



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A I
	433.778	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	14-1-1975	

PATENTE DE INVENCION

P.- 59.073  
Case 3213.29

⑩ PRIORIDADES:		
⑪ NUMERO	⑫ FECHA	⑬ PAIS
435.075	21-1-74	E.U.A.
⑭ FECHA DE PUBLICIDAD	⑮ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑯ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COAD	
⑰ TITULO DE LA INVENCION		
"METODO MEJORADO DE INHIBIR LA PERDIDA DE VELOCIDAD DE SECADO, POR ENVEJECIMIENTO, DE COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL QUE CONTIENEN AGENTES SECANTES DE SALES METALICAS"		
⑱ SOLICITANTE (S)		
TENNECO CHEMICALS, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Park 80 Plaza West-One, Saddle Brook, Nueva Jersey 07662, E.U.A.		
⑲ INVENTOR (ES)		
Roy Tully Gottesman, George Kagan y Joseph Fath		
⑳ TITULAR (ES)		
㉑ REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

Esta invención se refiere a disoluciones de sales metálicas que son útiles como inhibidores de la pérdida de secado de composiciones de recubrimiento superficial protectoras y decorativas que contienen un vehículo orgánico oxidable. Se refiere también a composiciones de recubrimiento superficial que contienen los inhibidores de pérdida de secado.

Durante largo tiempo se han usado sales metálicas de ácidos orgánicos en composiciones de recubrimiento superficial que contienen aceites secantes y otros vehículos oxidables, para acelerar el proceso de secado y activar la polimerización de los aceites insaturados a recubrimientos secos y resistentes mecánicamente. Los agentes secantes de sales metálicas actúan eficientemente cuando se incorporan inicialmente en un recubrimiento oxidable, pero los recubrimientos muestran frecuentemente una pérdida de velocidad de secado al envejecer. Esta pérdida de velocidad de secado se debe probablemente a la adsorción de las sales metálicas sobre las superficies de los pigmentos y diluyentes del recubrimiento, o a la inactivación de los agentes secantes por reacción de las sales metálicas solubles con componentes ácidos del sistema de recubrimiento formando compuestos metálicos insolubles, que no actúan como agentes secantes.

La pérdida de la velocidad de secado que experimentan las composiciones de recubrimiento al ser almacenadas puede inhibirse o evitarse incorporando en el recubrimiento un inhibidor de pérdida de secado.

5 Se han propuesto cierto número de inhibidores de pérdida de secado para uso en composiciones oxidables de recubrimiento superficial, pero ninguno ha demostrado ser enteramente satisfactorio. Por ejemplo, se ha utilizado ampliamente naftenato básico de plomo para evitar los cambios en la velocidad de secado de composiciones de recubrimiento superficial al envejecer. El uso de este inhibidor de pérdida de secado ha sido restringido recientemente por la legislación, que limita drásticamente la cantidad de compuestos de plomo que puede haber presente en composiciones de recubrimiento superficial. El naftenato básico de cobalto es también un inhibidor efectivo de la pérdida de secado para sistemas de recubrimiento oxidables. Como causa una coloración inaceptable en recubrimientos blancos y pastel, este inhibidor sólo puede usarse en recubrimientos de color oscuro. Además, el naftenato básico de cobalto causa frecuentemente un arrugamiento extenso en películas de pintura cuando se usa en las cantidades que son necesarias para dar tiempos de secado comercialmente aceptables.

10

15

20

25

Se ha encontrado ahora que la pérdida de ve  
locidad de secado por envejecimiento de las composi-  
ciones de recubrimiento superficial que contienen vehícu  
los órganicos oxidables puede minimizarse o evitarse  
5 incorporando en las composiciones ciertas disolucio-  
nes de sales metálicas. Estas disoluciones, que con-  
tienen cobalto, calcio y/o bien sales de zinc o de  
zirconio, son al menos tan efectivos como los inhibi-  
dores de pérdida de secado antes conocidos. Sin embargo  
10 go, no contienen sales metálicas tóxicas, y no causan  
coloración en recubrimientos blancos o pastel a las  
concentraciones a las que se usan para inhibir la pérdi  
da de secado. Al contrario que los inhibidores de  
pérdida de secado antes conocidos, que son pastas que  
15 tienen que triturarse al añadirse a las composiciones  
de recubrimiento, las disoluciones de sales metálicas  
de esta invención son líquidos estables, que fluyen  
libremente, que pueden añadirse a las composiciones de  
recubrimiento en cualquier etapa de su fabricación.  
20 Además de servir como inhibidores de la pérdida de se  
cado en composiciones de recubrimiento superficial  
que contienen agentes secantes de sales metálicas con  
vencionales, las disoluciones de sales metálicas de  
esta invención pueden usarse como combinación de agente  
25 te secante-inhibidor de pérdida de secado en composi-

ciones que no contienen agentes secantes de sales metálicas.

Los inhibidores de pérdida de secado de esta invención son disoluciones de sales metálicas solubles en aceites, que contienen de 0,05% a 1,5% en peso de cobalto, 0,5% a 3,5% en peso de calcio, y 0,5% a 5,0% en peso de, o bien zinc o zirconio. Las disoluciones que tienen la mejor combinación de características de inhibición de pérdida de secado, estabilidad y solubilidad contienen de 0,5% a 1,2% en peso de cobalto, 1,0% a 2,5% en peso de calcio, y 2,5% a 4,0% en peso de zinc o zirconio. Las disoluciones que contienen sales de cobalto, calcio y zinc son generalmente más efectivas como inhibidores de pérdida de secado que las que contienen sales de cobalto, calcio y zirconio.

Los nuevos inhibidores de pérdida de secado son disoluciones de sales metálicas solubles en aceite de ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena ramificada que tienen de 6 a 14 átomos de carbono, ácidos monocarboxílicos cicloalifáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, o mezclas de estos ácidos. Son ejemplos de estos ácidos el ácido 2-etilbutanoico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 2-etilpentanoico, ácido 2-etil-4-metilpentanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido

isooctanoico, ácido isononanoico, ácido isodecanoico, ácido 2-etildecanoico, ácido isotridecanoico, ácido isotetradecanoico, ácido ciclopentanoico, ácido metilciclopentanoico, ácido ciclohexanoico, ácido metilciclohexanoico, ácido 1,2-dimetilciclohexanoico, ácido cicloheptanoico, y similares. Los ácidos preferidos para uso en la preparación de las sales metálicas son los ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena ramificada que tienen de 8 a 10 átomos de carbono, tales como ácido 2-etilhexanoico, ácido isooctanoico, ácido 2,2-dietilhexanoico, ácido 2-metil-2-etilheptanoico, ácido 2,2-dimetiloctanoico, ácido 2-propilheptanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 3-etiloctanoico, ácido isononanoico y ácido isodecanoico; ácidos nafténicos, tales como ácido ciclopentanoico, ácido ciclohexanoico, ácido cicloheptanoico, y ácido metilciclohexanoico; y las mezclas de dos o más de estos ácidos. Entre las más estables de las disoluciones de sales metálicas se encuentran las que contienen cobalto en forma de 2-etilhexanoato de cobalto y/o isononanoato de cobalto, calcio en forma de naftenato de calcio, y zinc en forma de 2-etilhexanoato de zinc.

Las sales metálicas se añaden a las composiciones de recubrimiento superficial en forma de disoluciones de las sales en un disolvente orgánico inerte

no polar. El disolvente es, preferiblemente, un hidrocarburo o un hidrocarburo halogenado. Los disolventes preferidos incluyen hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos tales como hexano, heptano, octano, isooctano, 5 ciclohexano y cicloheptano; destilados de petróleo, tales como alcoholes minerales, gasolina, combustible diesel y fueloils; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno; y compuestos clorados tales como clorobencenos, tetracloruro de carbono y dicloruro de etileno. Son particularmente preferidos como disolventes en los inhibidores de pérdida de secado los alcoholes minerales que no son fotoquímicamente reactivos, como se define en la Sección 10 (k) de la Regla 66 del Distrito de control de contaminación del Condado de los Angeles, y que tienen un intervalo de destilación de aproximadamente 150°C a 15 200°C.

Las disoluciones de sales metálicas pueden contener un aditivo que disminuya sus viscosidades. 20 Tales aditivos incluyen los fosfatos ácidos de alcoholo descritos en la Patente de los EE.UU. nº 2.456.824 y los polioxialcoholenglicoles descritos en la Patente de los EE.UU. nº 2.807.553.

Las disoluciones de sales metálicas pueden prepararse por cualquier procedimiento adecuado y con 25

veniente. Pueden prepararse por un procedimiento de unión directa, en el que los óxidos o hidróxidos de los metales se hacen reaccionar con los ácidos orgánicos en un disolvente orgánico, o pueden prepararse por un procedimiento de precipitación, en el que las sales de sodio de los ácidos se hacen reaccionar en disolución acuosa con sales solubles en agua de los metales, y las sales metálicas precipitadas se separan de la disolución acuosa y después se disuelven en el disolvente orgánico. En general se prefiere que las disoluciones se preparen disolviendo las cantidades apropiadas de las sales metálicas en el disolvente orgánico.

Las disoluciones de sales metálicas de esta invención pueden usarse para inhibir la pérdida de velocidad de secado de una amplia variedad de recubrimientos superficiales, incluyendo pinturas, barnices, esmaltes, tintas de imprenta, y similares, que contienen un vehículo resinoso orgánico oxidable formador de película. El vehículo puede ser un aceite secante o un aceite semisecante, tal como aceite de linaza, aceite de soja, aceite de madera de China, o aceite de ricino deshidratado, bien en la forma cruda, oxidada por aire o espesada por calor. Alternativamente, el vehículo puede ser una resina alquídica, que es el

5 producto de reacción de un alcohol polihidroxiado, tal como pentaeritrita o glicerina, con un ácido dicarboxílico, tal como el anhídrido ftálico o el ácido isoftálico, y un ácido monocarboxílico, tal como ácidos grasos de aceite de soja o ácidos grasos de aceite de linaza, o un barniz oleorresinoso, que es el producto de la reacción de uno de los aceites secantes o semi-secantes antes citados con colofonia, una colofonia modificada, o una resina fenólica.

10 Las composiciones de recubrimiento superficial a las que se añaden los inhibidores de pérdida de secado contienen preferiblemente agentes secantes convencionales de sales metálicas. Entre los más ampliamente utilizados de estos agentes secantes se encuentran las sales de plomo, cobalto, manganeso, calcio y zinc de ácidos nafténicos, ácidos octanoicos, ácidos nonanoicos y ácidos de aceite de tall. Las disoluciones de sales metálicas pueden usarse también como combinación de agente secante-inhibidor de pérdida de secado en las composiciones que no contienen agentes secantes de sales metálicas.

20 Además del vehículo resinoso orgánico y oxidable formador de película, del inhibidor de pérdida de secado, y de los agentes secantes de sales metálicas, las composiciones de recubrimiento superficial

de esta invención pueden contener pigmentos, exten-  
 dores, disolventes, plastificantes, agentes antiendu-  
 recedores superficiales, y otros aditivos en las pro-  
 5 porciones usadas corrientemente en estas composicio-  
 nes. Son ejemplos de los pigmentos que se usan en com-  
 posiciones de recubrimiento superficial el dióxido de  
 titanio, óxido férrico, óxido de calcio, óxido de zinc,  
 trióxido de antimonio, caolín, carbonato de calcio,  
 sílice, talco, cromato de zinc, negro de humo y sus  
 10 mezclas. Los disolventes usuales incluyen el benceno,  
 tolueno, xileno, nafta, alcoholes minerales, hexano,  
 isooctano y éter de petróleo, así como agua para las  
 composiciones de recubrimiento basadas en agua.

La invención se ilustra además por medio de  
 15 los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

Se preparó una disolución de sales metálicas  
 mezclando los materiales siguientes:

	<u>Partes</u> <u>en peso</u>	<u>% de</u> <u>metal</u>
20 2-etilhexanoato de cobalto (12% de Co)	45,88	0,551
Isononanoato de cobalto (12% de Co)	4,12	0,049
Naftenato de calcio (4% de Ca)	525,00	2,100
2-etilhexanoato de zinc (18% de Zn)	178,00	3,204
25 Alcoholes minerales (Intervalo de destilación, 157°C-192°C)	232,00	----
Tripopilenglicol	15,00	----

La disolución resultante era un líquido que fluye libremente. Mostró una excelente estabilidad al almacenarse a  $-25^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  ó  $49^{\circ}\text{C}$  durante 5 meses.

Ejemplo 2

5 Se preparó una disolución de sales metálicas mezclando los materiales siguientes:

	<u>Partes en peso</u>	<u>% de metal</u>
	45,88	0,551
10 2-etilhexanoato de cobalto (12% Co)		
Isononanoato de cobalto (12% Co)	4,12	0,049
2-etilhexanoato de calcio (6% Ca)	483,00	1,932
Isononanoato de calcio (6% Ca)	42,00	0,168
2-etilhexanoato de zinc (16% Zn)	163,76	2,948
Isononanoato de zinc (16% Zn)	14,24	0,256
15 Alcoholes minerales (intervalo de destilación, $157^{\circ}\text{C}$ - $192^{\circ}\text{C}$ )	232,00	--
Tripopilenglicol	15,00	--

20 La disolución resultante era un líquido que fluye libremente. Contenía una proporción muy pequeña de precipitado una vez que se hubo almacenado a  $25^{\circ}\text{C}$  ó a  $49^{\circ}\text{C}$  durante 1 semana.

25

### Ejemplo 3

Se preparó una disolución de sales metálicas mezclando los materiales siguientes:

	<u>Partes</u>	<u>% de</u>
	<u>en peso</u>	<u>metal</u>
5	Isononanoato de cobalto (12% Co)	8,24 0,098
	2-etilhexanoato de cobalto (12% Co)	91,76 1,102
	Isononanoato de zinc (16% Zn)	14,24 0,256
	2-etilhexanoato de zinc (16% Zn)	163,76 2,948
10	Isononanoato de calcio (6% Ca)	42,00 0,168
	2-etilhexanoato de calcio (6% Ca)	483,00 1,932
	Alcoholes minerales (intervalo de destilación 157°C-192°C)	232,00 --
	Tripopilenglicol	15,00 --

15                   Esta disolución, que era un líquido que fluye libremente, mostraba una ligera precipitación después de haber sido almacenada a 25°C ó 49°C durante 1 semana.

20

25

#### Ejemplo 4

Se preparó una disolución de sales metálicas mezclando los materiales siguientes:

	<u>Partes</u>	<u>% de</u>
	<u>en peso</u>	<u>metal</u>
5		
2-etilhexanoato de cobalto (12% Co)	100	1,2
2-etilhexanoato de zinc (16% Zn)	178	3,2
2-etilhexanoato de calcio (6% Ca)	525	2,1
Alcoholes minerales (intervalo de		
10 destilación, 157°C-192°C)	232	---
Tripopilenglicol	15	---

La disolución resultante era un líquido estable, que fluía fácilmente.

#### Ejemplo 5

15 Se preparó una disolución de sales metálicas mezclando los siguientes materiales:

	<u>Partes</u>	<u>% de</u>
	<u>en peso</u>	<u>metal</u>
20		
2-etilhexanoato de cobalto (12% Co)	100	1,2
2-etilhexanoato de circonio (18% Zr)	178	3,2
2-etilhexanoato de calcio (6% Ca)	525	2,1
Alcoholes minerales (intervalo de		
destilación, 157°C-192°C)	232	---
Tripopilenglicol	15	---

25 La disolución resultante era un líquido estable

ble de fácil fluidez.

Ejemplo 6

a. Se preparó un esmalte blanco molturando conjuntamente los materiales siguientes en un molino de guijarros:

5

	<u>Partes en peso</u>
Dióxido de titanio (rutilo)	75,0
Oxido de zinc	7,5
Resina alquídica de aceite de soja-	
10 -anhídrido ftálico con alta propor-	
ción de aceite (Aroplaz 1241-70)	120,0
Alcoholes minerales	24,0

b. A porciones del esmalte blanco se le añadieron, o bien (i) 5% de la disolución de sales metálicas del Ejemplo 1, basado en el peso de los sólidos del vehículo, (ii) un sistema de agente secante testigo que contenía 0,06%, basado en el peso de los sólidos del vehículo, de cobalto en forma de 2-etilhexanoato de cobalto e isononanoato de cobalto, y 0,12%, basado en el peso de los sólidos del vehículo, de zirconio en forma de 2-etilhexanoato de zirconio e isononanoato de zirconio, ó (iii) 0,3%, basado en el peso de sólidos del vehículo, de un inhibidor de pérdida de secado disgponible en el comercio, que contiene naftenato básico de cobalto (Cobalt 254) más el sistema de agente secang

10

15

20

25

te testigo antes citado que contenía sales de cobalto y zirconio.

La disolución de sales metálicas del Ejemplo 1 y el sistema de agente secante testigo se añadieron al esmalte en la etapa de dilución. El naftenato básico de cobalto se molturó y se incorporó en el esmalte.

c. Se secaron durante la noche películas de los esmaltes resultantes. Se midieron el índice de amarilleamiento y la reflectancia de cada película, en un espesor de 0,004 cm, con un medidor de color y de diferencias de color Hunter Modelo D-25, una vez que las películas se hubieron secado durante la noche y después de haber envejecido durante 3 semanas a 25°C. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla I.

15

Tabla I

<u>Secativos en el esmalte</u>	<u>Disolución de sales metálicas del Ej. 1</u>	<u>Sistema de agente secante testigo (sales de cobalto y zirconio)</u>	<u>Naftenato básico de cobalto más sistema de agente secante testigo (sales de cobalto y zirconio)</u>
--------------------------------	--	--	--

20

Índice de amarilleamiento \*

Inicial	3,2	3,2	3,6
Envejecido	4,0	3,8	5,3

Reflectancia  
(Blancura),% \*\*

25

Inicial	95,8	96,0	94,6
Envejecido	97,2	97,4	93,4

\* Los valores más altos indican amarilleamiento más alto

\*\* Los valores inferiores indican más tonalidad gris.

Los datos de la Tabla I demuestran que el esmalte que contenía la disolución de sales metálicas del ejemplo 1 mostraba una respuesta de color comparable a la del esmalte testigo que contenía las sales de cobalto y zirconio, y que ambos esmaltes estaban significativamente menos coloreados que el que contenía naftenato básico de cobalto.

#### Ejemplo 7

A porciones del esmalte blanco cuya preparación se describe en el Ejemplo 6a se les añadieron 0,16% en peso de un agente antiendurecedor superficial (Exkin 2) y o bien (i) la disolución de sales metálicas del Ejemplo 4, (ii) la disolución de sales metálicas del Ejemplo 5, (iii) un sistema de agente secante que daba 0,048% de cobalto en forma de naftenato de cobalto y 0,48% de plomo en forma de naftenato de plomo, con respecto al peso de sólidos del vehículo, ó (iv) un inhibidor de pérdida de secado disponible en el comercio que contenía naftenato básico de cobalto más el sistema de agente secante antedicho que contenía sales de cobalto y de plomo. Las cantidades de las sales metálicas añadidas se indican en la Tabla II.

Los tiempos de secado de películas de los esmaltes recién preparados y envejecidos se midieron en películas húmedas de 0,05 mm, a 25°C y 50% de hume

dad relativa usando Registradores Gardner perfeccionados de tiempo de secado. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla II.

Tabla II

	Esmalte que contiene disolución de sales metálicas del E.J. <u>4</u>		Esmalte que contiene disolución de sales metálicas del E.J. <u>5</u>		Esmalte que contiene nafteno básico de cobalto	Esmalte que no tiene inhibidor de pérdida de secado
5						
10	% de inhibidor de pérdida de peso (basado en sólidos del vehículo)					
	4%	5%	4%	5%	0,25%	Ninguno
15	<u>Tiempo de secado</u> (Horas: minutos)					
	<u>Inicial</u>					
	Sin adherencia al tocar					
	0:40	0:40	0:40	0:40	0:35	0:35
20	Exento de polvo					
	1:40	1:55	1:40	1:40	1:50	2:15
	Totalmente seco					
	3:35	3:30	3:40	3:30	3:20	3:45
	<u>Tras envejecimiento a 49°C durante 2 meses</u>					
25	Sin adherencia al tocar					
	1:05	0:50	1:00	0:40	0:40	0:40
	Exento de polvo					
	2:45	2:15	2:30	2:20	2:15	2:30
	Totalmente seco					
	7:15	6:10	6:30	6:10	10:00	10:00

Ejemplo 8

a. Se preparó un esmalte rojo que era propenso a la pérdida de velocidad de secado por envejecimiento, molturando los siguientes materiales conjuntamente en un molino de guijarros:

5

Partes en peso

Pigmento rojo de toluidina (Imperial X2741)	18,75
Resina alquídica de aceite de soja- -anhídrido ftálico de alto contenido de aceite (Aroplaz 1241-70)	109,75
Alcoholes minerales	62,50
Agente contra el endurecimiento superficial (Exkin 2)	0,25

15

b. A porciones del esmalte rojo se les añadieron, o bien (i) 5%, basado en el peso de sólidos del vehículo, de la disolución de sales metálicas del Ejemplo 3, ó (ii) un sistema de agente de secado convencional que contenía 0,06% de cobalto en forma de 2-etilhexanoato de cobalto, e isononanoato de cobalto, y 0,12% de zirconio en forma de 2-etilhexanoato de zirconio e isononanoato de zirconio, siendo los tantos por ciento los correspondientes a metal con relación al peso de sólidos del vehículo.

20

25

Los tiempos de secado de películas de los

esmaltes recién preparados y envejecidos se midieron por el procedimiento descrito en el Ejemplo 7. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla III.

Tabla III

5	<u>Esmalte que contiene disolución de sales metálicas del Ej. 3</u>	<u>Esmalte que contiene sistema de agente secante convencional</u>	
	<u>Contenido total de metal</u>		
	(% basado en el peso de sólidos del vehículo)		
10	0,325	0,334	
	<u>Tiempo de secado (horas: minutos)</u>		
	<u>Inicial</u>		
	Sin adherencia al tocar	1:20	3:00
	Exento de polvo	4:15	5:00
15	Totalmente seco	7:00	12:45
	<u>Tras envejecimiento a 49°C durante 2 meses</u>		
	Sin adherencia al tocar	1:40	24:00
	Exento de polvo	4:30	24:00
20	Totalmente seco	7:30	24:00

Los datos de la Tabla III muestran que el esmalte que contenía la disolución de sales metálicas del Ejemplo 3 tenía poca pérdida de secado por envejecimiento acelerado, mientras que el esmalte que contenía el

25

sistema de agente secante convencional mostraba una considerable pérdida de secado.

Ejemplo 9

5 a. Se preparó un esmalte negro propenso a la pérdida de secado por envejecimiento con agentes secantes convencionales, molturando conjuntamente, en un molino de bolas, los materiales siguientes:

	<u>Partes en peso</u>
Negro de humo	113,50
10 Resina alquídica de aceite de linaza-anhídrido ftálico de contenido medio de aceite (Cargil A-3)	2764,86
Alcoholes minerales	599,28
Agente antiendurecedor superficial	
15 (Exkin 2)	6,96

Este esmalte contenía 39,75% de sólidos de vehículo.

20 A este esmalte se le añadió cierta cantidad de un sistema de agente secante convencional que dió 0,05% de cobalto, 0,20% de zirconio y 0,03% de calcio, siendo los tantos por ciento los de metal con respecto al peso de sólidos de vehículo.

25 b. A porciones del esmalte negro del Ejemplo 9a se añadieron, o bien (i) 3%, basado en el peso de sólidos de vehículo, de la disolución de sales metálicas

del Ejemplo 1, ó (ii) 2,5%, basado en el peso de sólidos de vehículo, de inhibidor disponible en el comercio de pérdida de secado, que contiene naftenato básico de plomo y que se comercializa con el nombre de Nuact.

5 c. Los tiempos de secado de películas de los esmaltes recién preparado y envejecidos del Ejemplo 9b y del esmalte del Ejemplo 9a se determinaron por el procedimiento descrito en el Ejemplo 7. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla IV.

10 Los resultados de la Tabla IV demuestran que la disolución de sales metálicas del Ejemplo 1 era más efectiva que el testigo basado en plomo, como inhibidor de pérdida de secado en el esmalte negro.

Tabla IV

15	Esmalte que contiene agentes secantes y <u>di</u> solución de sales metálicas del <u>Ej. 1</u>	Esmalte que contiene agentes secantes y <u>naf</u> tenato <u>bási</u> co de <u>plomó</u>	Esmalte que contiene agentes secantes, pero sin <u>inhi</u> bidor de <u>per</u> dida de <u>se</u> cado.
20	<u>Tiempo de secado</u> (horas:minutos)		
	<u>Inicial</u>		
	Sin adherencia al		
	tocar	1:25	1:15
	Exento de polvo	1:30	1:15
25	Totalmente seco	3:10	2:35
			3:45

Esmalte que  
contiene  
agentes se-  
cantes y di-  
solución de  
sales metá-  
licas del  
Ej. 1

Esmalte que  
contiene  
agentes se-  
cantes y naft-  
tenato bási-  
co de plomo

Esmalte que  
contiene  
agentes se-  
cantes, pe-  
ro sin inhi-  
bidor de  
pérdida de  
secado

5

Tras envejecimiento  
a 49°C durante 2 me-  
ses.

Sin adherencia al

10	tocar	1:00	1:00	1:25
	Exento de polvo	2:20	2:20	7:15
	Totalmente seco	3:50	4:25	10:30

Ejemplo 10

15 a. Al esmalte rojo cuya preparación se descri-  
be en el Ejemplo 8a se añadió cierta cantidad de un sis-  
tema de agente secante que dió 0,052% de cobalto, 0,29%  
de zirconio y 0,018% de calcio, siendo los tantos por  
ciento los de metal con relación a los sólidos del vehícu-  
lo.

20 b. A porciones de este esmalte se añadieron, o  
bien (i) 2%, basado en el peso de sólidos de vehículo,  
de la disolución de sales metálicas del Ejemplo 2, ó (ii)  
2,5%, basado en el peso de los sólidos de vehículo, de un  
inhibidor de pérdida de secado disponible en el comercio  
25 que contenía naftenato básico de plomo (Nuact).

c. Los tiempos de secado de películas de los esmaltes recién preparados y envejecidos del Ejemplo 10a y del esmalte del ejemplo 8a se determinaron por el procedimiento descrito en el Ejemplo 7. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla V.

Los datos de la Tabla V muestran que la disolución de sales metálicas del Ejemplo 2 era equivalente al testigo basado en plomo, como inhibidor de pérdida de secado en el esmalte rojo.

Tabla V

	<u>Esmalte que contiene di solución de sales metá- licas del Ej. 2</u>	<u>Esmalte que contiene naf tenato básí co de plomo.</u>	<u>Esmalte que no contiene inhibidor de pérdida de secado.</u>	
	<u>Tiempo de secado</u>			
	(horas:minutos)			
	<u>Inicial</u>			
	Sin adherencia al			
	tocar	3:50	4:45	5:00
	Exento de polvo	5:15	6:15	6:15
	Totalmente seco	6:50	7:20	7:30
	<u>Tras envejecimiento</u>			
	<u>a 49°C durante 2 meses</u>			
	Sin adherencia al			
	tocar	3:40	5:10	6:15
	Exento de polvo	5:35	6:20	8:40
	Totalmente seco	7:05	7:15	10:00

- REIVINDICACIONES -

5

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

10

1ª.- Método mejorado de inhibir la pérdida de velocidad de secado, por envejecimiento, de composiciones de recubrimiento superficial que contienen agentes secantes de sales metálicas, que comprende las operaciones de: (a) formar una disolución de una mezcla de sales metálicas en un disolvente orgánico inerte no polar, conteniendo dicha solución 0,05% a 1,5% en peso de cobalto, 0,5% a 3,5% en peso de calcio, y 0,5% a 5,0% en peso de zinc o zirconio, estando presentes los metales en la disolución en forma de sales de ácidos seleccionados del grupo que consta de ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena ramificada que tienen de 6 a 14 átomos de carbono, ácidos monocarboxílicos cicloalifáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, y sus mezclas, y (b) incorporar en una composición de recubrimiento superficial

15

20

25

que contiene un vehículo orgánico oxidable, de 2% a 5% basado en el peso de dicho vehículo, de dicha solución que contiene sales metálicas.

5                   2ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que la disolución de una mezcla de sales metálicas se prepara haciendo reaccionar los óxidos o hidróxidos de cobalto, calcio y zinc o zirconio con dichos ácidos orgánicos en dicho disolvente orgánico.

10                   3ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que la disolución de una mezcla de sales metálicas se prepara haciendo reaccionar sales solubles en agua de cobalto, calcio y zinc o zirconio con las sales sódicas de dichos ácidos orgánicos en solución acuosa, separar las sales metálicas precipitadas de la disolución acuosa, y  
15                   disolver las sales metálicas en dicho disolvente orgánico.

                  4ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que la disolución de una mezcla de sales metálicas se prepara disolviendo las cantidades apropiadas de las sales metálicas en un disolvente hidrocarbonado y añadiendo después a la disolución un fosfato ácido de alcohol o un polioxialcoholenglicol en una cantidad que disminuirá la viscosidad de la disolución hasta el valor deseado.  
20

25                   5ª.- Método según la reivindicación 1ª, en

el que la disolución formada en la etapa (a) contiene 0,5% a 1,2% en peso de cobalto, 1,0% a 2,5% en peso de calcio y 2,5% a 4,0 en peso de zinc o zirconio.

5 6ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que la disolución formada en la etapa (a) contiene 2-etilhexoato de cobalto, isononanoato de cobalto, naf-tenato de calcio y 2-etilhexoato de zinc disueltos en disolventes (spirits) minerales.

10 7ª.- Método según la reivindicación 1ª, en el que la composición de recubrimiento superficial utilizada en la etapa (b) contiene un vehículo oxidable que es una resina alquídica.

15 8ª.- MOTODO MEJORADO DE INHIBIR LA PERDI-DA DE VELOCIDAD DE SECADO, POR ENVEJECIMIENTO, DE COMPO-SICIONES DE RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL QUE CONTIENEN AGEN-TES SECANTES DE SALES METALICAS.

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

20 Esta Memoria consta de veintiseis hojas es-critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10. SET. 1976

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.

