

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 496**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2010 PCT/EP2010/052118**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2010 WO10094764**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2010 E 10704159 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2398861**

54 Título: **Procedimiento de desintoxicación que permite la obtención de un compuesto pigmentario zincífero exento de ecotoxicidad**

30 Prioridad:

20.02.2009 FR 0951104

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.12.2018

73 Titular/es:

**SOCIETE NOUVELLE DES COULEURS
ZINCIQUES (100.0%)
Rue Emile Pierronne
59111 Bouchain, FR**

72 Inventor/es:

**BERTELOOT, CHRISTELLE;
ERNST, VINCENT y
MAVEL, LUDOVIC**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 692 496 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de desintoxicación que permite la obtención de un compuesto pigmentario zincífero exento de ecotoxicidad

5 Los compuestos pigmentarios zincíferos se enfrentan a limitaciones cada vez más severas en términos de uso para responder a las diferentes exigencias y directivas ambientales europeas y principalmente en campos tales como transporte, almacenamiento y reciclaje.

Estos últimos años de han aparecido numerosas normativas, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes normativas:

- 10 - DEEE - Residuos de Equipos Eléctricos y Electrónicos - 2002
- ROHS - Restricción del uso de ciertas Sustancias Peligrosas - 2002
- Reciclaje de los Vehículos Fuera de Servicio - RVHU - 2002
- REACH - Registro, Evaluación y Autorización de Productos Químicos - 2007
- GHS - Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos - 2005

15 Por lo tanto debido a su ecotoxicidad, el uso de los compuestos pigmentarios zincíferos se hace más complejo con el paso de los años.

Este es principalmente el caso del fosfato de cinc y del óxido de cinc.

20 La clasificación de las sales de cinc entre las cuales están principalmente el fosfato de cinc y el óxido de cinc se estableció en 2004. El fosfato de cinc se menciona por su nombre en la 28ª A.P.T. - Adaptation aux Progrès Techniques - de la directiva europea 67/548/CEE. El fosfato de cinc se etiqueta como N/Peligroso para el ambiente acuático, y R50/53 - « Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático ».

La tabla 1 resume según las cantidades usadas de fosfato de cinc $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2$ a $4 H_2O$ en un producto usado, las limitaciones de etiquetado así como las frases de riesgo del código laboral asociadas de acuerdo con la directiva 99/45/CE.

25 Tabla 1: Etiquetado y frases de riesgo durante el uso de fosfato de cinc en un producto según la directiva 1999/45/CE.

Cantidad de $Zn_3(PO_4)_2$	Etiquetado	Frase de riesgo
> 25 %		R50/53 Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático
2,5 % - 25 %		R51/53 Tóxico para los organismos acuáticos, puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático
0,25 % - 2,5 %	Ninguno	R52/53 Nocivo para los organismos acuáticos, puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático.
< 0,25 %	Ninguno	Ninguno

30 Por lo tanto cualquier fórmula que contenga más de un 2,5 % en masa de este compuesto se etiqueta por ese motivo como N/Peligroso para el ambiente acuático. Por lo tanto ha aparecido una nueva necesidad ya que ciertos mercados no aceptan este etiquetado y solicitan compuestos pigmentarios que no lleven consigo el etiquetado N.

De acuerdo con la directiva 99/45/CE, el formulador, para evitar el etiquetado N, está obligado a usar menos de un 2,5 % en masa de un producto N, R50/53 tal como el fosfato de cinc, o en el caso de las pinturas anticorrosión, los rendimientos de resistencia aumentan con el contenido de fosfato de cinc.

Se debe indicar que de manera convencional, se definen como « sustancias », de acuerdo con la directiva europea

1999/45/CE, los elementos químicos y sus compuestos en estado natural o tal como se obtienen con cualquier procedimiento de producción, incluyendo cualquier aditivo necesario para conservar la estabilidad del producto y cualquier impureza que se obtenga a partir del procedimiento, pero con la exclusión de cualquier disolvente que se pueda separar sin influir en la estabilidad de la sustancia ni modificar su composición.

- 5 También se debe indicar que de manera convencional, se definen como « preparaciones », las mezclas o soluciones formadas por dos sustancias o más.

En este contexto, los compuestos pigmentarios usados en pintura anticorrosión no contienen cinc, que se habían desarrollado de esa forma en los últimos años, vuelven a encontrar interés. Se han depositado documentos de patentes principalmente con respecto al fosfato B-tricálcico (Budenheim, 1991, documento DE 4014523 A1), y con respecto a las mezclas de fosfato B-tricálcico o dicálcico y de fosfato de trimagnesio (Budenheim, 1996-1997, documentos DE 195 41 895 A1 - US005665149A).

- 10

También se ha demostrado que los pigmentos anticorrosión que contienen fosfato de magnesio tienen atractivos interesantes en pintura (Albright y Wilson, 1976, documento US003960611A), no obstante sin igualar al fosfato de cinc.

- 15 Estos pigmentos sin cinc son eficaces en ciertos sistemas de pinturas pero no son tan universales como el fosfato de cinc. En efecto, el fosfato de cinc es eficaz en la mayor parte de las formulaciones usadas en pintura anticorrosión.

En este contexto, el objetivo buscado es desarrollar un procedimiento de desintoxicación que permita la obtención de un compuesto pigmentario exento de ecotoxicidad acuática aguda y crónica que comprenda al menos un compuesto a base de cinc que presente buenas propiedades anticorrosivas altamente tóxico de fosfato de cinc $Zn_3(PO_4)_2$, de 0 a $4H_2O$ y/o del óxido de cinc caracterizado porque comprende, la mezcla de fosfato de cinc $Zn_3(PO_4)_2$, de 0 a $4H_2O$ con fosfato de magnesio $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ o la mezcla de fosfato de cinc $Zn_3(PO_4)_2$, de 0 a $4H_2O$ y de óxido de cinc con fosfato de magnesio $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, la proporción ponderal entre el fosfato de cinc y el fosfato de magnesio siendo de aproximadamente un 90 %/10 %, o la proporción ponderal entre el fosfato de cinc, el fosfato de magnesio, y el óxido de cinc siendo de aproximadamente un 80 %/10 %/10 %.

- 20

- 25 Según una variante de la invención, dicho componente pigmentario exento de toxicidad presenta una tasa de inhibición de las algas inferior a un 50 % según el protocolo OCDE 201, una tasa de inmovilización de las dafnias inferior a un 50 % según el protocolo OCDE 202, una tasa de mortalidad de los peces inferior a un 50 % según el protocolo OCDE 203, lo que conduce a CL50 (concentraciones letales por ingestión para un 50 % de la población) y CE50 (concentración letal por inhalación para un 50 % de la población) superiores a 100 mg/l, y una CSEO (Concentración Sin Efecto Observado) estrictamente superior a un a 1 mg/l en la reproducción de las dafnias según el protocolo OCDE 211.

- 30

La invención también tiene como objeto un procedimiento de elaboración de una pintura anticorrosión caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

- 35 Según una variante de la invención, el procedimiento de elaboración de pintura, comprende el uso de un compuesto pigmentario en combinación con una carga no ecotóxica como por ejemplo talco, barita, caolín, sílice, silicatos o carbonatos de aluminio, de calcio, de magnesio, de potasio, óxido de hierro, óxido de cromo verde, mica, ferrita, carbonato, dióxido de titanio para la elaboración de una pintura.

Según una variante de la invención, el procedimiento de desintoxicación que permite la obtención de un compuesto pigmentario comprende la mezcla de polvo por vía física o química de tipo precipitación secuencial, cristalización secuencial, coprecipitación, cocrystalización, trituración, amasado, dispersión, extrusión, tamizado, granulación.

- 40

La invención también tiene como objeto un procedimiento de obtención de un revestimiento que comprende un polímero de tipo epoxi, alquídico, acrílico, vinílico, poliuretano, poliéster, aminoplástico, poliolefínico, fenólico, butiral, butadieno, PVDF, caucho, aceite sintético o natural caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación de la invención.

- 45 La invención incluso tiene como objeto el uso de un revestimiento anticorrosión obtenido según el procedimiento de la presente invención, para el tratamiento de pieza u objeto metálico tal como vehículo automóvil, barco, aeronave, puente, maquinaria de obras públicas, ferrocarril, edificio agrícola, industrial, « revestimiento de bobina », material electrónico, informático, y electrodomésticos, instalación de gas y petróleo.

La invención incluso tiene como objeto un procedimiento de obtención de un material plástico caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

- 50

La invención incluso tiene como objeto un procedimiento de obtención de una masilla caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

La invención también tiene como objeto un procedimiento de obtención de un adhesivo caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

La invención incluso tiene como objeto un procedimiento de obtención de una tinta caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

5 La invención también tiene como objeto un procedimiento de obtención de un material de caucho natural o sintético caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

La invención incluso tiene como objeto un procedimiento de obtención de un lubricante sólido o líquido caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

10 La invención también tiene como objeto un procedimiento de obtención de una sustancia fertilizante caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

La invención incluso tiene como objeto un procedimiento de obtención de un compuesto anti-UV para materiales plásticos caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

15 La invención por último tiene como objeto un procedimiento de obtención de un compuesto anti-UV para cosméticos caracterizado porque usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según la invención.

20 La invención incluso tiene como objeto el uso de un revestimiento anticorrosión según la invención, para el tratamiento de pieza u objeto metálico tal como vehículo automóvil, barco, aeronave, puente, maquinaria de obras públicas, ferrocarril, edificio agrícola, industrial, « revestimiento de bobina », material electrónico, informático, y electrodomésticos, instalación de gas y petróleo.

La invención se comprenderá mejor y otras ventajas aparecerán con la lectura de la descripción que sigue a continuación proporcionada a modo una limitante y gracias a las figuras adjuntas entre las que:

- 25 - la figura 1 ilustra ensayos de pintura que permiten evaluar los rendimientos anticorrosión realizados según las normas de formación de ampollas en placa maciza y grado de oxidación ASTM 1654 de un revestimiento que comprende una imprimación de adherencia anticorrosión de un primer tipo de epoxi amida que incorpora un fosfato de cinc convencional, de un revestimiento que comprende una imprimación de adherencia anticorrosión de un primer tipo de epoxi amida que incorpora un primer compuesto según la invención, y de un revestimiento que comprende una imprimación de adherencia anticorrosión de un segundo tipo de epoxi amida que incorpora un segundo compuesto según la invención
- 30 - la figura 2 ilustra ensayos de pintura que permiten evaluar los rendimientos anticorrosión realizados según las normas de formación de ampollas en placa maciza y grado de oxidación ASTM 1654 de un revestimiento que comprende una imprimación de adherencia anticorrosión de un primer tipo de epoxi amina que incorpora un fosfato de cinc convencional, de un revestimiento que comprende una imprimación de adherencia anticorrosión de un primer tipo de epoxi amina que incorpora un primer compuesto según la invención, y de un revestimiento que comprende una imprimación de adherencia anticorrosión de un primer tipo de epoxi amina que incorpora un segundo compuesto según la invención.
- 35

La continuación de la descripción se presenta más particularmente en el contexto del mono hidrogeno-fosfato de magnesio, muy adecuado ya que presenta una compatibilidad muy buena con el fosfato de cinc.

40 **Ejemplo de compuesto anticorrosión a base de fosfato de cinc, de óxido de cinc y de fosfato de magnesio.**

Se sometió a ensayo el siguiente compuesto:

PZATB: PZ al 80 %/PAT30 al 10 %/ZnO al 10 %
 con PZ: $Zn_3(PO_4)_2$, de 0 a 4H₂O y
 PAT30: MgHPO₄, 3H₂O

45 1) Ensayos de ecotoxicidad en los compuestos anticorrosión a base de fosfato de cinc, de óxido de cinc y de fosfato de magnesio.

Para determinar el etiquetado peligroso para el medio ambiente existen dos posibles vías de preparaciones:

- una primera vía regulada según la regla de las mezclas de sustancias, es decir, según la composición del producto. Por esta vía, todo producto que contenga cinc es por ese motivo peligroso para el medio ambiente.
- 50 - una segunda vía regulada según los ensayos de ecotoxicidad de acuerdo con los protocolos OCDE 201, 202, 203 para la ecotoxicidad aguda con respecto a la preparación que contiene materiales peligrosos, esta segunda vía posible prevaleciendo con respecto a la primera vía tal como se define en las normativas 1999/45/CE y 1272/2008/CE repitiendo los criterios de clasificación de una preparación o de una mezcla sometida a ensayo

que contiene al menos un material peligroso.

Según la segunda vía, los ensayos se realizan en las tres especies siguientes: algas, dafnias, y peces.

Desde un punto de vista de normativa, la solicitante ha seguido el anexo 5 modificado de la directiva 67/548/CEE, la directiva 99/45/CEE con respecto a las preparaciones modificadas, el informe del GHS realizado en 2003 - parte 3, párrafo 3.10.3 con respecto a los criterios de clasificación de las mezclas, y se realizaron ensayos siguiendo las líneas directrices de la OCDE 201 adoptada el 23 de marzo de 2006, 202 adoptada el 13 de abril de 2004, 203 adoptada el 17 de julio de 1992.

El etiquetado clásico de un compuesto se realiza en lo sucesivo con respecto al peor resultado de los tres ensayos agudos y permite proporcionar los resultados que se resumen en la tabla 2, en la que se definen según una concentración C, una duración del ensayo expresada en horas y una tasa de un 50 por ciento de especies que mueren al final del número de horas identificadas, los etiquetados impuestos o no.

Tabla 2: Etiquetado y frases de riesgo según los resultados obtenidos durante ensayos de ecotoxicidad según la norma 1999/45/CE

Ensayos	Concentración C	Etiquetado	Frase de riesgo
96H CL50 (pez) 48 H CE50 (dafnia) 72H CL50 (algas)	≤ 1 mg/l		R50/53 Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático
96H CL50 (pez) 48 H CE50 (dafnia) 72H CL50 (algas)	entre 1 y 10 mg/l		R51/53 Tóxico para los organismos acuáticos, puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático
96H CL50 (pez) 48 H CE50 (dafnia) 72H CL50 (algas)	entre 10 y 100 mg/l	Ninguno	R52/53 Nocivo para los organismos acuáticos, puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático.
96H CL50 (pez) 48 H CE50 (dafnia) 72H CL50 (algas)	> 100 mg/l	Ninguno	R53 o ninguna frase de riesgo en función de la ecotoxicidad crónica

El sistema de etiquetado unificado global GHS en su última revisión de 2009, repite y confirma los límites máximos de 1 (categoría 1) 10 (categoría 2 [1 a 10 mg/l]) y 100 mg/l (categoría 3 [10 a 100 mg/l]) como criterios de clasificación de toxicidad acuática aguda de las categorías 1 a 3. Por encima de 100 mg/l de toxicidad aguda la sustancia o la preparación no se clasifica por su toxicidad.

Además, el GHS también precisa que cuando la toxicidad crónica presenta una concentración sin efecto observado superior a 1 mg/l, entonces esta sustancia o esta mezcla no se somete a clasificación por su carácter crónico.

Los ensayos se realizaron en el CIT, Centro Internacional de Toxicología en Evreux (Francia).

La preparación se realizó por mezcla física.

La denominación BPL se refiere a los ensayos realizados según las Buenas Prácticas de Laboratorio.

Se designa por:

- la referencia CL50: la concentración letal por ingestión para un 50 % de la población ;
- la referencia CE50: la concentración letal por inhalación para un 50 % de la población.

5 1.1. Ecotoxicidad aguda en algas *Pseudokirchneriella Subcapitata*

Tabla 3: Resultados de ecotoxicidad aguda en algas *Pseudokirchneriella Subcapitata*

Preparación	Ensayo BPL / No BPL	Inhibición de algas (%)	CL50 (mg /l)
PZATB	No BPL	36,2	> 100

La tabla 3 muestra que la inhibición de las algas es inferior a un 50 %. Por lo tanto la preparación no es ecotóxica para las algas como consecuencia de una toxicidad aguda CL50 > 100 mg/l según el protocolo OCDE 201.

1.2. Ecotoxicidad aguda en crustáceos *Daphnia Magna*

10

Tabla 4: Resultados de ecotoxicidad aguda en crustáceos *Daphnia Magna*

Preparación	Ensayo BPL / No BPL	Inmovilización de dafnias (%)	CE50 (mg /l)
PZATB	No BPL	0	> 100

La tabla 4 muestra que no se inmoviliza ninguna dafnia. Por lo tanto la preparación no es ecotóxica para los crustáceos como consecuencia de una toxicidad aguda CE50 > 100 mg/l según el protocolo OCDE 202.

1.3. Ecotoxicidad aguda en peces *Oncorhynchus Mykiss*

Tabla 5: Resultados de ecotoxicidad aguda en peces *Oncorhynchus Mykiss*

Preparación	Ensayo BPL / No BPL	Número de truchas	Mortalidad de las truchas (%)	CL50 (mg /l)
PZATB	No BPL	10	0	> 100

15 La tabla 5 muestra que no muere ninguna trucha. La preparación no presenta toxicidad para los peces como consecuencia de una toxicidad aguda CL50 > 100 mg/l según el protocolo OCDE 203.

Por lo tanto a partir de estos análisis surge que el PZATB no presenta toxicidad aguda.

Ejemplo de compuestos anticorrosión a base de fosfato de cinc y de fosfato de magnesio.

20 Se fabricaron diferentes compuestos y se sometieron a ensayo presentando proporciones ponderales entre fosfato de cinc y mono hidrogeno-fosfato de magnesio que varían de un 99 %/1 % a un 4,3 %/95,7 %, y se identificaron como sigue a continuación:

PZAT 99*:	PZ al 99 %/PAT30 al 1 %
PZAT 95*:	PZ al 95 %/PAT30 al 5 %
PZAT 90:	PZ al 90 %/PAT30 al 10 %
PZAT 80*:	PZ al 80 %/PAT30 al 20 %
PZAT 70*:	PZ al 70 %/PAT30 al 30 %
PZAT 60*:	PZ al 60 %/PAT30 al 40 %
PZAT 50*:	PZ al 50 %/PAT30 al 50 %
PZAT 40*:	PZ al 40 %/PAT30 al 60 %
PZAT 04*	PZ al 4,3 %/PAT30 al 95,7 %
con PZ:	Zn ₃ (PO ₄) ₂ , de 0 a 4H ₂ O et
PAT30:	MgHPO ₄ , 3H ₂ O

(* Modo de realización no cubierto por las reivindicaciones)

2) Ensayos de ecotoxicidad aguda en los compuestos anticorrosión a base de fosfato de cinc y de fosfato de magnesio

Los ensayos se realizaron en el CIT, Centro Internacional de Toxicología en Evreux (Francia).

Las preparaciones se realizaron por mezcla física.

La denominación BPL se refiere a los ensayos realizados según las Buenas Prácticas de Laboratorio.

Se designa por:

- 5 - la referencia CL50: la concentración letal por ingestión para un 50 % de la población;
 - la referencia CE50: la concentración letal por inhalación para un 50 % de la población.

2.1. Ecotoxicidad aguda en algas *Pseudokirchneriella Subcapitata*

Tabla 6: Resultados de ecotoxicidad aguda en algas *Pseudokirchneriella Subcapitata*

Preparación	Ensayo BPL / No BPL	Inmovilización de algas (%)	CL50 (mg /l)
PZ al 99 %/PAT30 al 1 %	BPL	16,29	> 100
PZ al 95 %/PAT30 al 5 %	BPL	6,76	> 100
PZ al 90 %/PAT30 al 10 %	BPL	11,67	> 100
PZ al 80 %/PAT30 al 20 %	No BPL	23,58	> 100
PZ al 70 %/PAT30 al 30 %	No BPL	19,16	> 100
PZ al 60 %/PAT30 al 40 %	No BPL	17,5	> 100
PZ al 50 %/PAT30 al 50 %	No BPL	13,72	> 100
PZ al 40 %/PAT30 al 60 %	No BPL	6,58	> 100
PZ al 4,3 %/PAT30 al 95,7 %	BPL	12,24	> 100

- 10 La tabla 6 muestra que la inhibición de las algas es inferior a un 50 %. Por lo tanto la preparación no es ecotóxica para las algas como consecuencia de una toxicidad aguda CL50 > 100 mg/l según el protocolo OCDE 201.

2.2. Ecotoxicidad aguda en crustáceos *Daphnia Magna*

Tabla 7: Resultados de ecotoxicidad aguda en crustáceos *Daphnia Magna*

Preparación	Ensayo BPL / No BPL	Inmovilización de dafnias (%)	CE50 (mg /l)
PZ al 99 %/PAT30 al 1 %	BPL	0	> 100
PZ al 95 %/PAT30 al 5 %	BPL	0	> 100
PZ al 90 %/PAT30 al 10 %	BPL	0	> 100
PZ al 80 %/PAT30 al 20 %	No BPL	0	> 100
PZ al 70 %/PAT30 al 30 %	No BPL	0	> 100
PZ al 60 %/PAT30 al 40 %	No BPL	0	> 100
PZ al 50 %/PAT30 al 50 %	No BPL	0	> 100
PZ al 40 %/PAT30 al 60 %	No BPL	0	> 100
PZ al 4,3 %/PAT30 al 95,7 %	BPL	0	> 100

- 15 La tabla 7 muestra que no se inmoviliza ninguna dafnia. Por lo tanto la preparación no es ecotóxica para los crustáceos como consecuencia de una toxicidad aguda CE50 > 100 mg/l según el protocolo OCDE 202.

2.3. Ecotoxicidad aguda en peces *Oncorhynchus Mykiss*

Tabla 8: Resultados de ecotoxicidad aguda en peces *Oncorhynchus Mykiss*

ES 2 692 496 T3

Preparación	Ensayo BPL / No BPL	Número de truchas	Mortalidad de las truchas (%)	CL50 (mg /l)
PZ al 99 %/PAT30 al 1 %	BPL	10	0	> 100
PZ al 95 %/PAT30 al 5 %	BPL	10	0	> 100
PZ al 90 %/PAT30 al 10 %	BPL	10	0	> 100
PZ al 80 %/PAT30 al 20 %	No BPL	10	0	> 100
PZ al 70 %/PAT30 al 30 %	No BPL	10	0	> 100
PZ al 60 %/PAT30 al 40 %	No BPL	10	0	> 100
PZ al 50 %/PAT30 al 50 %	No BPL	10	0	> 100
PZ al 40 %/PAT30 al 60 %	No BPL	10	0	> 100
PZ al 4,3 %/PAT30 al 95,7 %	BPL	10	0	> 100

La tabla 8 muestra que no muere ninguna trucha. La preparación no presenta toxicidad para los peces como consecuencia de una toxicidad aguda CL50 > 100 mg/l según el protocolo OCDE 203.

- 5 Se fabricaron diferentes compuestos y se sometieron a ensayo presentando proporciones ponderales entre fosfato de cinc y mono hidrogeno-fosfato de magnesio que varían de un 99 %/1 % a un 25 %/75 %, y se identificaron como sigue a continuación:

PZAT 99 *:	PZ al 99 %/PAT30 al 1 %
PZAT 92 *:	PZ al 92 %/PAT30 al 8 %
PZAT 25 *:	PZ al 75 %/PAT30 al 25 %
con PZ:	Zn ₃ (PO ₄) ₂ , de 0 a 4H ₂ O y
PAT30:	MgHPO ₄ , 3H ₂ O

(* Modo de realización no cubierto por las reivindicaciones)

3) Ensayos de ecotoxicidad crónica en los compuestos anticorrosión a base de fosfato de cinc y de fosfato de magnesio

- 10 Para determinar el etiquetado peligroso para el medio ambiente a largo plazo de las preparaciones se existen dos vías posibles:
- una primera vía regulada según la regla de las mezclas de sustancias, es decir, según la composición del producto. Por esta vía, todo producto que contenga más de un 25 % de un producto R53 (1999/45/CE) presenta de ese modo una ecotoxicidad crónica
 - 15 - una segunda vía regulada según los ensayos de ecotoxicidad en la especie más sensible que, en el caso de las sales de cinc, son las dafnias de acuerdo con el protocolo OCDE 211 en la preparación que contiene materiales peligrosos, esta segunda vía posible prevalece sobre la primera vía.

20 Desde un punto de vista de normativa, la solicitante ha seguido el anexo 5 modificado de la directiva 67/548/CEE, la directiva 99/45/CEE con respecto a las preparaciones modificadas en la tabla 9, la normativa 1272/2008 CE obtenida a partir de las recomendaciones del informe de la ONU del GHS realizado en 2003 modificado - parte 3, párrafo 3.10.3 en la tabla 10 con respecto a los criterios de clasificación de las mezclas, y se realizaron ensayos siguiendo las líneas directrices de la OCDE 201 adoptada el 3 de octubre de 2008.

Por CSEO se hace referencia a la Concentración Sin Efecto Observado.

Tabla 9: Etiquetado y frases de riesgo de ecotoxicidad crónica según el GHS

Ensayos	Etiquetado y frases de riesgo según el GHS
Si CSEO < o = 1 mg/l	Puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático
Si CSEO > 1 mg/l	Sin etiqueta Sin frase de riesgo

Tabla 10: Etiquetado y frases de riesgo de ecotoxicidad crónica la normativa 1999/45/CE para las preparaciones o mezclas

Contenido	Etiquetado y frases de riesgo según la normativa actual
Si el contenido de sustancia R53 > 25 % (en ausencia de R50 o 51 o 52)	R53 Puede producir efectos adversos a largo plazo para el ambiente acuático
Si el contenido de sustancia R53 < 25 % (en ausencia de R50 o 51 o 52)	Sin etiqueta Sin frase de riesgo

5

Los ensayos se realizaron en el CIT, Centro Internacional de Toxicología en Evreux (Francia).

Las preparaciones se realizaron por mezcla física.

Los ensayos se realizaron en BPL. La denominación BPL se refiere a los ensayos realizados según las Buenas Prácticas de Laboratorio.

10

Tabla 11: Resultados de ensayos de ecotoxicidad crónica

Preparación	Mortalidad	Crecimiento	Reproducción	CSEO
PZAT99	Sin efecto	Sin efecto	Sin efecto	> o = 1,5 mg/l
PZAT92	Sin efecto	Sin efecto	Sin efecto	> o = 1,5 mg/l
PZAT25	Sin efecto	Sin efecto	Sin efecto	> o = 1,5 mg/l

La tabla 11 muestra que las preparaciones no presentan ecotoxicidad crónica debido a una CSEO > 1 mg/l según el protocolo OCDE 211.

Por lo tanto, el conjunto de las preparaciones que contienen fosfato de cinc y fosfato de magnesio no presenta ningún etiquetado peligroso para el medio ambiente (sin ecotoxicidad aguda y crónica).

15

Las preparaciones de un 0 a un 25 % de fosfato de cinc no presentan ecotoxicidad crónica de acuerdo con la regla de las mezclas, se demostró que todo compuesto que contenía de un 0 a un 99 % de fosfato de cinc en mezcla con fosfato de magnesio está por ese motivo exento de etiquetado peligroso para el medio ambiente.

20

Por lo tanto a partir de estos análisis parece que el conjunto de estas preparaciones que se han mencionado anteriormente en el punto 2 y 3 no son peligrosas para el medio ambiente tanto para los caracteres agudo como crónico.

Los compuestos correspondientes que se han enumerado anteriormente se evaluaron en términos de ecotoxicidad y, a modo de ilustración industrial, también se evalúan en términos de rendimientos anticorrosión.

25

Para esto se realizan imprimaciones de adherencia anticorrosión clásicos de tipo sistema epoxi en fase disolvente incorporando los diferentes compuestos pigmentarios sin que haya pérdidas notables de rendimientos con respecto al PZ.

En efecto en el contexto de la problemática de revestimiento anticorrosión, se busca desarrollar imprimaciones de adherencia anticorrosión que correspondan a la primera capa destinada a revestir una superficie metálica, esta misma destinada a soportar de manera clásica una segunda capa de pintura que porta generalmente el color de dicho revestimiento y que con frecuencia se denomina capa de acabado.

30

4) Ensayos anticorrosión en pintura

De este modo la solicitante ha realizado ensayos en pintura que demuestran los buenos rendimientos anticorrosión en pintura de los compuestos. Estos ensayos se realizaron con imprimaciones epoxi en fase disolvente.

Ilustración 1: Ensayos de la preparación en una imprimación alquídica vinílica en fase disolvente

Se preparó la fórmula de la tabla 12.

Tabla 12: fórmula de una imprimación alquídica vinílica en fase disolvente

MATERIAS PRIMAS	% EN PESO	DESCRIPCIÓN	PROVEEDORES
SETAL 199-SS-55	25,5	Alquídico medio en aceite	NUPLEX
ACETONA	5,00	disolvente	SHELL
NUODEX 10 % Ca	0,50	Agente dispersante	ELEMENTIS Specialities
BENTONE SD2	0,30	Aditivo reológico	NL Chemicals
SOLVESSO 100	7,5	Disolvente aromático	EXXON CHEMICAL
FOSFATO DE CINCO PZ20	8,00	Inhibidor de corrosión	SNCZ
TALCO 10 M2	4,00	carga	RIO TINTO Minerals
MICA MU M 2/1	9,00	carga	CMMP
MICRONOX	11,00	Óxido de hierro natural micronizado	KEYSER Y MACKAY
THIXATROL ST	0,30	Aditivo tixotrópico	NL Chemicals
trituration 40 minutos hasta una finura Hegman de 6			
LAROFLEX MP35/S100 a un 28,5 %	21,10	Copolímero de cloruro de vinilo	BASF
SOLVESSO 100	2,93	Disolvente aromático	EXXON CHEMICAL
ALCOHOL ISOPROPÍLICO	1,20	disolvente	SHELL
CERECLOR 42	0,60	Parafina clorada, plastificante	INEOS
NUODEX 8 % Co	0,05	secante	ELEMENTIS Specialities
NUODEX 10 % Zr	0,12	secante	ELEMENTIS Specialities
DUOMEEN TDO	0,30	Tensioactivo catiónico	AKZO Chemie
MEKO	0,50	Cetoxima de metiletilo, agente antipelado	
<i>CVP % (concentración de volumen pigmentario)</i>	30,21		
<i>Extracto seco en peso %</i>	60,49		
<i>Extracto seco en volumen %</i>	41,62		
<i>Proporción pigmento/aglutinante (en volumen)</i>	0,43		

Comparativa de los compuestos PZ, PZATB, y PZAT90 en imprimación alquídica

- 5 El PZ (Modo de realización no cubierto por las reivindicaciones), la preparación PZ al 80 %/PAT30 al 10 %/ZnO al 10 %, y la preparación PZ al 90 %/PAT30 al 10 % se compararon. El PZATB, y el PZAT90 se prepararon por mezcla física.

10 Se preparó una capa de imprimación anticorrosión que incorporaba los compuestos pigmentarios en una resina de tipo alquídico de grosor de 40 µm sobre una superficie metálica. Esta capa se reviste con una película de una capa alquídica de 25 µm de grosor, incluso denominada normalmente capa de acabado.

ES 2 692 496 T3

El conjunto se somete a la exposición de una niebla salina (norma ASTM B117) durante 300 horas.

La figura 1 ilustra los resultados obtenidos.

Una valoración permitió evaluar el grado de oxidación y el grado de formación de ampollas.

Para el grado de oxidación, se usó la norma NF ISO 4628-3 T30-140-3.

- 5 Ri0: sin oxidación, 0 % de área oxidada
 Ri1: muy poca oxidación, un 0,5 % de área oxidada
 Ri5: muy oxidado, de un 40 a un 50 % de área oxidada.

Para el grado de formación de ampollas, se usaron las normas NF ISO 4628-1 T30-140-2 y NF ISO 4628-3 T30-140-2.

- 10 D0S0: ningún defecto detectable con dimensión invisible bajo aumento de X10
 D2S2: pequeñas ampollas en pequeña cantidad
 D5S5: grandes ampollas en gran cantidad.

La « valoración de arañazo » y la « valoración general » se realizaron siguiendo la norma ASTM D 1654 enero de 2005 - « Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments » - tabla 1 y 2 respectivamente página 3.

- 15 Valoración de arañazo:

10 representa 0 mm por arañazo
 0 representa 16 mm y más por arañazo

Valoración general:

- 20 10 representa un 0 % de degradación
 0 representa más de un 75 % de degradación.

La valoración en la tabla 13 se realiza siguiendo las normas que se han descrito anteriormente.

Tabla 13: valoración de la imprimación alquídica vinílica en fase disolvente

	Grado de oxidación NF-ISO 4828-3 T 30140-3	Grado de formación de ampollas NF-ISO 4828-3 T 30140-3	Corrosión por arañazo ASTM 1654	Valoración general placa maciza ASTM 1654
PZ	Ri1	D2S2	6	6
PZAT90	Ri1	D3S2	4	4
PZATB	Ri0	D0S0	8	9

- 25 El PZATB es tan eficaz como el PZ, y más eficaz que el PZAT90.

Ilustración 2: Ensayos de la preparación en una imprimación de epoxi amida en fase disolvente

Se preparó la fórmula de la tabla 14.

Tabla 14: Fórmula de una imprimación de epoxi amida en fase disolvente

MATERIAS PRIMAS	% EN PESO	DESCRIPCIÓN	PROVEEDORES
PARTE A			
Introducir en mezcla en el siguiente orden			
EPIKOTE 1001/XILENO 50/50 en peso/peso	22,90	Resina epoxi	HEXION
SOLVESSO 100	7,20	Hidrocarburo aromático disolvente	TOTAL Chimie

ES 2 692 496 T3

(continuación)

MATERIAS PRIMAS	% EN PESO	DESCRIPCIÓN	PROVEEDORES
PARTE A			
ALCOHOL ISOBUTÍLICO	1,60	Disolvente	SHELL
DOWANOL PMA	7,30	Éster de glicol, disolvente	DOW
NUODEX 10 % Ca	0,50	Agente de dispersión	ELEMENTIS Specialities
BENTONE SD2	0,15	Aditivo reológico	ELEMENTIS Specialities
TiO ₂ TR92	4,30	Rutilo	HUNSTMANN
FOSFATO DE CINCO PZ20	8,00	Inhibidor de Corrosión	SNCZ
ÓXIDO DE HIERRO AMARILLO 3920	5,10	Pigmento colorante	BAYER
TALCO 10 M2	9,30	Carga	RIO TINTO Minerais
MICA MU 2/1	10,70	Carga	CMMP
THIXATROL ST	0,20	Aditivo tixotrópico	ELEMENTIS Specialities
Trituración de perlas durante 40 minutos hasta una finura 5 de Hegman			
ACETATO DE BUTILO	2,50	Éster, disolvente	TOTAL chimie
CERECLOR M50	2,40	Parafina clorada plastificante	INEOS
DUOMEEN TDO	0,15	Tensioactivo de tipo catiónico	AKZO Chemie
PARTE B			
XILENO	3,00	Hidrocarburo aromático, disolvente	TOTAL Chimie
EPILINK 230	0,30	Acelerador	AKZO Chemie
ARADUR 115 X70 BD	14,40	Endurecedor de poliamino amida	VANTICO
<i>CVP % (concentración de volumen pigmentario)</i>	34,5		
<i>Extracto seco en peso %</i>	62,39		
<i>Extracto seco en volumen %</i>	44,75		
<i>Proporción pigmento/aglutinante</i>	0,53		

Comparativa de los compuestos PZ, PZATB, y PZAT90 en imprimación de epoxi amida

5 El PZ (Modo de realización no cubierto por las reivindicaciones), la preparación PZ al 80 %/PAT30 al 10 %/ZnO al 10 %, y la preparación PZ al 90 %/PAT30 al 10 % se compararon. El PZATB, y el PZAT90 se prepararon por mezcla física.

Se preparó una capa de imprimación anticorrosión que incorporaba los compuestos pigmentarios en una resina de tipo epoxi amida de grosor de 50 µm sobre una superficie metálica. Esta capa se reviste con una película de poliuretano PU de 100 µm de grosor, incluso denominada normalmente capa de acabado.

El conjunto se somete a la exposición de una niebla salina (norma ASTM B117) durante 600 horas.

10 La figura 2 ilustra los resultados obtenidos.

La valoración en la tabla 15 se realiza siguiendo las mismas normas que se han mencionado anteriormente.

Tabla 15: valoración de la imprimación de epoxi amida en fase disolvente

	Grado de oxidación NF-ISO 4828-3 T 30140-3	Grado de formación de ampollas NF-ISO 4828-3 T 30140-3	Corrosión por arañazo ASTM* 1654	Valoración general placa maciza ASTM* 1654
PZ	RI1	D2S2	4	7
PZAT90	RI1	D2S2	6	8
PZATB	RI1	D2S2	3	6

El PZAT90 es tan eficaz como el PZ, y más eficaz que el PZATB.

15 **Ilustración 3: Ensayos de la preparación en una imprimación de epoxi amina en fase disolvente**

Se preparó la fórmula de la tabla 16.

Tabla 16: Fórmula de una imprimación de epoxi amina en fase disolvente

MATERIAS PRIMAS	% EN PESO	DESCRIPCIÓN	PROVEEDORES
<u>PARTE A</u>			
Introducir en mezcla en el siguiente orden			
EPIKOTE 1001/XILENO 50/50 en peso/peso	25,40	Resina epoxi	HEXION
SOLVESSO 100	7,90	Hidrocarburo aromático disolvente	TOTAL Chimie
ALCOHOL ISOBUTÍLICO	1,80	Disolvente	SHELL
DOWANOL PMA	8,00	Éster de glicol, disolvente	DOW
NUODEX 10 % Ca	0,50	Agente de dispersión	ELEMENTIS Specialities
BENTONE SD2	0,20	Aditivo reológico	ELEMENTIS Specialities
TiO ₂ TR92	4,80	Rutilo	HUNSTMANN
FOSFATO DE CINC PZ20	8,00	Inhibidor de Corrosión	SNCZ

(continuación)

MATERIAS PRIMAS	% EN PESO	DESCRIPCIÓN	PROVEEDORES
<u>PARTE A</u>			
ÓXIDO DE HIERRO AMARILLO 3920	5,70	Pigmento colorante	BAYER
TALCO 10 M2	9,00	Carga	RIO TINTO Minerais
MICA MU 2/1	10,00	Carga	CMMP
THIXATROL ST	0,20	Aditivo tixotrópico	ELEMENTIS Specialities
Trituración de perlas durante 40 minutos hasta una finura 5 de Hegman			
ACETATO DE BUTILO	2,60	Éster, disolvente	TOTAL chimie
CERECLOR M50	2,60	Parafina clorada plastificante	INEOS
DUOMEEN TDO	0,20	Tensioactivo de tipo catiónico	AKZO Chemie
<u>PARTE B</u>			
XILENO	4,10	Hidrocarburo aromático disolvente	TOTAL Chimie
DOWANOL PMA	4,10	Éster de glicol, disolvente	DOW
EFFIDUR 433	4,90	Poliamina cicloalifática	France INDUSTRIE
<i>CVP % (concentración de volumen pigmentario)</i>	39,27		
<i>Extracto seco en peso %</i>	58,56		
<i>Extracto seco en volumen %</i>	39,27		
<i>Proporción pigmento/aglutinante (en volumen)</i>	0,65		

Comparativa de los compuestos PZ, PZATB, y PZAT90 en imprimación de epoxi amina

5 Se preparó una capa de imprimación anticorrosión a base de epoxi amina que incorporaba los compuestos pigmentarios, de grosor de 50 µm. Esta capa se reviste con una película de poliuretano PU de 100 µm de grosor, incluso denominada normalmente capa de acabado.

El conjunto se somete a la exposición de una niebla salina - norma ASTM B117 - durante 600 horas.

La figura 3 ilustra los resultados obtenidos.

La valoración en la tabla 17 se realiza siguiendo las mismas normas que se han mencionado anteriormente.

Tabla 17: valoración de la imprimación de epoxi amina en fase disolvente

	Grado de oxidación NF-ISO 4828-3 T 30140-3	Grado de formación de ampollas NF-ISO 4828-3 T 30140-3	Corrosión por arañazo ASTM* 1654	Valoración general placa maciza ASTM* 1654
PZ	RI1	D0S0	6	6
PZAT90	RI0	D0S0	8	9
PZATB	RI1	D0S0	6	6

El PZATB es tan eficaz como el PZ, el PZAT90 es más eficaz que los otros dos compuestos.

5 Una comparación del PZ y del pigmento PZAT90 en sistema de epoxi amida, y epoxi amida en fase disolvente muestra resultados muy satisfactorios con respecto al rendimiento del pigmento PZAT90.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de desintoxicación que permite la obtención de un compuesto pigmentario exento de ecotoxicidad acuática aguda y crónica que comprende al menos un componente a base de cinc que presenta buenas propiedades anticorrosivas altamente tóxico de fosfato de cinc $Zn_3(PO_4)_2$, de 0 a $4H_2O$ y/o de óxido de cinc **caracterizado porque** comprende, la mezcla de fosfato de cinc $Zn_3(PO_4)_2$, de 0 a $4H_2O$ con fosfato de magnesio $MgHPO_4, 3H_2O$ o la mezcla de fosfato de cinc $Zn_3(PO_4)_2$, de 0 a $4H_2O$ y de óxido de cinc con fosfato de magnesio $MgHPO_4, 3H_2O$, la proporción ponderal entre el fosfato de cinc y el fosfato de magnesio siendo de aproximadamente un 90 %/10 %, o la proporción ponderal entre el fosfato de cinc, el fosfato de magnesio, y el óxido de cinc siendo de aproximadamente un 80 %/10 %/10 %.
2. Procedimiento de desintoxicación que permite la obtención de un compuesto pigmentario exento de ecotoxicidad acuática aguda y crónica según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho componente pigmentario exento de toxicidad presenta una tasa de inhibición de algas inferior a un 50 % según el protocolo OCDE 201, una tasa de inmovilización de dafnias inferior a un 50 % según el protocolo OCDE 202, una tasa de mortalidad de peces inferior a un 50 % según el protocolo OCDE 203, lo que conduce a CL50 (concentraciones letales por ingestión para un 50 % de la población) y CE50 (concentración letal por inhalación para un 50 % de la población) superiores a 100 mg/l, y una CSEO (Concentración Sin Efecto Observado) estrictamente superior a 1 mg/l en la reproducción de las dafnias según el protocolo OCDE 211.
3. Procedimiento de elaboración de una pintura anticorrosión **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
4. Procedimiento de elaboración de una pintura anticorrosión según la reivindicación 3, **caracterizado porque** comprende el uso de un compuesto pigmentario en combinación con una carga no ecotóxica como por ejemplo talco, barita, caolín, sílice, silicatos o carbonatos de aluminio, de calcio, de magnesio, de potasio, óxido de hierro, óxido de cromo verde, mica, ferrita, carbonato, dióxido de titanio para la elaboración de una pintura.
5. Procedimiento de desintoxicación que permite la obtención de un compuesto pigmentario exento de ecotoxicidad acuática aguda y crónica según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** comprende la mezcla de polvo por vía física o química de tipo precipitación secuencial, cristalización secuencial, coprecipitación, cocrystalización, trituración, amasado, dispersión, extrusión, tamizado, granulación.
6. Procedimiento de obtención de un revestimiento que comprende un polímero de tipo epoxi, alquídico, acrílico, vinílico, poliuretano, poliéster, aminoplástico, poliolefínico, fenólico, butiral, butadieno, PVDF, caucho, aceite sintético o natural **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
7. Uso de un revestimiento anticorrosión obtenido según el procedimiento de la reivindicación 6, para el tratamiento de pieza u objeto metálico tal como vehículo automóvil, barco, aeronave, puente, maquinaria de obras públicas, ferrocarril, edificio agrícola, industrial, «revestimiento de bobina», material electrónico, informático, y electrodomésticos, instalación de gas y petróleo.
8. Procedimiento de obtención de un material plástico **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
9. Procedimiento de obtención de una masilla **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
10. Procedimiento de obtención de un adhesivo **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
11. Procedimiento de obtención de una tinta **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
12. Procedimiento de obtención de un material de caucho natural o sintético **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
13. Procedimiento de obtención de un lubricante sólido o líquido **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
14. Procedimiento de obtención de una sustancia fertilizante **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
15. Procedimiento de obtención de un compuesto anti-UV para materiales plásticos **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.
16. Procedimiento de obtención de un compuesto anti-UV para cosméticos **caracterizado porque** usa el compuesto pigmentario obtenido con el procedimiento de desintoxicación según una de las reivindicaciones 1 a 2.

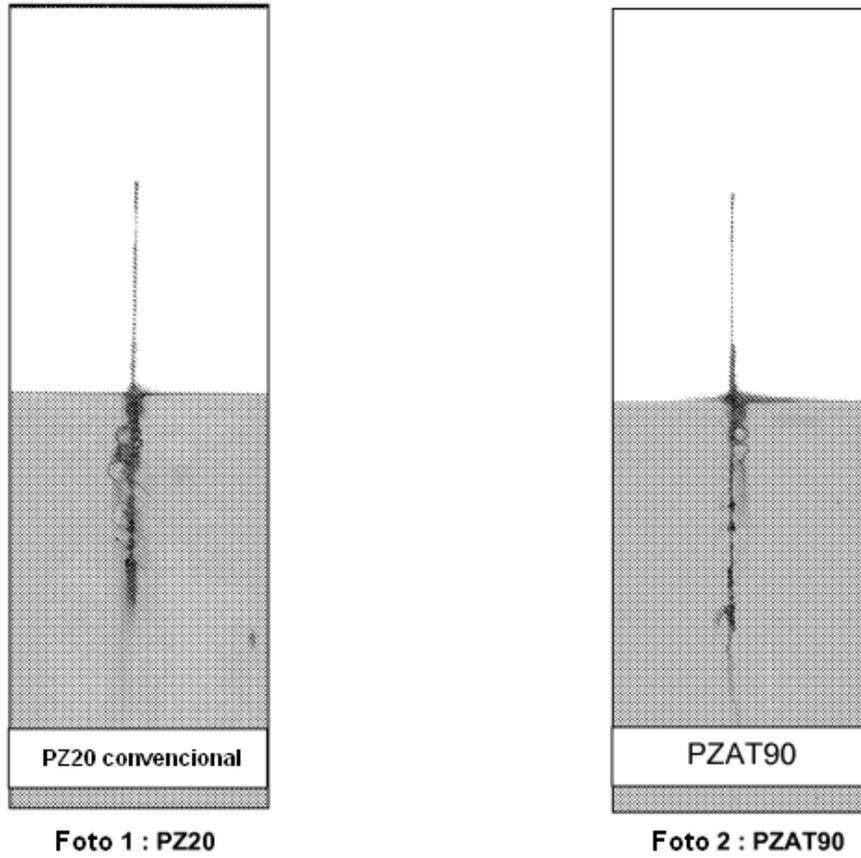


FIG.1

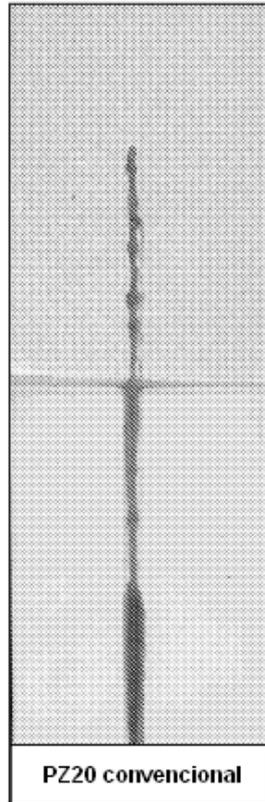


Foto 3 : PZ20

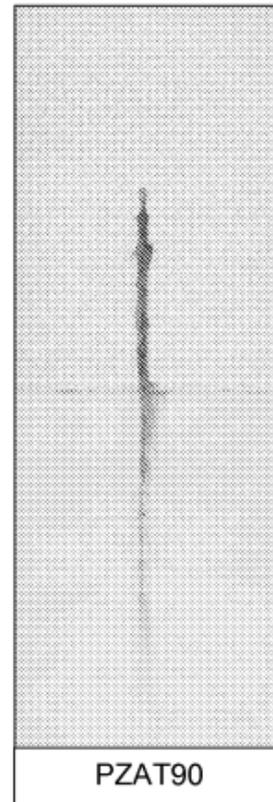


Foto 4 : PZAT90

FIG.2