mayor eficacia de preparación y uso del constituyente precu-
20 sor, se prefiere que el agente reductor sea completamente
21 soluble en agua.

22 Además es muy ventajoso que el agente reductor pre-
23 sente una acción reductora disminuída o nula frente al cromo
24 hexavalente durante la formulación del constituyente precu-
25 sor, aunque esto carece de importancia cuando el ácido cró-
26 mico se encuentra presente en el constituyente en grandes car-
27 tidades, v.g. a una concentración equivalente a más de unos
28 20 gramos por litro. Cuando la cantidad de ácido crómico es
29 mayor de unos 20 gramos por litro, la relación molar del
30

419733



1

5

10

15

20

25

30

CrO_3 a agente reductor es generalmente del orden de 4:1 pero puede ser mayor. Sin embargo, esta relación también puede ser menor, por ejemplo de 0,8:1.

Aunque se considera en esta invención el uso de uno cualquiera de los diversos agentes reductores que pueden estar presentes para reducir al cromo hexavalente, por razones de eficacia y economía se prefiere utilizar los agentes reductores ácidos. Más especialmente, estos son el ácido succínico o los otros ácidos dicarboxílicos de hasta 14 átomos de carbono, como los descritos en la patente estadounidense 3.382.081. A excepción del ácido succínico, estos ácidos pueden ser utilizados por sí solos o bien pueden ser utilizados en mezclas entre sí o en mezcla con otras sustancias orgánicas ilustradas por el ácido aspártico, la acrilamida o la succinimida. Otras combinaciones útiles adicionales que son consideradas aquí especialmente son las combinaciones de ácidos mono-, tri- o poli-carboxílicos en combinación con sustancias orgánicas adicionales, como se ha descrito en la patente estadounidense 3.519.501. También son útiles los agentes reductores que pueden ser de carácter ácido, y por lo tanto especialmente útiles en esta invención, que han sido descritos en las patentes estadounidenses 3.535.166 y 3.535.167. Típicamente, estos agentes reductores proporcionarán fácilmente soluciones en agua junto con ácido crómico con un pH inferior a 3,0.

Prácticamente la totalidad de las composiciones de revestimiento previo al pintado, y así prácticamente la totalidad de los constituyentes precursores, son simples composiciones acuosas, evidentemente por razones económicas. Pero pueden utilizarse otras sustancias adicionales o alternativas

419733



1 para constituir el medio líquido, que han sido descritas, por
ejemplo, en la patente estadounidense 3.437.531, tales como
mezclas de hidrocarburos clorados y un alcohol terciario, in-
cluido el alcohol terc-butílico, así como otros alcoholes
5 distintos del alcohol terc-butílico. Resultará evidente que
en la selección del medio líquido para el constituyente pre-
cursor, el aspecto económico es de la máxima importancia y,
por lo tanto, este medio contendrá casi siempre líquidos co-
merciales fácilmente asequibles.

10 Otro componente clave del constituyente precursor es
el agente compatible de ajuste del pH. Las características
que determinan la compatibilidad de este agente son una solu-
bilidad suficiente en la solución acuosa de ácido crómico del
constituyente precursor para conseguir el ajuste del pH nece-
15 sario. La compatibilidad también se basa en que el agente de
ajuste del pH forme revestimientos finales, después de la
aplicación al substrato metálico de la composición de reves-
timiento previo al pintado y del tratamiento térmico, que pos-
teriormente sean insolubles en agua. Una característica adi-
20 cional que determina la compatibilidad de este agente es que
sea esencialmente inerte químicamente frente al ácido crómi-
co, es decir, que se comporte en la solución del constituyen-
te precursor de tal manera que no reduzca perjudicialmente
al cromo hexavalente proporcionado por el ácido crómico. Por
25 lo tanto, la reducción del cromo hexavalente debe ser esen-
cial o completamente la función del agente reductor cuando
esté presente. Sin embargo, se considera el uso de agentes
reductores compatibles que presenten un pequeño efecto re-
ductor del cromo hexavalente siempre que este efecto pueda
30 ser compensado por la provisión de ácido crómico suficiente

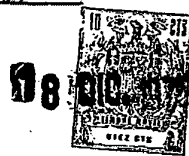


419733

1 en el constituyente precursor para su acción subsiguiente sobre el agente reductor. Por ejemplo, puede ser suficiente proporcionar una relación molar de CrO_3 a agente reductor, después de ajustar el pH, superior a aproximadamente 0,5:1 o cualquier otra relación que permita conseguir unas características convenientes del revestimiento, v.g. resistencia a la corrosión e insolubilidad en agua.

5 Los agentes compatibles de ajuste del pH representativos son los óxidos metálicos inorgánicos y los hidróxidos de litio. Los metales superiores del Grupo IA, es decir sodio y potasio, pueden ser en principio adecuados para ajustar el pH. Sin embargo, se ha encontrado que los revestimientos subsiguientes sobre substratos metálicos son solubles en agua y, por lo tanto, estos agentes no son adecuados como agentes compatibles de ajuste del pH. Otros óxidos e hidróxidos metálicos que, sin embargo, son compatibles pueden ser suministrados por los metales del Grupo IIA, v.g. óxido de calcio o metales de los grupos superiores al IIA, es decir, hacia la derecha del Grupo IIA del Sistema Periódico, tal como óxido de cinc como representativo del Grupo IIB. Siempre que estas sustancias sean compatibles, se consideran como agentes adecuados de ajuste del pH. Aunque los agentes representativos de ajuste del pH, además de los ya mencionados, incluyen el hidróxido cálcico, el óxido magnésico y el óxido de estroncio, el óxido de cinc antes citado es especialmente preferido por su eficacia.

15
20
25
30 Aunque el agente puede mezclarse con el constituyente precursor para dar un pH ajustado del constituyente comprendido aproximadamente entre 3,0 y 6, por razones de eficacia este agente se emplea ventajosamente en una cantidad



419733

1 tal que proporcione al constituyente un pH comprendido entre
alrededor de 3,5 y 5,5. Naturalmente, esta cantidad depende-
rá de la concentración del ácido crómico en el constituyente
precursor y además, por ejemplo, de la concentración de agen-
5 te reductor y de la fuerza de neutralización del agente de
ajuste de pH. Así, lo más práctico es considerar el pH final
del constituyente precursor para determinar la cantidad de agente
de ajuste del pH que ha de agregarse.

10 El otro ingrediente clave del constituyente precu-
sor es el coloide hidrofílico de goma de xantano. Esta sus-
tancia también puede ser considerada un heteropolisacárido o
hidrato de carbono, ya que puede producirse por fermentación
de un hidrato de carbono, por ejemplo por la bacteria Xantho-
15 monas campestris. Estos coloides hidrofílicos de goma de
xantano son de naturaleza compleja y tienen un peso molecular
elevado; por ejemplo, es típico un peso superior a un millón.
Generalmente esta sustancia se encuentra en forma de polvo
que presenta una gran solubilidad en agua. El coloide hidro-
20 fílico de goma de xantano en agua, incluso en cantidades muy
pequeñas, presenta excelentes propiedades de suspensión. Así,
aunque pueden emplearse cantidades mayores, una solución al
1 % del coloide hidrofílico de goma de xantano soportará una
mezcla al 10 % en peso de una arena de sílice muy finamente
25 dividida durante varios días; este poder suspensor es eviden-
temente independiente del pH de la suspensión. La prepara-
ción de los coloides hidrofílicos de goma de xantano y más
especialmente a partir de la bacteria Xanthomonas campestris,
ha sido extensamente descrita, por ejemplo, en la patente
estadounidense 3.659.026 y también se describen en esta pa-
30 tente las características de la solución en agua de este



419736

1 coloide hidrofílico.

Anteriormente era necesario, para preparar las composiciones de revestimiento previo al pintado que contenían un coloide hidrofílico de goma de xantano y donde los constituyentes precursores se mezclaban mucho antes de formular la composición de revestimiento, separar el coloide hidrofílico de los otros componentes. Así, como ya se ha mencionado anteriormente, era habitual formular un constituyente precursor conteniendo el ácido crómico y el agente reductor del ácido crómico. Entonces un paquete distinto contenía el cinc pulverulento y un componente adicional contenía los demás agentes, incluido el coloide hidrofílico de goma de xantano como agente espesante. Mediante esta invención, el ajuste del pH del constituyente precursor entre 3,0 y 6 aproximadamente, permite ahora mezclar directamente, antes de la formulación, el coloide hidrofílico de goma de xantano en el paquete que contiene el ácido crómico. En este constituyente pueden emplearse también otros agentes, v.g. agentes contra la deposición y agentes dispersantes o tensoactivos. Esto produce un sistema preformulado de "dos paquetes", de los cuales uno contiene el cinc pulverulento y el otro contiene otras sustancias de la composición, como las detalladas aquí, a un pH ajustado.

Debido a la susceptibilidad a quedar expuestas a la acción bacteriana de las soluciones en agua del coloide hidrofílico de goma de xantano, por almacenamiento prolongado, ha sido necesario anteriormente incluir en estas soluciones cantidades muy pequeñas de un preservativo adecuado. Entre éstas se encuentran sustancias como formaldehído y pentaclorofenato sódico. Ahora se ha encontrado en esta invención que



419733

1 el ácido crómico del constituyente precursor es un preserva-
tivo suficientemente potente, incluso a los niveles de pH
ajustados del precursor, para que sea innecesaria la presencia de
5 un preservativo adicional. Por lo tanto, las composiciones de
revestimiento resultantes preparadas a continuación son de
naturaleza más sencilla.

La compatibilidad de estos coloides hidrofílicos de
goma de xantano con las gomas adicionales, da lugar a mezclas
útiles que también pueden ser empleadas en el constituyente
10 precursor de esta invención siempre que la goma de xantano
constituya la cantidad más importante y contribuya ventajosa-
mente en un 60 % como mínimo al peso de la mezcla de gomas.
Por ejemplo, en la patente estadounidense 3.659.026 antes
mencionada, se describe una mezcla especialmente útil que
15 contiene goma de xantano junto con goma de algarroba. Preferi-
blemente, por razones de economía y para mejorar la viscosi-
dad de la solución, estas mezclas contienen aproximadamente
entre 60 y 95 % en peso de la goma de xantano. Otras gomas
que presentan compatibilidad con la goma de xantano son la
20 goma de guar, la goma de karaya y la goma de tragacanto. Co-
mo ya se ha dicho anteriormente, este constituyente precursor
puede contener además otros agentes adicionales, tales como
agentes humectantes y agentes suspensores y similares. Estos
agentes pueden ser también agentes tensoactivos y los emplea-
dos típicamente pueden ser éteres hidrocarbonados hidroxila-
dos. Entre estos se encuentran los éteres alquílicos de al-
25 quilenglicoles, como el éter butílico de propilenglicol y los
éteres oxialquílicos de los alquilenglicoles.

Después de formulado el constituyente precursor con
30 sus ingredientes apropiados y el pH adecuado, está listo pa-

419733



1 ra su almacenamiento o transporte o para mezclarlo con las
sustancias adicionales de la composición de revestimiento
previo al pintado. Estas son el cinc finamente dividido que,
5 como ya se ha dicho, contendrá algo de óxido. No es comercial-
mente factible ni practicable obtener un cinc finamente divi-
dido que prácticamente no contenga óxido. El cinc pulverulen-
to puede contener óxido en una proporción de hasta el 12-15 %
de óxido o más, calculado sobre el peso total del cinc. Sin
10 embargo, es más corriente que el cinc presente un contenido
de óxido inferior al 10 %, por ejemplo del 3-5 % en peso.
Siempre que el constituyente precursor esté apropiadamente
preparado de acuerdo con esta invención, el contenido de óxi-
do del cinc puede presentar estas amplias variaciones y ge-
neralmente no forma composiciones de revestimiento previo al
15 pintado indeseables.

Como saben los expertos en la técnica, el cinc en
partículas contiene cantidades muy pequeñas de otros ingre-
dientes. Son ilustrativos de estos otros materiales alrede-
dor del 0,2 % o menos de plomo y hierro y alrededor de 0,1 %
20 en peso de cadmio. En las composiciones de revestimiento pre-
vio al pintado de la técnica anterior se ha considerado el
empleo de mezclas de metales pulverulentos, como se indica,
por ejemplo, en la patente estadounidense 3.687.738. Por lo
tanto, también se considera en esta invención que el cinc
25 pulverulento sea en realidad una mezcla metálica pulverulen-
ta, conteniendo por ejemplo hasta 20 % en peso o más de alumi-
nio pulverulento, siendo el resto cinc en partículas.

El cinc se mezcla después con el constituyente pre-
cursor en el punto de uso para preparar una composición de
30 revestimiento previo al pintado lista para su aplicación.

419733



1 Esta puede ser aplicada al substrato metálico por cualquier
método convencional de revestimiento de un substrato con un
líquido, por ejemplo revestimiento por inmersión, revesti-
5 miento a rodillo o revestimiento a rodillo invertido, reves-
timiento en cortina, pulverización sin aire, revestimiento
con brochas giratorias, pulverización a presión o una combi-
nación de estas técnicas como, por ejemplo, pulverización y
brocha. En cualquier método, esta aplicación generalmente
proporciona un revestimiento previo al pintado sobre el subs-
10 trato metálico de un espesor comprendido aproximadamente en-
tre 20 y 5000 miligramos de cinc pulverulento por pie²
(929 cm²) de substrato revestido. Esta cantidad puede depen-
der del substrato a revestir, del número de capas aplicadas,
del uso final considerado y de si se utiliza o no una capa
15 de acabado.

Después de la aplicación, el revestimiento previo al
pintado es solidificado, lo que frecuentemente puede ir prece-
dido simplemente por un secado al aire a la temperatura am-
biente o por un secado al aire acelerado a una temperatura
20 elevada, por ejemplo 200°F (93°C) o más. Esta solidificación,
por ejemplo por tratamiento térmico, proporciona un revesti-
miento insoluble en agua sobre el substrato metálico. El tra-
tamiento del substrato a una temperatura elevada puede conse-
guirse precalentando el metal antes de la aplicación de la
25 composición de revestimiento previo al pintado pero, en cual-
quier caso, estas temperaturas de tratamiento no pasan fre-
cuentemente de una temperatura comprendida aproximadamente
entre 450 y 1000°F (232 y 538°C), aunque también se conside-
ran temperaturas de tratamiento, más moderadas, v.g. 275-325°F
30 (135-163°C), especialmente si después se aplica una capa de

419733

18 D



1 acabado que será solidificada por tratamiento a una tempera-
tura de unos 450°F (232°C) o más. A las temperaturas de tra-
tamiento más elevadas, el calentamiento puede realizarse en
5 una fracción de segundo pero generalmente se lleva a cabo du-
rante un tiempo ligeramente mayor, por ejemplo alrededor de
1 minuto, a una temperatura más reducida.

En general, aunque la naturaleza de la capa de aca-
bado a aplicar sobre el revestimiento previo al pintado es
muy variable, las capas de acabado de especial interés son
10 las que contienen un material pulverulento finamente dividi-
do. Entre estas capas de acabado, aunque son importantes los
pigmentos y las cargas finamente divididos, para aumentar la
protección contra la corrosión del substrato subyacente son
de especial importancia las capas de acabado que contienen
15 metales pulverulentos tales como cinc pulverulento. Por ejem-
plo, ya se ha demostrado en la patente estadounidense
3.671.331 que una capa de imprimación que contiene un pigmen-
to en partículas eléctricamente conductor, como cinc, es muy
útil en un substrato metálico que ha sido tratado primeramen-
20 te con una composición de revestimiento de ligadura que con-
tiene un metal pulverulento tal como cinc finamente dividido,
cinc que ha sido proporcionado al revestimiento previo al
pintado mediante una composición que contiene una sustancia
que proporciona cromo hexavalente, como ácido crómico, y un
25 agente reductor para dicha sustancia.

Estas capas de acabado, que son representativas de
las que contienen metales pulverulentos, son denominadas fre-
cuentemente por comodidad "imprimaciones soldables". Estas
imprimaciones contienen un pigmento eléctricamente conductor
30 más un ligante en un vehículo. Así, se ha descrito en la pa-

419733



DEC. 1975

1

5

10

15

20

25

30

tente estadounidense 3.110.691 que se puede preparar una composición de pintura a base de cinc, adecuada para su aplicación a una superficie metálica antes de la soldadura, donde los ingredientes clave son no solamente el cinc en partículas sino también un vehículo líquido que comprende un ligante resinoso formador de película, tal como una resina epoxi. Análogamente, la patente estadounidense 3.118.048 describe una composición de revestimiento, que puede ser aplicada antes de la soldadura y cuyos principales ingredientes son un disolvente que constituye por lo menos una parte del vehículo líquido y contiene además un componente o ligante resinoso sintético formador de película, del que son ilustrativas las resinas alquídicas modificadas. En general, los pigmentos en partículas eléctricamente conductores en las imprimaciones soldables son aluminio, cobre, cadmio, acero, carbón, cinc o magnetita, es decir, el óxido de hierro magnético, y estas imprimaciones de especial interés incluyen estos pigmentos de mayor tamaño que el cinc en partículas del revestimiento previo al pintado. Asimismo, los componentes ligantes pueden ser poliestireno, caucho clorado o isomerizado, poli(acetato de vinilo) y copolímeros de poli(cloruro de vinilo)/poli(acetato de vinilo), alquido/melamina y resinas epoxi.

Una formulación de capa de acabado aplicable a los substratos metálicos, sin tener en cuenta la posibilidad de soldadura, contiene cinc en partículas junto con óxido de cinc. Frecuentemente estas pinturas se formulan con una relación de polvo de cinc a óxido de cinc de 4:1 aproximadamente, aunque esta relación puede ser de hasta de 9:1. Las concentraciones totales de pigmento pueden variar considerablemente y dependen normalmente de la relación entre el cinc y el óxido



419733

1 de cinc. Asimismo, los ingredientes en la formulación de la
capa de acabado dependen típicamente de la relación entre el
cinc y el óxido de cinc. Por ejemplo, cuando esta relación es
de 4:1, el vehículo habitualmente empleado es aceite de li-
5 naza u otro medio óleo-resinoso. A relaciones mayores de
4:1 y con unas concentraciones de pigmento que llegan a ser
de hasta 90-95 %, estas composiciones contienen típicamente
un poliestireno plastificado con difenilos clorados.

10 Otro sistema de capa de acabado de especial interés
es el denominado en la técnica anterior, por razones de como-
didad, "revestimientos de silicato". Al parecer se trata de
sistemas acuosos que contienen un metal finamente dividido
tal como cinc o aluminio en polvo o plomo, titanio o hierro
15 más un ligante soluble o dispersable en agua. Son representa-
tivos de estos ligantes los silicatos de metales alcalinos,
los ésteres silícicos orgánicos o un sol coloidal de sílice.
Así, en la patente estadounidense 3.372.038 se describe un
sistema de revestimiento acuoso para comunicar resistencia
a la corrosión a los substratos metálicos, con una formulación
20 que contiene un polvo de cinc finamente dividido más un sili-
cato amónico orgánico. Aunque estos revestimientos de sili-
cato no son típicamente empleados antes de la soldadura, la
patente estadounidense 3.469.071 describe la soldadura por
arco de un acero con un revestimiento protector que puede
25 proceder de una composición de revestimiento que contiene
cargas inertes de silicato, cinc en polvo y ésteres parcial-
mente hidrolizados de ligantes metálicos anfóteros, por ejem-
plo silicato de etilo. En la patente estadounidense 2.944.919,
30 la composición de revestimiento acuosa que contiene un silica-
to sódico puede contener también un metal finamente dividido



419733

1 además del cinc, tal como magnesio, aluminio, manganeso y
titanio.

5 Aunque al considerar la capa de acabado sobre la su-
perficie metálica prepintada, son de especial interés las
capas de acabado que acabamos de describir, el substrato me-
tálico puede ser acabado además con cualquier pintura ade-
cuada, es decir, una pintura, una imprimación, un esmalte,
un barniz o una laca. Estas pinturas pueden contener pigmen-
tos en un ligante o pueden carecer de pigmentos, como por
10 ejemplo las lacas de celulosa, los barnices de resina de pi-
no y los barnices óleo-resinosos. Las pinturas pueden ser
reducidas con disolvente o reducidas con agua, como por ejem-
plo los látex o las resinas solubles en agua, incluidos los
alquidos modificados o solubles o bien las pinturas pueden
15 contener disolventes reactivos como en los poliésteres o los
poliuretanos.

Especialmente cuando el substrato metálico a revestir
es un substrato metálico soldable, también se considera el
uso de sistemas de revestimiento combinados adicionales. Por
20 ejemplo, después de haber aplicado a un substrato metálico
soldable la composición de revestimiento previo al pintado
de esta invención, este substrato puede ser recubierto con
una imprimación soldable y después, a continuación de la sol-
dadura, se aplica una nueva capa de acabado al sistema metá-
25 lico resultante. Las imprimaciones soldables, y frecuentemen-
te las imprimaciones de silicato, son formuladas teniendo en
cuenta durante la formulación las posteriores capas de aca-
bado de estas imprimaciones. Como por lo menos las imprima-
ciones soldables contienen típicamente un pigmento eléctri-
camente conductor, la capa de acabado puede ser una imprima-
30



419733

1 ción electrodepositada.

La electrodeposición de materiales formadores de película es muy conocida y puede comprender la electrodeposición de un material simplemente formador de película en un baño, cuyo baño puede contener uno o más pigmentos, partículas metálicas, aceites secativos, colorantes, extendedores y similares. Los sistemas formadores de película representativos de esta naturaleza han sido descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 3.304.250 y 3.455.805. También son sustancias de especial interés, por ejemplo en la industria del automóvil, los materiales formadores de película depositados anódicamente, como ilustra la patente estadounidense 3.230.162. Dentro de estos sistemas de revestimiento combinados pueden incluirse las pinturas de cinc depositadas electroforéticamente. Estas pueden ser depositadas, por ejemplo, sobre la superficie metálica tratada con una pintura previa de esta invención y la pintura de cinc depositada proporciona el revestimiento intermedio para la subsiguiente capa de acabado. En la patente estadounidense 3.464.906, se describe una pintura al cinc que puede ser electrodepositada y contiene una resina soluble o dispersable en agua como ligante en un medio acuoso.

Anteriormente hemos hecho referencia a la soldadura y especialmente a la soldadura en arco. Siempre que el sustrato metálico sea soldable, la composición de revestimiento previo al pintado puede ser adaptada para comunicar al sustrato metálico una capacidad de soldadura continua además de resistencia a la corrosión. Así, puede formularse una composición de revestimiento previo al pintado de acuerdo con esta invención teniendo en cuenta las consideraciones de la pa-

419733



1 tente estadounidense 3.687.738 que permiten conservar la ca-
pacidad de soldadura del sustrato. Además, cuando nos refe-
rimos aquí a ella, la subsiguiente soldadura en considera-
ción puede ser soldadura por resistencia eléctrica y esta
5 puede ser soldadura por puntos, es decir, soldadura por re-
sistencia eléctrica localizada o soldadura por costura, por
ejemplo con electrodos de rodillo.

 Antes de la aplicación de la composición de revesti-
miento previo al pintado a un sustrato metálico, generalmen-
10 te es aconsejable eliminar la materia extraña de la super-
ficie metálica mediante limpieza y desengrasado a fondo. El
desengrasado puede realizarse con agentes conocidos como me-
tasilicato sódico, sosa cáustica, tetracloruro de carbono,
tricloroetileno y similares. Pueden utilizarse las composi-
15 ciones limpiadoras alcalinas comerciales que combinan el la-
vado con un tratamiento abrasivo suave, v.g. la solución lim-
piadora acuosa de fosfato trisódico-hidróxido sódico. Además
de la limpieza, el sustrato puede ser sometida a limpieza
y decapado, por ejemplo con un agente decapante formado por
20 un ácido inorgánico fuerte.

 El siguiente ejemplo indica una forma de puesta en
práctica de la invención pero no debe ser considerado como
limitativo de la misma. En el ejemplo, se han empleado los
siguientes procedimientos.

25 PREPARACION DE LOS PANELES DE ENSAYO

 Se preparan unos paneles de ensayo de acero para re-
vestimiento, típicamente de 4 x 8" (101,6 x 203,2 mm), todos
ellos paneles de acero bajo en carbón laminados en frío, fro-
tando primero con una muñequilla limpiadora que es una muñe-
30 quilla porosa fibrosa de fibra sintética impregnada con un



419733

1 abrasivo. A continuación, los paneles frotados se sumergen
en una solución limpiadora que contiene típicamente un hidro-
carburo clorado y mantenida a unos 180°F (82°C) o que con-
tiene de 1 a 5 onzas por galón de agua (7,49-37,45 g/litro)
5 de una mezcla de 25 % en peso de fosfato tripotásico y 75 %
en peso de hidróxido potásico. Este baño alcalino se mantie-
ne a una temperatura de unos 150-180°F (65,5-82°C). Después
de la limpieza, los paneles se enjuagan con agua templada y
preferiblemente se secan.

10

CAPA DE ACABADO DE IMPRIMACION Y APLICACION

15

20

25

30

Cuando los paneles prepintados son recubiertos con una capa de acabado de imprimación, la imprimación, inicialmente es un producto comercial constituido por una imprimación soldable rica en cinc, que al principio presenta un peso de 15,4 libras por galón (1,806 g/cm³), un volumen inicial de sólidos del 30 % y contiene inicialmente 64 % en peso de no volátiles. El componente ligante se prepara a partir de una resina epoxi de elevado peso molecular. Antes de su empleo, esta imprimación es reducida a una viscosidad de 45 segundos, medida en una cubeta Ford nº 4 con un disolvente aromático preparado sintéticamente a partir de petróleo y con un punto de inflamación de 145-150°F (62,8-65,5°). Esta imprimación se aplica a todos los paneles prepintados extendiendo la imprimación sobre el panel con una barra extendidora para formar una capa de imprimación lisa y uniforme sobre cada uno de los paneles prepintados. Los paneles revestidos resultantes se tratan durante 4 minutos en una estufa a 550°F (288°C).

--

--



419733

ENSAYO DE ESTIRADO (ADHESION A CIZALLA)

1 La adhesión del sistema de revestimiento sobre el pa-
nel bajo una fuerza de cizalla se mide a continuación en el
ensayo de estirado. En este ensayo, el panel es aceitado pri-
5 meramente sobre ambos lados con un aceite ligero. Después el
panel se estira mediante el ensayo de estirado; a continua-
ción se comprime para devolverlo a su forma original y final-
mente el panel, sin ser aceitado de nuevo, se somete otra vez
al ensayo de estirado. Una vez sacado del segundo estirado,
10 se frota el panel para limpiarlo y después se examina visual-
mente para determinar el porcentaje de metal desnudo expues-
to o, alternativamente, el porcentaje del sistema de revesti-
miento conservado sobre el panel.

15 En este examen, se comparan los paneles unos con
otros y generalmente se calcula el porcentaje de retención
del sistema de revestimiento simplemente después de la ins-
pección visual, aunque los paneles pueden ser posteriormente
sumergidos durante 10 segundos en solución de sulfato de co-
bre, que contiene 160 g de sulfato de cobre por litro de
20 agua. Esto facilita la determinación visual del porcentaje
del panel que ha quedado sin cubrir, debido a la deposición
de sulfato de cobre sobre el acero de base, pero no sobre el
cinc bruñido. Es decir, el cobre procedente del sulfato de co-
bre no se deposita sobre el revestimiento donde el cinc ha
25 sido pulimentado por rascado pero no ha sido eliminado hasta
dejar el acero desnudo. Haciendo pasar el panel dos veces por
el ensayo de estirado, se encuentra experimentalmente que los
resultados obtenidos para la adhesión del revestimiento bajo
una fuerza de cizalla presentan una mejor relación con los
30 resultados observados en la industria. Por ejemplo, en la



419733

1 industria del automóvil, como ya se ha mencionado antes, fre-
cuentemente los paneles revestidos de imprimación experimen-
tan hasta cinco o más operaciones posteriores, de estirado,
prensado, desbaste, troquelado y doblado.

5 En el ensayo de estirado, más específicamente, se
utiliza un aparato de chapa metálica Tinius Olsen Ductomatic
Modelo BP-612-N. Esta máquina es comúnmente utilizada en la
industria del acero para determinar la ductilidad de los pa-
neles de acero. En general, un panel de acero de aproximada-
10 mente 1,75 x 12" (44,45 x 304,8 mm) se sujeta firmemente en-
tre unos troqueles macho y hembra, cada uno de ellos provis-
to de una apertura central para permitir que un pistón metá-
lico ascienda a través de los troqueles hasta una distancia
preseleccionada. El pistón fuerza al panel hacia arriba en
15 la apertura del troquel macho, arrastrando y estirando parte
del panel a través de una porción de la superficie a juego
de los troqueles. Más especialmente, el troquel hembra, que
mide aproximadamente 3,5 x 6 x 0,75" (88,9 x 152,4 x 19,05 mm)
se coloca de manera que su apertura central de unas 2 x 1"
20 (50,8 x 25,4 mm) esté situada directamente sobre el pistón.

Entonces el panel de ensayo se coloca plano a tra-
vés del troquel hembra de manera que una parte del panel so-
bresalga de un borde del troquel. El troquel macho, de dimen-
siones esencialmente iguales a las del troquel hembra, se
25 coloca entonces sobre el panel de ensayo; su apertura cen-
tral está situada sobre el pistón metálico. El troquel hem-
bra está provisto en su superficie superior de dos aristas
prominentes a través de la anchura del troquel, una a cada
lado de la apertura y con una forma de U invertida. La cara
30 inferior del troquel macho está mecanizada de manera que



419733

178

1 presenta dos ranuras en forma de U, cada una de ellas de unas
0,25 pulgadas (6,35 mm) de profundidad, una a cada lado de
la apertura y a través de la anchura de la superficie infe-
rior. Las aristas ajustan suavemente en las correspondientes
5 ranuras, favoreciendo así la sujeción firme del panel de en-
sayo entre los troqueles. Asimismo, una configuración de ra-
nuras/aristas proporciona dos superficies de asiento, es de-
cir rascado, durante el ensayo, como se discutirá con más de-
talle más adelante.

10 En cada esquina, el troquel hembra dispone de un per-
no que se prolonga hacia afuera para acoplarse a una apertu-
ra correspondiente en el troquel macho. El objeto de estos
pernos es mantener la estabilidad de los troqueles durante
el ensayo y no están en contacto con el panel de ensayo. Des-
15 pués de haber colocado el troquel macho, se hace bajar un
cierre a charnela sobre el troquel macho y se cierra. La por-
ción del panel de ensayo que sobresale de los troqueles se
amordaza . Mediante esta acción, queda más firmemente esta-
blecida la sujeción de aproximadamente la mitad del panel;
20 así, durante el ensayo solamente alrededor de la otra mitad
del panel queda libre para moverse y ser estirada durante el
ensayo. Después de sujetar, la carga de mordaza del instrumen-
to se coloca en 3000 libras (1361 kg), se coloca la esfera
de estirado del instrumento en 10 y se deja que el pistón
25 ascienda durante una distancia de unas 2,5 pulgadas (63,5 mm).
Durante este movimiento, se necesita alrededor de la primera
media pulgada (12,7 mm) del recorrido del pistón para llevar
el pistón en forma de cúpula redondeada a entrar en contacto
con el panel y las aproximadamente 2 pulgadas (50,8 mm) res-
30 tantes del recorrido se emplean en realidad para estirar la

419733

18



1 mitad del panel a través de las superficies de los troqueles a juego.

5 En una operación típica para un acero de 0,036" (0,914 mm), el pistón asciende con una fuerza de unas 2500-4000 libras (1134-1814 kg). La mitad del panel ensayado es estirada a través de tres superficies de asiento. Dos de ellas son proporcionadas por los bordes de la ranura en las configuraciones de ranura/arista. La tercera superficie de asiento es el borde de la apertura macho paralela y más próxima a la ranura que proporciona las otras dos superficies de asiento. La porción de panel que en realidad es sometida al ensayo mide típicamente alrededor de 1 3/4 x 2,5" (44,4 x 63,5 mm). Con el acero de 0,036" (0,914 mm) antes mencionado, esta sección presentará frecuentemente una extensión total del metal del 20-25 % por encima de su longitud original, después del segundo estirado. Después de este estirado, la configuración general del panel muestra una porción central en forma de U que ha sido empujada hacia arriba hasta una distancia de unas 2" (50,8 mm) a partir de la superficie plana original.

15 ENSAYO DE RESISTENCIA A LA CORROSION

20 Los paneles son sometidos al ensayo de resistencia a la corrosión mediante el ensayo habitual de niebla salina para pinturas y barnices, descrito en la norma ASTM B-117-64.

25 En este ensayo, los paneles se introducen en una cámara mantenida a temperatura constante, donde son expuestos a una fina rociada (niebla) de una solución salina al 5 %, durante el periodo de tiempo indicado en el ejemplo. Al sacarlos de la cámara, los paneles se enjuagan con agua y después se secan.

30 El grado de corrosión, es decir, la cantidad de orin rojo,



419733

1 sobre los paneles de ensayo se determina por inspección vi-
sual mediante comparación de unos paneles con otros.

EJEMPLO

5 Mediante mezcla, se formula un constituyente precursor
que contiene 20 gramos por litro de ácido crómico, 3,33 gra-
mos por litro de ácido succínico, 1,67 gramos por litro de
succinimida, 1,5 gramos por litro de coloide hidrofílico de
goma de xantano, que es un heteropolisacárido preparado a par-
tir de la especie de bacterias Xanthomonas campestris y tie-
10 ne un peso molecular superior a 200.000. Además, esta compo-
sición de precursor contiene 1 ml de formalina, 8,4 gramos
por litro de óxido de cinc y una gota por litro de un humec-
tante que es un aducto de polietóxido modificado, no iónico,
con una viscosidad a 25°C de 180 centipoises y una densidad
15 a 25°C de 8,7 libras por galón (1,542 g/cm³). Este constitu-
yente precursor tiene un pH de 3,65. Se introduce en un depó-
sito hermético al aire y se almacena.

20 Con fines de control, posteriormente se mezcla una
solución de control distinta que proporcionará una composi-
ción de revestimiento de control final que contiene, en agua,
20 gramos por litro de ácido crómico, 3,33 gramos por litro
de ácido succínico y 1,67 gramos por litro de succinimida,
junto con óxido de cinc suficiente para comunicar a esta so-
lución de control un pH de 3,3. Junto con este preparado, y
25 también con fines de control, se prepara independientemente,
en agua, una formulación de control de manera que proporcio-
ne una composición de revestimiento de control final que con-
tiene 1,5 gramos por litro del heteropolisacárido antes iden-
tificado, 1 ml de formalina y una gota por litro del agente
30 humectante antes identificado.



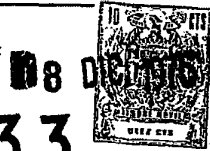
419733

1
5
10
15
20
25
30

Esta formulación de control conteniendo el heteropolisacárido se mezcla después con la solución de control que contiene el ácido crómico. Además se mezclan con la combinación resultante un polvo de cinc "L-15" comercial, fabricado por la American Smelting and Refining Co. El polvo de cinc se mezcla a una concentración de 150 gramos por litro en la composición de revestimiento de control final. Este polvo de cinc tiene un tamaño medio de partícula de 5,1 micras, un tamaño máximo de partícula de unas 26 micras y alrededor del 11 % de las partículas tienen un tamaño mayor de 10 micras. Además, este polvo de cinc tiene un contenido en óxido de alrededor del 2,9 % de óxido de cinc. Mezclando a continuación se obtiene una formulación uniforme de revestimiento previo al pintado, es decir la composición de revestimiento de control final, cuyo pH se mide hallándose un valor de 5,3. Por razones de comodidad, esta formulación es identificada como el "control".

La formulación de ácido crómico más heteropolisacárido, detallada al principio de este ejemplo y que había sido almacenada, se retira del almacenamiento al cabo de 80 días. Se mezcla análogamente con el polvo de cinc antes identificado, a una concentración de 150 gramos por litro de polvo de cinc. Después de mezclar para conseguir una composición uniforme de revestimiento previo al pintado, se determina el pH de esta composición y se encuentra que también es de 5,3. Por razones de comodidad, esta composición de revestimiento se denomina composición "Simplificada".

Se revisten por inmersión unos paneles preparados en la forma anteriormente descrita, algunos en una composición de revestimiento de Control recién preparada y otros en la



419733

1 composición de revestimiento preparada a partir del precursor
 mantenido en almacenamiento durante 80 días. Se sacan los
 paneles de estas composiciones y se escurre el exceso de com-
 posición. Después se tratan térmicamente durante 4,5 minu-
 5 tos en una estufa a una temperatura de 550°F (288°C).

La tabla dada a continuación contiene los pesos de
 los revestimientos de los paneles cubiertos con la composi-
 ción de Control y con la Simplificada. Después los paneles
 se acaban con una imprimación como se ha descrito anterior-
 10 mente. A continuación se seleccionan algunos de estos pane-
 les para el ensayo de resistencia a la corrosión antes des-
 crito (con niebla salina) y otros paneles se someten al
 ensayo de estirado antes descrito. Aunque los paneles del en-
 sayo de niebla salina se doblan antes del ensayo, los resul-
 15 tados registrados en la tabla se refieren solamente a la cara
 del panel y no a la línea de doblado, ya que los resultados
 obtenidos en esta línea son esencialmente iguales a los re-
 gistrados sobre la cara. Los resultados de estos ensayos pa-
 ra estos paneles se encuentran en la siguiente tabla.

20

TABLA

	Peso del revestimien- to previo al pintado*		Ensayo de es- tirado, % de revestimien- to retenido**	Niebla sa- lina % deco- rrosión en la cara
	Cr	Cinc		
Control	47 (506)	510 (5490)	69	1-2
25 Simplificada	48 (516,6)	550 (5920)	93	trazas

* En miligramos/pie²

** Promedio de dos paneles

30

Nota: Las cifras entre paréntesis representan mg/m².

N 8



419733

1
5
10
15
20
25
30

En los resultados indicados en la tabla anterior, puede observarse que los paneles revestidos con la composición de revestimiento previo al pintado de Control, recién preparada, que posteriormente son acabados con la imprimación, presentan una protección adecuada contra la corrosión. Al evaluar los resultados de la resistencia a la corrosión, debe tenerse en cuenta que la composición de control es la que contiene el peso menor de partículas de cinc del revestimiento. Por lo tanto; estos resultados no se presentan para poner de manifiesto especialmente una sorprendente superioridad en el ensayo de resistencia a la corrosión para el caso de la composición de revestimiento previo al pintado simplificada, es decir, la composición preparada a partir de un constituyente precursor que ha sido almacenado durante 80 días. Más bien, estos resultados se presentan para demostrar la posibilidad de mantener unos resultados adecuados de la resistencia a la corrosión, del orden de los conseguidos con los revestimientos preparados a partir de la composición de revestimiento de Control. Sin embargo, merece la pena notar que en los resultados del ensayo de estirado, incluso con un peso mayor del revestimiento previo al pintado, el revestimiento obtenido con la composición simplificada representativa de esta invención da excelentes resultados de estirado. Por lo tanto, este revestimiento puede considerarse fácilmente un revestimiento de calidad superior a pesar de haber almacenado el constituyente precursor durante 80 días antes de preparar la composición de revestimiento previo al pintado.

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



419733
REIVINDICACIONES

1

1. Un método de preparación de un constituyente precursor de una composición de revestimiento previo al pintado, donde dicha composición es adecuada para el tratamiento de substratos metálicos para comunicarles resistencia a la corrosión, conteniendo esta composición ácido crómico y cinc pulverulento, cuyo método consiste en:

5

(1) preparar un componente del sustituyente precursor que comprende un medio acuoso y ácido crómico, estando presente el ácido crómico en cantidad suficiente para comunicar al agua un pH inferior a 3,0 aproximadamente;

10

(2) mezclar el componente resultante con un agente compatible de ajuste del pH, en cantidad suficiente para formar un componente ajustado con un pH entre 3,0 aproximadamente 6, y

15

(3) mezclar un coloide hidrofílico de goma de xantano con dicho componente ajustado y preparar así un constituyente del precursor de la composición de revestimiento.

20

2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado por preparar un componente del constituyente precursor que contiene un agente reductor del cromo hexavalente proporcionado por dicho ácido crómico.

25

3. Un método según la Reivindicación 1, donde dicho componente de la composición se prepara mezclando con un medio acuoso que contiene ácido crómico un agente de ajuste del pH seleccionado entre el grupo formado por óxido de litio, hidróxido de litio, los óxidos o hidróxidos de los metales del Grupo IIA o de los grupos superiores al IIA que son solubles en la solución acuosa de ácido crómico y mezclas de los mismos.

30

419733



1

4. El método de la Reivindicación 2, caracterizado por preparar dicho componente de la composición con un agente reductor proporcionado por lo menos en parte por un ácido carboxílico.

5

5. El método de la Reivindicación 2, donde dicho ácido es un ácido dicarboxílico y también hay presente una sustancia orgánica adicional seleccionada entre el grupo formado por succinimida, acrilamida y ácido aspártico.

10

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO DE PREPARACION DE UN CONSTITUYENTE PRECURSOR DE
UNA COMPOSICION DE REVESTIMIENTO PREVIO AL PINTADO.

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una página mecanografiada.

20

Madrid, 17 octubre 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Bernardo Ungria", written over the typed name and "p.p.".

25

30