

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NÚMERO 440.813	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES	22 FECHA	23 PAIS
311 CRO		
72.10820	28 de marzo de 1972	FRANCIA
72.43189	5 diciembre de 1972	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29C	413.008

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE REVESTIMIENTOS.

70 SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC, S.A.

14 FEB. 1977

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, avenue Montaigne, 75360 PARIS CEDEX 08, Francia

72 INVENTOR (ES)

Paul ROSTAING, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de revestimientos por exposición al aire ambiente de aglutinantes.

5 Ya se han utilizado aglutinantes preparados bien por reacción de titanatos de alquilo con productos procedentes de la hidrólisis parcial, por medio de una solución acuosa de un ácido orgánico o mineral, de silicatos de alquilo (patente de los Estados Unidos de América 3.546.155) bien por cohidrólisis y condensación de una mezcla de silicatos y de titanatos de alquilo  
10 en medio hidroalcohólico ácido (solicitud japonesa publicada 7.024.231). Estos aglutinantes, debido a su preparación particular, no pueden conservarse un tiempo muy prolongado y esta falta de estabilidad entraña no solamente pérdidas para el utilizador sino también la necesidad de emplear instalaciones costosas adaptadas a productos de evolución rápida.  
15

También se han descrito composiciones organopolisiloxánicas endurecibles en barnices protectores para pinturas, constituidas por una o varias resinas organopolisiloxánicas, de un éster metílico o etílico del ácido ortosilícico en forma de monómero y/o de polímero, de un éster titánico y/o de uno de sus productos de condensación, de un disolvente y, preferentemente, de una sal orgánica de zinc (patente francesa 1.213.488 y su primera edición 75.815). Estas composiciones muestran una buena estabilidad al almacenamiento y secan rápidamente al aire;  
20 sin embargo, probablemente como consecuencia de la técnica de preparación así como de las proporciones de los reactivos utilizados, no convienen como aglutinantes ya que tienen tendencia a dejar depositar las cargas que se les incorpora.  
25

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de revestimientos que se caracteriza porque se  
30

expone al aire ambiente aglutinantes obtenidos por mezclado previo:

A) de silicatos y/o de polisilicatos de alquilo, teniendo el radical alquilo de 1 a 3 átomos de carbono

5 B) de titanatos y/o de polititanatos de alquilo, teniendo el radical alquilo de 3 a 8 átomos de carbono

C) de resinas filmógenas orgánicas, organosilícicas o mixtas orgánicas- organosilícicas

D) disolventes orgánicos

10 siendo mezclados los constituyentes A, B, C, D en un orden cualquiera de introducción, por simple agitación a la temperatura ambiente, a razón de (siendo las partes en peso)

60 a 120 partes del constituyente A y 3 a 25 partes del constituyente B para 10 a 2.000 partes del constituyente C y 20 a

15 1.500 partes del constituyente D.

Los constituyentes A utilizables, separadamente o en mezcla, son el silicato de metilo, el silicato de etilo, el silicato de isopropilo, el silicato de n-propilo así como sus productos de hidrólisis parcial. Estos últimos deben ser solubles  
20 en los disolventes orgánicos usuales, estables al almacenamiento y tener un pH sensiblemente neutro. Están formados principalmente por una sucesión de motivos de fórmula

OR

SiO

OR

25 en la que el símbolo R representa el radical metilo, etilo, isopropilo, n-propilo; pequeñas cantidades de motivos de fórmulas  $ROSi_{1,5}$ ,  $SiO_2$  y  $(RO)_3SiO_{0,5}$  pueden sin embargo estar presen-

tes sin sobrepasar el 15 % del conjunto en número. Para caracterizar estos polisilicatos se puede basar sobre su contenido en grupos alquilos o en  $\text{SiO}_2$ , sin embargo es frecuentemente más práctico valorar la sílice, por hidrólisis total de una muestra, que los grupos alcóxilos.

Sus métodos de preparación son bien conocidos, están descritos en particular en la obra "Chemistry and Technology of Silicones" de W. Noll - páginas 648 a 653.

Los constituyentes B son titanatos y/o polititanatos de alquilo en los que el radical alquilo contiene de 3 a 8 átomos de carbono. A título indicativo los titanatos de alquilo pueden elegirse de entre los titanatos de isopropilo, de n-propilo, de butilo, de pentilo, de hexilo, de etil-2 hexilo, de heptilo y de octilo. En cuanto a los polititanatos engendrados por la hidrólisis parcial de los titanatos anteriores, son polímeros que poseen una estructura lineal constituida por motivos de fórmula

OR'

RiO

OR'

en la que el símbolo R' representa un grupo alquilo que tenga de 3 a 8 átomos que tenga una estructura más compleja como se indica en la obra "The Organic Chemistry of Titanium" de R. Feld y P.L. Cowe, en las páginas 25 a 31. La estructura obtenida está por otra parte en relación estrecha con los valores de la relación molar de los reactivos de partida titanatos/agua así como con las condiciones operatorias de la hidrólisis.

Para caracterizar los polititanatos es sin embargo preferible, como para los polisilicatos, referirse a su título en  $\text{TiO}_2$  medido por la hidrólisis total de una muestra. Estos poli-

titanatos deben ser solubles en los disolventes orgánicos usuales, estables al almacenamiento y tener un pH sensiblemente neutro.

Los constituyentes C son resinas filmógenas clásicas entre las cuales se pueden citar:

5 - las resinas organosilícicas preparadas por cohidrólisis y condensación de clorosilanos elegidos del grupo constituido por los de fórmulas  $A_3SiCl$ ,  $A_2SiCl_2$ ,  $ASiCl_3$ ,  $SiCl_4$ , representando el símbolo A un grupo alquilo inferior halogenado o no, tal como metilo, etilo, propilo, clorometilo, cloropropilo, trifluor-  
10 3,3,3 propilo o un grupo arilo, halogenado o no, tal como fenilo toliilo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, tetraclorofenilo. Estas resinas están por tanto formadas por motivos elegidos de entre los de fórmulas  $A_3SiO_{0,5}$ ,  $A_2SiO$ ,  $ASiO_{1,5}$ ,  
15  $SiO_2$ ; sin embargo están distribuidos de tal forma que comprenden aproximadamente 1 a 1,8 grupos A por átomos de silicio; además estas resinas no están completamente condensadas y poseen aún aproximadamente 0,001 a 1,5 grupos hidroxilo y/o alcoxilo por átomo de silicio. Como radical alcoxilo apropiado enlazado  
20 directamente a los átomos de silicio se pueden citar el radical metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilo.

- las resinas orgánicas usuales tales como resinas poliésteres y alquidos modificadas o no por ácidos grasos como el ácido oleico, linoléico, ricinoléico o ésteres de ácidos grasos y de polioles alifáticos como el aceite de ricino, el sebo; resinas  
25 alquidos modificadas por estireno; resinas epóxidos modificados o no por ácidos grasos; resinas fenólicas, acrílicas, melaminas-formaldehidos; poliamidas, poliaminas, poliimidias, poliamidas-imidas, poliúreas, poliuretanos, poliéteres, policarbonatos, polifenoles.  
30

- las resinas mixtas organosilícicas-orgánicas preparadas por condensación de las resinas organosilícicas y de los polímeros orgánicos anteriores. El valor de la relación ponderal resinas organosilícicas/compuestos orgánicos puede variar entre amplios límites, es posible preparar copolímeros mixtos que contengan como máximo 0,1 % de la resina orgánica o de la resina organosilícica. Este valor es función sin embargo del grado de compatibilidad de los reactivos entre sí y de la utilización prevista para las resinas mixtas así preparadas.

10 Copolímeros de este tipo figuran más precisamente en las patentes francesas 1.060.898, 1.062.573, 1.084.477, 1.100.447, 1.129.973, 1.192.426, 1.225.229, 1.321.457, en la patente americana 3.257.343 y la patente inglesa 682.348.

15 Constituyentes D son disolventes orgánicos clásicos elegidos del grupo constituido:

- por disolventes alifáticos que tengan de 5 a 20 átomos de carbono tales como el hexano, el heptano, el octano, el dodecano, el octadecano y cicloalifáticos tales como el ciclohexano, el metilciclohexano, la decalina.

20 - disolventes aromáticos tales como el tolueno, el xileno, el cumeno.

- alcoholes tales como el etanol, el isopropanol, el butanol, el octanol

25 - cetonas alifáticas tales como la acetona, la metiletiletina, la metilbutilcetona y cicloalifáticas tales como la ciclopentanona, la ciclohexanona.

- los ésteres de ácidos carboxílicos y de alcoholes tales como el acetato de etilo, de butilo, de pentilo.

30 - los éter-óxidos tales como el éter dibutílico, el éter diisopropílico, el monoéter metílico o etílico del etilenglicol, el

monoéter etílico o butílico del dietilenglicol.

Los aglutinantes se preparan por simple mezcla a la temperatura ambiente, y en un orden cualquiera de introducción, de los constituyentes A, B, C, D. Las cantidades utilizadas están netamente definidas como se ha indicado precedentemente, en particular es primordial utilizar 60 a 120 partes, preferentemente 70 a 100 partes, del constituyente A y de 3 a 25 partes, preferentemente 5 a 20 partes, del constituyente B por 10 a 2.000 partes, preferentemente de 12 a 1.700 partes, del constituyente C y 20 a 1.500 partes, preferentemente 40 a 1.200 partes, del constituyente D; cantidades fuera de estos límites no permiten obtener bien aglutinantes estables al almacenamiento, bien a partir de estos aglutinantes, por adición de cargas, revestimientos de buenas características físicas. Por temperatura ambiente, se entiende una temperatura comprendida entre 0 y 40°C, frecuentemente comprendida entre 10 y 30°C.

El orden de incorporación de los constituyentes puede ser cualquiera, sin embargo es necesario para evitar la precipitación de productos sólidos o la formación de gel, añadir el constituyente C en forma de una solución como máximo al 90 % en el constituyente D; sin embargo no es necesario diluir el constituyente C cuando se añade a los constituyentes A y/o B los cuales, a su vez, están en solución como máximo al 80 % en el constituyente D. Estas soluciones pueden hacerse previamente al mezclado o durante el mezclado, conviene solamente asegurarse antes de la introducción de uno de los constituyentes de la perfecta homogeneidad del líquido ya preparado.

Los aglutinantes obtenidos son líquidos estables al almacenamiento al menos 1 año en recipiente cerrado, de viscosidad comprendida entre 2 y 500 cPo. a 25°C. A estos aglutinantes, pa-

ra transformarles en composiciones de revestimientos, se les añaden cargas cuyas cantidades y naturaleza depende estrechamente de la aplicación buscada, así es posible añadir cantidades tan pequeñas como 5 partes y tan elevadas como 700 partes.

5 Como cargas apropiadas se pueden citar:

- los polvos metálicos tales como el polvo de zinc, de aluminio, de magnesio

10 - óxidos tales como la sílice, el cuarzo triturado, la alumina, el óxido de circonio de titanio, de zinc, de magnesio, los óxidos de hierro, de cerio, de lantano, de praseodimio de neodimio

- los silicatos tales como la mica, el talco, la vermiculata, el kaolin, el feldespato, las zeolitas

15 - el carbonato de calcio, el metaborato de bario, los pirofosfatos de hierro, de zinc, de calcio, el fosfato de zinc, el negro de carbono

- pigmentos tales como ftalocianinas, los óxidos de cromo, el sulfuro y los sulfoseleniuros de cadmio.

20 La introducción y la mezcla íntima de estas cargas con los aglutinantes de la presente invención se efectúan por medio de los procedimientos clásicos en uso en casa de los fabricantes de pinturas. Se puede utilizar para la mezcla por ejemplo molinos de roldanas o molinos de turbinas.

25 Las composiciones así preparadas presentan la ventaja de endurecer por simple secado al aire en apenas algunas decenas de minutos, este lapso de tiempo puede acelerarse por calentamiento a una temperatura tan poco elevada como 50-60°C. Tienen una estabilidad al almacenamiento análoga a las pinturas clásicas y pueden emplearse en todas las aplicaciones que necesitan la presencia de revestimientos con características físicas elevadas, es decir una buena adherencia, una resistencia

30

excelente a los choques térmicos, a los disolventes, a la corrosión y a las intemperies.

Más particularmente estas composiciones pueden conducir a:

- 5 - primarios que resistan a la corrosión, fuértemente cargados con polvos metálicos, para proteger los perfiles metálicos, las chapas, los depósitos, viguetas; esta aplicación es sobre todo interesante en los diques de construcciones navales y de armaduras metálicas; estos primarios resisten no solamente a la co-
- 10 rrosión sino también al calor, su presencia evita el depósito fastidioso, costoso y sin embargo necesario de las sub-capas de protección clásicas tras el montaje de las estructuras metálicas industriales o de los cascos de los barcos.
- pinturas industriales resistentes a altas temperaturas hacia
- 15 500-600°C para la protección por ejemplo de tubos de escape de motores de combustión interna, chimeneas y tuberías de calefacción.
- pinturas decorativas pigmentadas, brillantes, no termoplásticas de cocción rápida y tenante en continuo, hacia 250-300°C,
- 20 para revestir las máquinas industriales, los aparatos economizadores.
- pinturas resistentes a la llama e hidrófugas, depositadas sobre la madera, los metales, el amianto.

Cuando se desea obtener revestimientos que tengan tiempos

25 de secado inferiores a algunos minutos particularmente bien adaptados a los dispositivos industriales de pulverización automática de gran velocidad es ventajoso emplear a título de resina filmógena orgánica resinas alquídicas modificadas por estireno.

30 Las resinas alquídicas modificadas por estireno son bien

conocidas ("Alkyd Resins" de C.R. Martens, publicado por Reinhold Publishing Corp. New York - 1961) y fácilmente preparadas por puesta en contacto de poliácidos orgánicos y/o de sus anhídridos, de polioles, principalmente aceites vegetales no saturados y de estireno. Pueden contener aceleradores y/o catalizadores usuales de polimerización, autooxidantes, la presencia y la naturaleza de estos adyuvantes estando en función de la temperatura a la cual se desea que endurezcan.

A título indicativo como poliácidos y anhídridos orgánicos pueden citarse el anhídrido ftálico, el anhídrido maléico, el ácido fumérico, los ácidos terpenicos; como polioles, el dietilenglicol, el glicerol, el pentaeritritol, las osas; como aceites vegetales no saturados el aceite de soja, de lino, de ricino deshidratado, de madera de china, de oiticica.

Se obtienen igualmente revestimientos que tienen tiempos de secado inferiores a algunos minutos cuando se añade a la mezcla de los constituyentes A, B, C y D al menos 0,5 % de su peso de alquiltriaciloxisilano utilizado tal cual o en forma de composiciones organopolisiloxánicas tratadas por este producto. El alquiltriaciloxisilano preferido es el metiltriacetoxisilano.

Las composiciones organopolisiloxánicas tratadas por alquiltriaciloxisilano contienen, a parte de este silano:

- uno o varios organopolisiloxanos lineales, cíclicos o ramificados que tengan de 0,8 a 3 grupos orgánicos por átomo de silicio y que comprendan motivos elegidos del grupo constituido por los de fórmula  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{QSiO}_{1,5}$ ,  $\text{Q}_2\text{SiO}$ ,  $\text{Q}_3\text{SiO}_{0,5}$  en las que el símbolo Q representa un grupo metilo, vinilo, fenilo. Estos polímeros pueden comprender igualmente como máximo 25 % de su peso de grupos hidróxilos y/o alcoxilos inferiores (que tengan de 1

a 4 átomos de carbono) enlazados a los átomos de silicio.

- eventualmente polímeros orgánicos tales como monoéteres alquílicos de polialquilenglicoles de pesos moleculares inferiores a 1.000, el radical alquilo teniendo de 1 a 5 átomos de carbono y el radical alquileno divalente teniendo de 2 a 3 átomos de carbono,

- eventualmente disolventes usuales tales como el tolueno, el xileno, el ciclohexano, el metilciclohexano, el tricloroetano, el peroloroetileno,

- eventualmente cargas como la sílice de combustión o de precipitación tratada o no por compuestos organosilícicos, cuarzo triturado, sílice de diatomeas, óxidos metálicos, negro de carbón.

El alquiltriaciloxisilano y/o las composiciones tratadas por este silano se añaden a los aglutinantes homogéneos y estables constituidos por silicatos A, titanatos B, resinas C y disolventes D, la mezcla teniendo lugar igualmente por simple agitación a la temperatura ambiente. Las cantidades de alquiltriaciloxisilano introducidas representan al menos 0,5 % preferentemente 1 % del peso de estos aglutinantes, ya sea utilizado tal cual o en forma de composiciones que le contengan. Las cantidades apropiadas están en función de la composición de cada aglutinante, de las cargas añadidas ulteriormente y de las condiciones de aplicación; no es indispensable en modo alguno utilizar cantidades excesivas de alquiltriaciloxisilano que representan por ejemplo más del 20 % en peso de los aglutinantes, el efecto de aceleración del tiempo de toma se produce en la mayor parte de los casos con cantidades notablemente menores.

Los aglutinantes así preparados a partir de los constituyentes A, B, D, de las resinas alquidos modificadas con estire-

no o a partir de los constituyentes A, B, C, D más el alquil-  
triaciloxisilano o las composiciones que le contienen puede de-  
positarse, tras adición de cargas, sobre los sustratos más di-  
versos. Las capas obtenidas, de espesor inferior a 50 micras,  
5 endurecen al aire ambiente en el espacio de algunos minutos a  
veces de algunas decenas de segundos y los revestimientos obte-  
nidos son lisis, coherentes y adherentes eficazmente a los subs-  
tratos.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención (en todo lo  
10 que sigue las partes están expresadas en peso):

Ejemplo 1

Se utiliza un aglutinante, para preparar una pintura re-  
sistente a la corrosión, constituido por: (siendo las partes en  
peso)

- 15 - 90 partes de un polisilicato de etilo con un contenido  
de un 40 % en peso de  $\text{SiO}_2$   
- 10 partes de un polititanato de butilo con un contenido  
de un 33 % en peso de  $\text{TiO}_2$   
- 50 partes de xileno  
20 - 20 partes de una solución al 70 % en una mezcla de hi-  
drocarburos parafínicos (de puntos de ebullición 148-189°C) de  
una resina alquido modificada por aceite de soja.

Esta resina alquido se obtiene por condensación de 65 par-  
tes de aceite de soja, 24 partes de anhídrido ftálico y 11 par-  
tes de pentaeritritol.  
25

Se mezcla en primer lugar, a la temperatura ambiente, el  
polisilicato y el polititanato, se añade xileno y a continua-  
ción la solución de la resina alquídica. El aglutinante forma-  
do, de pH 6, es límpido, de viscosidad 17 cPo a 25°C. Tras  
30 abandono durante 15 meses en un recipiente cerrado no se obser-

va prácticamente ninguna evolución, la viscosidad siendo sensiblemente la misma que originalmente.

5 En 100 partes de este aglutinante se dispersan íntimamente, por medio de un molino de bolas, 400 partes de un polvo de zinc de diámetro particular medio 5 micras. Una fracción de la pintura así formada se conserva en un recipiente cerrado, la otra fracción se introduce en una pistola neumática y a continuación se proyecta sobre placas de acero desengrasadas de 20 mm de espesor.

10 Basándose en los textos previstos por la norma AFNOR T 30037 el revestimiento depositado, de 15 micras de espesor aproximadamente, está seco al tacto al cabo de 15 mn. Este tiempo es de 17 mn para la fracción de la pintura examinada tras 13 meses de almacenamiento.

15 A continuación se sueldan las placas de acero tratadas, dos a dos, por medio de un soplete oxiacetilénico; se observa que el revestimiento resiste al calor en las zonas de soldadura y no se sublima lo que evita la obstrucción del soplete. Esta ausencia de obstrucción es muy interesante en particular para la fabricación de los cascos metálicos de barcos, permite  
20 una ganancia de tiempo apreciable.

Además, con el fin de examinar la resistencia a la corrosión aportada por el revestimiento depositado sobre las placas se mantienen estas durante 1.000 h en una niebla salina; al  
25 cabo de este lapso de tiempo se observa que las placas no presentan ninguna traza de herrumbre.

La niebla salina se forma en continuo por paso de aire saturado de vapor de agua a través de un dispositivo convergente-divergente del tipo Venturi equipado en la zona divergente  
30 de una canalización conectada a un depósito que contiene una so-

lución al 5 % de cloruro de sodio. El aire al descomprimirse aspira la solución salina y se asocia con las gotículas arrastradas para formar una niebla salina llevada a una temperatura de 35°C.

5 Ejemplo 2

Se utiliza un aglutinante, para preparar una pintura resistente a la corrosión, constituido por (siendo las partes en peso):

- 10 - 95 partes de hexaetoxidisiloxano
- 8 partes de titanato de isopropilo
- 60 partes de una mezcla de hidrocarburos parafínicos de puntos de ebullición 100°C a 158°C
- 25 partes de la solución al 70 % de la resina alquido descrita en el ejemplo 1.

15 Se mezcla bajo buena agitación la hexaetiloxidisiloxano y el titanato de isopropilo, se añade la mezcla de hidrocarburos parafínicos, y a continuación la solución de resina alquídica.

El aglutinante formado de pH 6,8 es límpido, se conserva 20 al almacenamiento y presenta una viscosidad de 17 cPo a 25°C. Se introducen en 100 partes de este aglutinante 600 partes de polvo de zinc de diámetro medio de partículas de 1 micra y se mezcla todo íntimamente por paso a través de un molino de bolas; la pintura obtenida, depositada por pulverización sobre 25 placas de acero de 8/10 de mm de espesor, se seca al aire ambiente en 12 mn según la norma AFNOR T 30037; el espesor del revestimiento es de 65 micras aproximadamente.

Las placas así revestidas resisten a la niebla salina y pueden unirse por soldadura sin sufrir, en las zonas calentadas, 30 degradaciones notables.

Ejemplo 3

Se utiliza un aglutinante, para pinturas resistente a altas temperaturas, constituido por: (siendo las partes en peso).

5 - 90 partes de un polisilicato de etilo con un contenido de un 40 % en peso de  $\text{SiO}_2$

- 10 partes de un polititanato de butilo con un contenido de un 35 % en peso de  $\text{TiO}_2$

10 - 200 partes de una solución toluénica al 51 % de una resina organosilícica, constituida por motivos  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$  tomados respectivamente en la relación numérica 0,66/1, que contiene 2,9 % en peso de grupos hidroxilos enlazados a los átomos de silicio.

15 Se mezcla bajo agitación el polisilicato de etilo y el polititanato de butilo, se añade la solución de resina y se obtiene un aglutinante homogéneo de viscosidad 40 cPo a 25°C. Esta viscosidad no ha evolucionado tras 13 meses de almacenamiento en medio cerrado.

20 Se introducen en 100 partes de este aglutinante 33 partes de un polvo de zinc de diámetro medio de partículas 3 micras, 66 partes de un polvo de micra de diámetro medio de partículas 44 micras y 33 partes de óxido de hierro negro de diámetro medio de partículas 15 micras, se muele el conjunto en una cuba provista de un agitador de turbinas y se obtiene de este modo una pintura estable al almacenamiento. Se añaden a esta pintura 25 ra 30 g de una mezcla de hidrocarburos parafínicos de puntos de ebullición 148-189°C y se deposita por pulverización, por medio de un dispositivo bajo presión sobre una de las 2 caras de placas de aluminio. La pintura se cuece 1/2 h a 200°C para adquirir sus propiedades máximas pero tiene un secado aparente al 30 aire en algunos minutos.

Para mostrar la resistencia a los choques térmicos de los revestimientos formados se calienta la cara no enlucida de las placas hasta 600°C por medio de un mechero Bunsen y se sumerge inmediatamente las placas en agua fría; no se observa ninguna fisuración o despegado de los revestimientos.

Ejemplo 4

Se utiliza un aglutinante, para pintura hidrofugante, constituido por (siendo las partes en peso):

- 100 partes de silicato de etilo
- 15 partes de titanato de n-hexilo
- 230 partes de la solución toluénica al 51 % de una resina organosilícica utilizada en el ejemplo 3.

Se mezcla el silicato de etilo y la solución toluénica de resina y a continuación se añade el titanato de n-hexilo y se obtiene un aglutinante límpido. Conservado en recipiente cerrado durante 15 meses su viscosidad no evoluciona prácticamente.

Se introducen en 100 partes de este aglutinante 32 partes de metaborato de bario, finamente dividido, de diámetro medio de partículas 3 micras y 34 partes de un polvo de micra de diámetro de partícula de 44 micras aproximadamente; se muele el conjunto en una vasija provista de un agitador de turbinas. A la pintura así preparada se añaden 20 g de xileno y a continuación se pulveriza por medio de un dispositivo bajo presión sobre cartones de amianto. Al cabo de 10 mn la pintura está seca según la norma AFNOR T 30037, el espesor depositado era de 55 micras aproximadamente. Los cartones así tratados son incombustibles a hidrófobos, resisten, sin perder sus propiedades mecánicas, las proyecciones de agua caliente y son utilizables como para-llamas.

Ejemplo 5

Se utiliza un aglutinante, para fabricar una pintura decorativa no termoplástica, constituida por (siendo las partes en peso):

5 - 12 partes de polisilicato de etilo con un contenido de un 45 % en peso de  $\text{SiO}_2$

- 1,3 partes de polititanato de butilo con un contenido de un 38 % en peso de  $\text{TiO}_2$

10 - 100 partes de una solución al 60 % en una mezcla ponderal 50/50 xileno-butanol, de una resina mixta silicona-poliéster.

Esta resina se prepara por calentamiento de 2100 partes de una resina organosilícica constituida por motivos  $(\text{CH}_3)\text{SiO}$  y  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$  tomados respectivamente en la relación numérica 0,66/1 que tiene 3,4 % en peso de grupos hidróxilos enlazados a los átomos de silicio y 900 partes de una resina poliéster formada por cocondensación de glicerina (4 moles), de ácido isoftálico (2 moles) y de ácido etil-2 hexanoico (3 moles).

20 Se mezcla el polisilicato de etilo y el polititanato de butilo y a continuación se añade la solución de resina mixta silicona-poliéster, El aglutinante preparado es homogéneo, estable al almacenamiento en recipiente cerrado y presenta una viscosidad de 75 cPo a 25°C.

25 Se introducen en 100 partes de este aglutinante 25 partes de óxido de titanio del tipo rutilo de diámetro medio de partículas 0,3 micras, 5 partes de sulfuro de cadmio de diámetro de partículas de aproximadamente 0,1 micras y 0,1 partes como agente de extensión de un aceite dimetilpolisiloxánico de viscosidad 100 cSt a 25°C; se muele el conjunto en un molino de bolas.

30 A la pintura obtenida se añaden 15 g de una mezcla ponde-

5 ral 50/50 xileno-butanol y a continuación se introduce en un dispositivo de pulverización bajo presión. Se pulveriza el contenido del dispositivo sobre placas de aleación aluminio-silicio de espesor 5 mm, simplemente desengrasadas. La pintura depositada se seca al aire en 15 mn según la norma AFNOR T 30037. Se obtiene un film crema, brillante, lisa y adherente, poco termoplástica.

10 Estas placas se calientan 15 días a 250°C en una estufa ventilada; tras este período de calentamiento se observa que los filmes han resistido al calor sin pérdida de brillo y sin variación del tinte.

#### Ejemplo 6

15 Se prepara un aglutinante para la obtención de una pintura decorativa, no termoplástica, reproduciendo el ejemplo 5 con excepción de que se utilizan 300 partes de la solución al 60 % de la resina mixta silicona-poliéster en lugar de 100 partes.

El aglutinante formado es estable, límpido y presenta una viscosidad de 180 cPo a 25°C.

20 Por mezcla de 17 partes de óxido férrico con 100 partes de aglutinante en un molino de turbinas se obtiene una pintura que se deposita fácilmente por pulverización sobre placas de magnesio de 2 mm de espesor. La capa se seca en 25 mn según la norma AFNOR T 30037. El filme así formado es rojo pardo, brillante y adherente.

25 Tras calentamiento durante un período de 15 días a 250°C en una estufa ventilada se observa que el filme ha resistido perfectamente al envejecimiento en caliente.

#### Ejemplo 7

30 Se utiliza un aglutinante, para preparar una pintura resistente a la corrosión, constituida por:

- 400 partes de un polisilicato de etilo con un contenido de un 40 % en peso de  $\text{SiO}_2$

- 45 partes de un polititanato de butilo con un contenido de un 33 % en peso de  $\text{TiO}_2$

5 - 175 partes de una solución al 50 % en xileno de una resina alquídica, a base de aceite de soja, modificada por estireno

- 38 partes de xileno.

10 Esta resina alquido se prepara por condensación de 19 partes de anhídrido ftálico, 30 partes de aceite de soja, 6 partes de glicerol y 45 partes de estireno.

15 Se mezcla en primer lugar, a la temperatura ambiente, el xileno y la resina alquídica, se añade el polisilicato de etilo y a continuación el polititanato de butilo. El aglutinante formado es un líquido límpido de viscosidad 5 cPo a 25°C.

Tras abandono durante 12 meses en un recipiente cerrado no se ha observado ninguna evolución, la viscosidad teniendo sensiblemente el mismo valor que originalmente.

20 En 100 partes de este aglutinante se dispersan íntimamente 400 partes de un polvo de zinc de diámetro de partículas 5 micras y 5 partes de un agente espesante a base de aceite de ricino hidrogenado.

25 Una fracción de la pintura se conserva en un recipiente cerrado la otra se introduce en una pistola automática y a continuación se proyecta sobre placas de acero desengrasadas de 20 mm de espesor. El revestimiento depositado, de 15 micras de espesor aproximadamente es seco al tacto, según la norma AFNOR T 30037, al cabo de 1 mn 10 s. Este tiempo es de 1 mn 20 s para la fracción de la pintura examinada después de 8 meses de al-

30 macenamiento.

Ejemplo 8

Se utiliza un aglutinante, para preparar una pintura resistente a la corrosión, constituida por:

- 5 375 partes de un polisilicato de etilo con un contenido de un 40 % en peso de  $\text{SiO}_2$
- 40 partes de un polititanato de butilo con un contenido de un 33 % en peso de  $\text{TiO}_2$
- 420 partes de una mezcla de hidrocarburos parafinicos de punto de ebullición 148 a 189°C
- 10 - 165 partes de una solución al 70 % en la mezcla de hidrocarburos parafinicos precitada de una resina alquido larga en aceite de soja.

Esta resina se obtiene por condensación de 65 partes de aceite de soja, 24 partes de anhídrido ftálico y 11 partes de pentaeritritol. Se mezclan en primer lugar, a la temperatura ambiente la resina alquídica y el disolvente, se añade a continuación el polisilicato de alquilo, y a continuación el polititanato de alquilo. El aglutinante obtenido se fracciona en 2 partes iguales. A la primera parte se añaden 8,25 g de metil-  
15 triacetoxisilano y a la segunda parte 50 g de la solución descrita en el ejemplo 1 de la patente francesa 1.471.352 pero que no contenga en peso más de 70 % de tricloro-1,1,1 etano en lugar de 95 %.

En 100 partes de cada uno de estos aglutinantes se dispersan 400 partes de un polvo de zinc de diámetro medio de partículas de 5 micras. Las dos pinturas así preparadas se proyectan por medio de una pistola neumática sobre placas metálicas desengrasadas de 20 mm de espesor. Los revestimientos depositados de 20 micras de espesor están secos al tacto, según la  
25 norma AFNOR T 30007, al cabo de 2 minutos.

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

