



Int. Cl. B05D

CONCEDIDA

25 NOV. 1970

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de In vención que, por veinte años se solicita para España, a favor de la firma LABOFINA, S.A., de nacionalidad jurídica belga, domici- liada en B-1040 Bruselas (Bélgica), 33, Rue de la Loi - - - -

p o r

"PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCION DE METALES POR REVESTIMIENTO"

5

El presente invento se refiere a un procedimiento para re- vestimientos de protección y utilizadas en particular como reves timientos protectores de superficies metálicas. Más particular- mente, el presente invento se refiere a la aplicación de composi- ciones provistas de propiedades contra el ruido, anticorrosivas y antiabrasivas.

10

Tales composiciones encuentran un amplio campo de aplicación en la industria del automóvil, especialmente para las superficies situadas en la parte inferior de los vehículos y que están sometidas a fuertes proyecciones de materiales tales como grava, arena, polvo, así como en la industria de electrodomésticos, notablemente



para la insonorización y la protección contra la corrosión de las superficies internas de los aparatos electrodomésticos, tales como las máquinas lavadoras, lavavajillas, etc.

5 Composiciones teniendo propiedades anticorrosivas, antiabrasivas y contra ruido, y utilizadas como revestimientos de superficies metálicas sometidas a las sollicitaciones arriba citadas, son bien conocidas en el estado anterior de la técnica.

10 Sin embargo, estos productos deben satisfacer diversas exigencias, tales como resistencia a temperaturas que varían en amplios límites, buena adherencia a los substratos metálicos, estabilidad en el almacenaje, precio económico, etc.

15 Si bien las composiciones puestas en práctica y utilizadas hasta el presente, se han manifestado como razonablemente satisfactorias, sin embargo, presentan varios inconvenientes por el hecho de que no poseen en parte las propiedades requeridas.

20 Entre las composiciones más generalmente utilizadas figuran las composiciones en base de soluciones de betún provistas adicionalmente de cargas o "rellenadores" tal como se describe en la patente británica nº 1.101.799 o en la patente canadiense nº 794.751. Estos productos tienen buenas propiedades anticorrosivas y contra el ruido y son de un precio notablemente bajo, pero por el contrario tienen propiedades mediocres desde el punto de vista de poder antiabrasivo, coherencia y resistencia a las bajas temperaturas.

25 Otros productos utilizados más particularmente como revestimientos protectores para los bajos de carrocería, son aquellos en base de plastisol polivinílico cargado. Si bien tales productos tienen buenas características anticorrosivas y antiabrasivas, sin embargo, son de un precio elevado, tienen una pequeña estabilidad al almacenaje y producen además un desgaste considerable de los aparatos de aplicación.

30



El objeto del presente invento es poner remedio a estos inconvenientes. El presente invento tiene por objeto la aplicación de una composición para revestimiento de protección conveniente particularmente para las superficies metálicas, poseyendo una combinación óptima de las propiedades requeridas, permaneciendo económica.

Otro objeto del invento consiste en la puesta a punto de una composición para revestimiento de protección, que es fácilmente aplicada por pulverización, bien sea siguiendo el procedimiento con aire, o bien según el procedimiento sin aire.

La composición, según el invento, aplicada según un procedimiento de pulverización y utilizada en particular como revestimiento protector de superficies metálicas, se caracteriza porque comprende esencialmente alrededor de 5 a 20% de peso de una resina vinílica, alrededor de 10 a 30% de peso de un plastificante para dicha resina vinílica, de 5 a 15% de peso de sustancias bituminosas, de 0,1 a 1,5% de peso de un agente tixotrópico y alrededor de 20 a 65% de peso de un material de carga.

La composición según el invento, comprende también ventajosamente una pequeña cantidad, generalmente de 0,5 a 5% de peso, basada en la composición final, de una resina auxiliar destinada a mejorar las características finales del revestimiento protector y en particular sus propiedades mecánicas.

A título facultativo, la composición según el invento puede igualmente contener los diferentes aditivos, tradicionalmente utilizados en el campo de las mezclas de polímeros, tales como disolventes, dispersantes, estabilizantes, agentes antioxidantes, catalizadores de polimerización, etc.

La composición según el invento se presenta generalmente en forma de un producto no fluido, de una consistencia pastosa y que comprende un plastisol polivinílico en mezcla íntima con fracciones



hidrocarbonadas con alto punto de ebullición así como con aditivos y cargas apropiados en relaciones bien definidas.

La resina vinílica, empleada en la composición del invento, comprende con preferencia un homopolímero de cloruro de vinilo o un copolímero de cloruro de vinilo y un monómero copolimerizable con este último.

En el caso en que se emplee el homopolímero de cloruro de vinilo, es ventajoso que este último se obtenga por un procedimiento de polimerización en emulsión. En otro caso, el copolímero comprende como monómero principal, el cloruro de vinilo y como comonomero un compuesto elegido entre el grupo constituido por acetato de vinilo, propionato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, ésteres maléicos (como por ejemplo, el maleato de butilo) acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, etc.

Como plastificante para la composición del presente invento, puede emplearse uno de los plastificantes específicos del cloruro de polivinilo, de los que los más conocidos son los ésteres de los ácidos alifáticos y aromáticos dicarboxílicos o tricarboxílicos y los fosfatos orgánicos. Entre los plastificantes utilizados pueden citarse los ésteres ftálicos, tales como el bis (2-etilhexil) ftalato, dibutilftalato, diisobutilftalato, diisonilftalato, los ftalatos de los alcoholes normales C_7 , C_9 y C_{11} , diisodecilftalato, diisoundecilftalato y análogos, y los ésteres fosfóricos, tales como el tricresilfosfato, bis(2-etilhexil)fenilfosfato, tris (2-etilhexil)fosfato, difenilcresilfosfato y análogos, los ésteres del ácido adípico, aquellos del ácido succínico, aquellos del ácido sebácico, los del ácido acelaico y análogos.

Las sustancias bituminosas que son utilizadas en la composición del invento, comprenden no solamente los betunes naturales,




1975

5 como por ejemplo los de Trinidad y de Selenizza, la gilsonita, los polvos asfálticos procedentes del tratamiento mecánico de las rocas bituminosas procedentes de los Abruzos y de Sicilia y análogos, siendo igualmente los betunes obtenidos directamente como residuos de la destilación del petróleo bruto, los betunes oxidados, los re-
suidos de las unidades de fraccionamiento, los alquitranes de hulla, los residuos de la destilación del alquitrán de hulla, los alqui-
tranes vegetales o animales obtenidos por cualquier procedimiento, así como las mezclas de los diferentes productos arriba citados.

10 La composición, según el invento, comprende ventajosamente un agente tixotrópico con el fin de que, por una parte, antes de ser aplicada, la composición del invento se presente en la forma de un producto estable, pastoso, homogéneo y teniendo una viscosidad tal que puede ser aplicado fácilmente por pulverización y en particular
15 según un procedimiento moderno sin aire y que, por otra parte, después de aplicación por pulverización, la composición del invento se presente bajo la forma de un revestimiento de alta viscosidad para adherirse firmemente al substrato y no tienda ni a correr, ni a resbalar desde el soporte.

20 Entre los agentes tixotrópicos utilizados en la composición según el invento, pueden citarse los silicios coloidales, particularmente los geles de sílices que están fácilmente disponibles y que se prepara fácilmente por acidificación de soluciones de silicatos solubles con formación de un hidroxol o de un precipitado ge-
25 latinoso, los productos de reacción de la bentonita con una amina, tales como los obtenidos por reacción de una amina terciaria hetero-
cíclica con un derivado de la atapulgita, las sales de metales alcalinos o alcalino-térreos de los ácidos monocarboxílicos, tales co-
mo las sales de sodio, de potasio, de litio, de calcio, de bario o
30 de estroncio, ácidos grasos, como el ácido caprílico, láurico, mi


20 FEB 1975

ristico, palmítico, esteárico, oléico, ricinólico, linolénico, linoléico, etc.

La composición, según el invento, puede contener igualmente en pequeña cantidad, ciertas resinas auxiliares, con el fin de me
5 jorar ciertas características específicas del revestimiento final. Estas resinas son elegidas en el grupo constituido por las resinas termoplásticas de poliamidas obtenidas por condensación de las dia
minas, con los ácidos dicarboxílicos, las resinas epoxi obtenidas por condensación del bisfenol-A con la epiclorhidrina, las resinas
10 fenólicas termoendurecibles del grupo de las novolacas y en parti
cular las resinas de fenol-formaldehído encerrando ya el agente reticulante, como por ejemplo, hexametenotetramina, necesaria para su endurecimiento en caliente.

Estas resinas auxiliares son utilizadas a razón de 0,5 a 2%
15 de peso en el caso de las resinas de poliamidas, de 0,5 a 4% de peso en el caso de resina epoxi y de 1,0 a 5% de peso en el caso de resinas fenólicas, basando estos tantos por ciento de peso en el peso de la composición.

La composición, según el invento, contiene además un mate
20 rial de carga que sirve no solamente de diluyente, sino que contribuye también a mejorar varias propiedades del revestimiento protector y notablemente su coherencia interna. El material de carga es utilizado a razón de alrededor de 20 a 65% de peso, basado en el peso, de la composición. Entre los materiales de carga, que son
25 utilizados en la composición, según el invento, puede citarse el carbonato de calcio, la barita, talco, mica, arcilla, caolín, silicatos, fibras de amiantos, pizarra, etc. En un modo de ejecución preferido de la composición según el invento, se utiliza el carbonato de calcio que es un material de carga del tipo "suave" poco
30 abrasivo y pudiendo servir de plastificante, lo que permite redu-



cir la proporción de plastificante propiamente dicho en la composición del invento y por ello hacerla más económica.

5 La composición según el invento puede contener igualmente de 0, a 15% de peso, basado en el peso de la composición total, de un disolvente elegido entre el grupo constituido por la esencia, una resina mineral, queroseno, hidrocarburos alifáticos, cicloparafínicos y aromáticos, los disolventes extraídos del alquitrán, tales como la nafta o los disolventes aromáticos, tales como el tolueno o el xileno, los disolventes clorados, tales como el dicloropropano y el tricloro etileno, las cetonas, tales como la acetona, la metiletilcetona, y la metilisobutilcetona y mezclas de los disolventes arriba citados.

10 La composición según el invento se presenta en la forma de una pasta suave, homogénea de color castaño oscuro, teniendo una excelente resistencia al envejecimiento, así como una excelente estabilidad al almacenaje lo que permite evitar una agitación antes de utilización.

15 La composición según el invento puede ser aplicada por pulverización sobre superficies metálicas ya tratadas a título preventivo por medio de una capa de fondo empleada en la industria del automóvil y particularmente para los bajos de carrocería.

20 La película, formada a consecuencia de la pulverización, se adhiere a la superficie metálica gracias a la presencia en la composición del agente tixotrópico. Esta adherencia al soporte es mejorada todavía más si se opera un endurecimiento de la película por cocción al horno a una temperatura comprendida entre 100 y 200° C con una duración de alrededor de 30 minutos. La película protectora, obtenida en estas condiciones, posee una excelente adherencia aún cuando la película se presente en capas delgadas de 0,2-0,3 mm. Además, la misma posee igualmente una buena resistencia a la abrasión medida según el método Fiat nº 50.488.

25

30



1975

Además, el revestimiento obtenido con la composición del invento, presenta un poder de protección anticorrosión notable cuando se somete a los ensayos en la cámara de niebla salina (Salt Spray Test, ASTM B-117), en la cámara húmeda (High-Humidity-Cabinet, ASTM D-1748) y en la cámara de atmósfera corrosiva en SO₂ (Kesternich test DIN 50018).

El revestimiento obtenido con la composición del invento seguidamente se sometió a los ensayos para la determinación del poder insonorizante. Los resultados obtenidos siguiendo el método Fiat "normalización 955.645, párrafos 1.61. - 1.6.2. - 1.6.3. " para la determinación del poder contra el ruido, muestran una velocidad de decrecimiento de las vibraciones superior a 5 decibelios/segundo.

La composición, según el invento, puede ser aplicada, bien sea por el método de pulverización al aire según el cual la atomización del producto se efectúa por medio de aire, o sea por el método más reciente de pulverización sin aire, según el cual, la atomización del producto se efectúa haciéndole pasar, a presión elevada, a través de surtidores provistos de orificios extremadamente finos, de sección elíptica o similar.

Las condiciones operatorias, relativas a los dos métodos arriba citados, se describen a título de ilustración y sin carácter limitativo, en las Tablas I y II que seguirán más abajo.

TABLA I.

25	Condiciones operatorias para la pulverización sin aire	
	Régimen de compresión en la bomba	45/1
	Presión del aire en la bomba (kg/cm ²)	1,5-2,0
	Diámetro del tubo de la pistola (mm)	0,89
	Angulo del surtidor de la pistola (°)	60

30

TABLA II.

20 FEB. 1974

Condiciones operatorias para la pulverización al aire

	Régimen de compresión de la bomba	9/1
	Presión del aire en la bomba (kg/cm ²)	2,5-3,0
	Presión del aire en la pistola (kg/cm ²)	5,0
5	Diámetro del surtidor de la pistola (mm)	6,35

Resulta de las tablas arribas citadas, que el método de aplicación por pulverización sin aire, se revela como particularmente ventajoso desde el punto de vista económico. En efecto, gracias a su fluidez, la composición puede ser aplicada a una presión relativamente baja, lo que reduce considerablemente el desgaste del utillaje (bomba, surtidores...).

Los ejemplos siguientes son indicados como en el fin de ilustrar mejor las características de la composición, según el invento, sin limitar por ello su alcance.

15 Ejemplo 1.

Se prepara, en un mezclador provisto de un agitador y eventualmente de un sistema de calefacción y/o de refrigeración, una composición teniendo la fórmula siguiente:

	<u>Constituyente</u>	<u>% en peso</u>
20	Betún oxidado	6,5
	Diisobutilftalato	14,0
	Cloruro de polivinilo	10,0
	Resina mineral	9,0
	Barita	38,7
25	Carbonato de calcio	20,0
	Gel de sílice	0,5
	Fibra de amianto	1,3

Esta composición presenta las características siguientes:

	Aspecto	pastoso homogéneo
30	Densidad a 20º C	1,7



Viscosidad Brookfield a 25° C (7-20 vueltas/min.) 40.000 cps.

Pulverización sin aire (surtidor Graco 635) buena

5 Esta composición es aplicada sobre un substrato metálico barnizado, sometiéndose la película obtenida a la cocción al horno a una temperatura de 130° C durante 30 minutos. Después de la cocción la película posee las propiedades siguientes:

Adeherencia (espesor 0,3 mm) bastante buena

Abrasión 7 kg/mm

Dureza Shore A 83

10 Ejemplo 2.

Se prepara en el recipiente descrito en el ejemplo 1, una composición para revestimiento protector teniendo la fórmula siguiente:

	<u>Constituyente</u>	<u>% peso</u>
	Cloruro de polivinilo	5,0
15	Diisobutilftalato	15,0
	Resina epoxi	0,5
	Resina fenol-formaldehido	3,0
	Betún (residuo de destilación del petróleo crudo)	5,0
20	Gel de sílice	1,0
	Carga (fibra de amianto, barita, carbonato de calcio)	55,5
	Resina mineral	15,0

25 Se prosigue la mezcla de los constituyentes hasta la obtención de una pasta suave, homogénea, de color castaño oscuro y teniendo las propiedades siguientes:

Densidad a 15° C 1,76

Viscosidad Brookfield a 25° C

7 - 5 t/min. 100.000 cps

7 - 20 t/min. 42.000 cps

30 Se aplica esta composición por el método de pulverización sin ai-



re sobre un substrato metálico. La película obtenida es seguidamente sometida a los ensayos de corrosión y cuyos resultados son reproducidos más abajo.

- 5 Resistencia a la niebla salina
(Salt Spray Test ASTM B-117) más de 500 horas
- Resistencia a la humedad
(High Humidity Cabinet ASTM D-1748) más de 500 horas
- Resistencia en atmósfera corrosiva
(Kesternich test DIN-50.018) más de 170 horas

10 Ejemplo 3.

Se preparó en el mezclador descrito en el ejemplo 1, la composición siguiente:

	<u>Constituyente</u>	<u>% de peso</u>
	Cloruro de polivinilo	18,5
	Dibutilftalato	30,0
15	Resina poliamida	1,0
	Betún (residuo de destilación de petróleo)	15,0
	Gel de sílice	0,5
	Carbonato de calcio	34,0
20	Resina mineral	1,0

La película obtenida por pulverización sin aire de esta composición fue sometida a los ensayos siguientes:

- corrimiento vertical (espesor de la película 1 mm)
 - a temperatura ordinaria ninguno
 - 25 a 130 C ninguno
- flexión sobre mandril de 20 mm ninguna separación
- adherencia sobre chapa barnizada
(espesor de la película 0,3 mm) buena
- abrasión 18,0 kg/mm
- 30 - residuo seco (dos horas a 1400 C) 99,0%



De los ejemplos arriba citados resulta que se ha conseguido mezclar productos bituminosos "pobres" con productos en base de resinas, gracias a la adición juiciosa de aditivos en límites bien determinados, con el fin de producir composición teniendo un buen comportamiento al envejecimiento así como al almacenaje y poseyendo buenas propiedades técnicas desde el punto de vista de abrasión, adherencia al soporte, corrosión, aptas para ser pulverizadas sin aire. Además, estas composiciones son ventajosas desde el punto de vista económico, no solo por el precio de los productos utilizados, sino igualmente por el desgaste reducido de los aparatos de aplicación.

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la protección de metales por revestimiento, caracterizado porque el revestimiento se obtiene mediante la pulverización de una mezcla que comprende alrededor de 5 a 20% de peso de una resina vinílica, alrededor de 10 a 30% de peso de un plastificante para la citada resina vinílica, de 5 a 15% de peso de sustancias bituminosas, de 0,1 a 1,5% de peso de un agente tixotrópico de 20 a 65% de peso de un material de carga y de 0,5 a 5% de peso, basado en el peso total de la composición, de una resina auxiliar, elegida en el grupo constituido por resinas poliamidas, epoxi y fenol-formaldehído.

2ª.- Procedimiento para la protección de metales por revestimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la resina vinílica está constituida por un homopolímero de cloruro de vinilo o un copolímero del cloruro de vinilo con un comonomero copolimerizable con este último, formando el cloruro de polivinil-



lo el constituyente principal del copolímero.

3^a.- Procedimiento para la protección de metales por revesti
miento, según las reivindicaciones 1^a a 2^a, caracterizado porque
el plastificante de la resina vinílica está elegido entre el grupo
5 constituido por los ésteres de ácidos alifáticos y aromáticos di-
carboxílicos y tricarboxílicos y por los fosfatos orgánicos.

4^a.- Procedimiento para la protección de metales por revesti
miento, según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque
las sustancias bituminosas están elegidas entre el grupo consti-
10 tuido por los betunes naturales, los betunes residuales de la des-
tilación del petróleo, los betunes oxidados, los alquitranes, las
peces vegetales o animales y por sus mezclas.

5^a.- Procedimiento para la protección de metales por revesti
miento, según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque
15 el agente tixotrópico está elegido en el grupo constituido por la
sílice coloidal, los productos de reacción de las bentonitas con
aminas, las sales de los metales alcalinos o alcalino-térreos de
los ácidos monocarboxílicos.

6^a.- Procedimiento para la protección de metales por revesti
20 miento, según las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque
el material de carga está elegido entre el grupo constituido por
el carbonato de calcio, la barita, el talco, las arcillas, el cao-
lín, los silicatos, las fibras de amianto y la pizarra.

7^a.- Procedimiento para la protección de metales por revesti
25 miento, según las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque
la composición comprende un disolvente, elegido entre el grupo -
constituido por las fracciones de petróleo, los hidrocarburos ali-
fáticos, cicloparafínicos y aromáticos, los hidrocarburos clora-
dos, las cetonas y sus mezclas.

30 8^a.- Procedimiento para la protección de metales por revesti



miento, según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la composición comprende 10% de peso de cloruro de vinilo, 14% de peso de diisobutilftalato como plastificante, 6,5% de peso de betún oxidado, 0,5% de peso de gel de sílice como agente tixotrópico, 9,0% de peso de una resina mineral como disolvente y 60% de peso de materiales de carga, constituidos por barita, carbonato de calcio y fibra de amianto.

9ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España,-----

p o r

"PROCEDIMIENTO PARA LA PROTECCION DE METALES POR REVESTIMIENTO"

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina - por una sola cara.

Madrid, 20 de Febrero de 1.975.

P.A.,

PEDRO FELIX MAÑA
P.D.