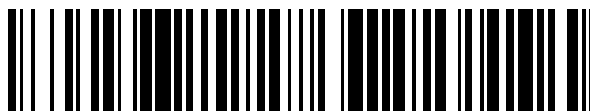


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 655**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/08** (2006.01)

**C09C 1/56** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2004 E 11162283 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2368945**

54 Título: **Recubrimientos resistentes a la corrosión**

30 Prioridad:

**17.01.2003 US 346374**  
**07.03.2003 US 452843 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.08.2019**

73 Titular/es:

**THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI (100.0%)**  
**Office of Technology & Special Projects,**  
**University of Missouri System, 475 McReynolds Hall**  
**Columbia, MO 65211-2015, US**

72 Inventor/es:

**STOFFER, JAMES O.;**  
**O'KEEFE, THOMAS J.;**  
**MORRIS, ERIC;**  
**HAYES, SCOTT y**  
**YU, PU**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 721 655 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

Recubrimientos resistentes a la corrosión

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a recubrimientos y, en particular, la presente invención se refiere a recubrimientos resistentes a la corrosión.

## 10 Antecedentes

Los recubrimientos se emplean por varias razones. Los recubrimientos de producto o los recubrimientos industriales se aplican típicamente en una fábrica sobre un sustrato o producto dado, tal como electrodomésticos, automóviles, aeronaves y similares. Muchas industrias, incluyendo la industria aeronáutica, emplean típicamente sistemas de recubrimiento que proporcionan tanto protección a la corrosión como un rendimiento potenciado.

15 Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato de metal, se usan típicamente pigmentos o adhesivos inhibidores de la corrosión en los recubrimientos aplicados al sustrato. Un pigmento inhibidor de la corrosión común es el cromato de estroncio, que proporciona una excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, en los últimos años ha habido una preocupación generalizada por el uso de los cromatos, ya que se sabe que estos son altamente tóxicos y cancerígenos. Adicionalmente, la eliminación de los materiales de cromato es cada vez más difícil, ya que las regulaciones municipales y gubernamentales son cada vez más estrictas.

20 Como resultado, ha habido intentos de producir recubrimientos resistentes a la corrosión mediante el uso de pigmentos o aditivos inhibidores de la corrosión medioambientalmente aceptables. Sin embargo, estos recubrimientos son problemáticos porque algunos de los pigmentos o aditivos usados no son compatibles con la pintura o hacen que la pintura se desprenda del sustrato. Algunos son conocidos en realidad por acelerar el proceso de la corrosión.

25 Por tanto, existe la necesidad de proporcionar recubrimientos resistentes a la corrosión que sean eficaces, pero que no se basen en cromatos.

## 30 Sumario

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento para la inhibición de la corrosión que contiene no cromato que comprende: uno o más aglutinantes orgánicos; y componentes sólidos que comprenden: un óxido de praseodimio seleccionado del grupo que consiste en óxidos, óxidos mixtos, óxidos de solución sólida, óxidos hidratados y combinaciones de los mismos; y uno o más prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos, en los que los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos se seleccionan del grupo que consiste en fosfato ceroso, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, fosfato de calcio protonado y combinaciones de los mismos; en la que los componentes sólidos comprenden del 0,1 % en peso al 90 % en peso del óxido de praseodimio; en la que la composición que contiene no cromato es capaz de curarse de manera natural y, tras el curado, es capaz de generar un pH entre 4 y 8 en una interfaz entre la composición y un sustrato.

45 La invención se refiere, de manera adicional, a un método para la preparación de una composición de recubrimiento que contiene no cromato que comprende: preparar una formulación de pintura compuesta de un aglutinante orgánico; y añadir una cantidad para la inhibición de la corrosión eficaz de un componente sólido a la formulación de pintura para producir una composición de recubrimiento, comprendiendo el componente sólido: un óxido de praseodimio seleccionado del grupo que consiste en óxidos, óxidos mixtos, óxidos de solución sólida, óxidos hidratados y combinaciones de los mismos; y uno o más prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos, en los que los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos se seleccionan del grupo que consiste en fosfato ceroso, sulfato de calcio, sulfato de estroncio, fosfato de calcio protonado y combinaciones de los mismos; en el que el óxido de praseodimio comprende del 1 % en peso al 90 % en peso de los componentes sólidos; en el que la composición que contiene no cromato es capaz de curarse de manera natural y, tras el curado, es capaz de generar un pH entre 4 y 8 en una interfaz entre la composición y un sustrato.

55 Se exponen realizaciones adicionales en las reivindicaciones dependientes.

Los recubrimientos descritos en el presente documento tienen un excelente rendimiento de resistencia a la corrosión, al tiempo que mantienen unos niveles aceptables de las propiedades de adhesión de la pintura. Las composiciones de recubrimiento son útiles en muchas industrias, incluyendo, pero sin limitación, las industrias aeroespacial y aeronáutica.

60 El documento EP0902103 desvela una composición de recubrimiento resistente a la corrosión que comprende un oxiácido de tierras raras, en el que el elemento de tierras raras se selecciona de una lista que comprende praseodimio.

65

## Descripción detallada de las realizaciones

En la siguiente descripción detallada, las realizaciones se describen con suficiente detalle para permitir a aquellos expertos en la materia poner en práctica la invención. Por lo tanto, la siguiente descripción detallada no debe tomarse en un sentido limitante. La descripción detallada que sigue comienza con una sección de definición seguida de una descripción de diversas realizaciones de la invención. A continuación, se presenta una serie de ejemplos seguida de una breve conclusión.

## Definiciones

Tal como se usa en el presente documento, el término "sustrato" se refiere a una estructura que tiene una superficie que se puede limpiar y/o proteger y/o modificar para proporcionar propiedades únicas. Un "sustrato" no se limita a cualquier tipo particular de material, aunque, en términos de aplicación de un recubrimiento de inhibición de la corrosión, tales sustratos son típicamente metal. Sin embargo, los recubrimientos de inhibición de la corrosión también se pueden aplicar a otros sustratos, tales como un sustrato polimérico (por ejemplo, un sustrato metálico recubierto). Un recubrimiento de inhibición de la corrosión también se puede aplicar a un sustrato compuesto, tal como un sustrato preparado con fibras de carbono y resina epoxi. Aunque no se corroe un sustrato compuesto, se puede seguir usando un recubrimiento de inhibición de la corrosión con un sustrato compuesto para proporcionar protección de la superficie y/u otras propiedades únicas al sustrato, a pesar de que el recubrimiento debe ser compatible con el material de sustrato. En algunos casos, aunque la mayor parte del sustrato se puede preparar a partir de un material compuesto y, por lo tanto, no necesita protección contra la corrosión, la presencia de otras superficies metálicas dentro del área de recubrimiento deseada, por ejemplo, los remaches metálicos, requiere el uso de un recubrimiento de inhibición de la corrosión.

Tal como se usa en el presente documento, el término "prolongador" o la expresión "pigmento de prolongador", cuando se usan sin cualificación, se refieren a un tipo de pigmento que se incorpora típicamente en una formulación de pintura para proporcionar volumen al recubrimiento resultante final después del curado de pintura, aunque se puede añadir por otras razones, tales como para reducir el coste. De manera adicional o como alternativa, un prolongador puede ser un componente activo para hacer que un sistema total sea más resistente a la corrosión. Los prolongadores que añaden volumen se denominan a menudo "cargas" o "prolongadores/cargas".

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "prolongador de generación neutro a ligeramente ácido", es decir, "aditivo de generación neutro a ligeramente ácido", se refiere a un catión de metal y un correspondiente oxianión (que significa aquellos aniones que tienen un oxígeno combinado con uno o más no metales). Los prolongadores preferidos, pero no requeridos, son los compuestos que contienen oxianión de azufre, fósforo y silicio. Las sales que contienen oxianión de azufre, fósforo y silicio son de interés particular. Un prolongador de generación neutro a ligeramente ácido se puede usar solo o en combinación con otros componentes para generar un entorno de pH de entre aproximadamente 4 a aproximadamente 8 en una composición de recubrimiento (con el pH de la composición de recubrimiento determinado mediante métodos y concentraciones convencionales conocidos por parte de aquellos expertos en la materia). Este entorno parece ayudar a potenciar y optimizar el transporte de las especies inhibitoras particulares que se usan, desde la composición de recubrimiento hasta las áreas del sustrato subyacente expuesto. Un prolongador de generación neutro a ligeramente ácido puede ser, en sí mismo, ácido, neutro o básico (por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y también puede añadir propiedades prolongadoras a la composición de recubrimiento. En la mayoría de los casos, un prolongador de generación neutro a ligeramente ácido no se solubiliza sustancialmente en la composición de recubrimiento, añadiendo de este modo volumen a la composición. Los ejemplos de prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos incluyen, pero sin limitación, sulfatos, sulfitos, silicatos, fosfatos, fosfitos, fosfonatos, sulfato de hidrógeno, sulfito de hidrógeno, fosfato de mono- y di-hidrógeno, fosfitos de mono- y di-hidrógeno y fosfonato de mono-hidrógeno. Los ejemplos adicionales incluyen compuestos oxifosforosos, tales como fosfato ceroso, y algunos sulfatos del Grupo IIA, tales como sulfato de calcio, sulfato de estroncio y similares. Sin embargo, se pretende, de manera clara, incluir dentro de este término los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos, es decir, los aditivos, que son sustancialmente solubles y, por lo tanto, no añaden volumen a la composición. Los ejemplos incluyen determinados sulfatos conocidos en la técnica que no son útiles en la adición de volumen, pero que han mostrado resultados sorprendentemente buenos como inhibidores de la corrosión, tales como el sulfato de magnesio y algunos sulfatos del Grupo IA. La cantidad precisa de prolongador de generación neutro a ligeramente ácido necesaria para generar el pH deseado en la composición variará dependiendo del tipo y la cantidad de aglutinantes, disolventes, pigmentos y otros aditivos, incluyendo otros tipos de prolongadores presentes en la composición de recubrimiento.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "prolongador de generación ácido", es decir, "aditivo de generación ácido", se refiere a un catión de metal y un correspondiente oxianión (que significa aquellos aniones que tienen un oxígeno combinado con uno o más no metales). Los prolongadores preferidos, pero no requeridos, son los compuestos que contienen oxianión de azufre, fósforo y silicio. Las sales que contienen oxianión de azufre, fósforo y silicio son de interés particular. Un prolongador de generación ácido se puede usar solo o en combinación con otros componentes para generar un entorno de pH de menos de entre aproximadamente 2 a aproximadamente 4 en una composición de recubrimiento (con el pH de la composición de recubrimiento determinado mediante métodos y concentraciones convencionales conocidos por parte de aquellos expertos en la materia). Este entorno parece ayudar

a potenciar y optimizar el transporte de las especies inhibitoras particulares que se usan, desde la composición de recubrimiento hasta las áreas del sustrato subyacente expuesto. Un prolongador de generación ácido puede ser, en sí mismo, ácido o neutro y también puede añadir propiedades prolongadoras a la composición de recubrimiento. Los ejemplos de los compuestos que son capaces de generar un entorno de pH de entre aproximadamente 2 a aproximadamente 4 incluyen, pero sin limitación, determinados sulfatos de hidrógeno, tales como sulfato de hidrógeno de calcio, fosfato de hidrógeno de calcio y fosfato de di-hidrógeno de calcio. De nuevo, se pretende, de manera clara, incluir dentro de este término los prolongadores de generación ácidos que son sustancialmente solubles, no añadiendo de este modo volumen a la composición. Resulta posible que el mismo compuesto se pueda clasificar, de manera correcta, como un "prolongador de generación ácido" y un "prolongador de generación neutro a ligeramente ácido", puesto que este es capaz de generar cualquier entorno. Un ejemplo de un compuesto que puede generar cualquier entorno incluye, pero sin limitación, fosfato de hidrógeno de calcio. De manera adicional, La cantidad precisa de prolongador de generación ácido necesaria para generar el pH deseado en la composición variará dependiendo del tipo y la cantidad de aglutinantes, disolventes, pigmentos y otros aditivos presentes.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "sustancialmente soluble" se refiere a un nivel de solubilidad de más de aproximadamente un (1) mol por litro de agua (mol/l).

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "no sustancialmente soluble" se refiere a un nivel de solubilidad de menos de aproximadamente un (1) mol/l.

Tal como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento" se refiere a un material polimérico (orgánico o inorgánico) que se puede aplicar ya sea como líquido (por ejemplo, pintura) o sólido (por ejemplo, polvo) a un sustrato para formar una película polimérica. Tales materiales poliméricos incluyen, pero sin limitación, recubrimientos de polvo, pinturas, sellantes, polímeros conductores, sol geles (por ejemplo, Boegel™ preparado por Boeing Co., que tiene oficinas en Chicago, Illinois), silicatos, siliconas, zirconatos, titanatos y similares. Un "recubrimiento" está compuesto de una mezcla compleja de aglutinantes, disolventes, pigmentos y aditivos. Muchos recubrimientos tienen una o más sustancias procedentes de cada una de las cuatro categorías. Las propiedades del recubrimiento, tales como el brillo y el color, están relacionadas con la superficie de la película, es decir, como una entidad bidimensional. Sin embargo, las propiedades de masa de un recubrimiento están relacionadas con su estructura tridimensional. La continuidad de fase es un concepto de volumen y el rendimiento del recubrimiento depende de la integridad de la fase de aglutinante.

Tal como se usa en el presente documento, el término "aglutinante" se refiere a cualquier material polimérico formador de película que se pueda usar para preparar recubrimientos. El material polimérico puede ser orgánico o inorgánico. Los aglutinantes orgánicos tienen una estructura principal de carbono y los aglutinantes inorgánicos tienen, en general, una estructura principal de silicona. Los aglutinantes orgánicos están hechos de monómeros y oligómeros orgánicos, de los que los aglutinantes, en general, derivan sus nombres. Los ejemplos de estos serían material acrílico, epoxi, uretano, melamina y así sucesivamente. Los aglutinantes incluyen aglutinantes de resina a base de epoxi, tales como un sistema de epoxi-poliámidas reducible con agua (para los materiales poliméricos orgánicos), o aglutinantes de resina a base de no epoxi, tales como uretanos, ureas, acrilatos, materiales alquídicos, melaminas, poliésteres, vinilos, ésteres de vinilo, siliconas, siloxanos, silicatos, sulfuros, polímeros de silicato, epoxis novolac, epoxis fenólicos, aceites de secado, polímeros de hidrocarburo.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "porcentaje en peso (% en peso)", cuando se usa sin cualificación, se refiere típicamente al porcentaje en peso de un componente sólido particular, por ejemplo, un pigmento, un prolongador, etc., en comparación con todos los componentes sólidos presentes, excluyendo las resinas poliméricas. Por ejemplo, si el único componente sólido presente en el recubrimiento es un pigmento de carbono de inhibición de la corrosión, el pigmento de carbono de inhibición de la corrosión se considera que tiene un % en peso de 100.

Tal como se usa en el presente documento, el término "óxido mixto" se refiere a una solución sólida de un elemento individual que tiene múltiples estados de oxidación y no pretende referirse a una mezcla de óxidos.

Tal como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento superior" se refiere a una mezcla de uno o varios aglutinantes, que puede ser un polímero de base orgánica o inorgánica o una mezcla de polímeros, típicamente, al menos un pigmento, puede contener, opcionalmente, al menos un disolvente o mezcla de disolventes y puede contener, opcionalmente, al menos un agente de curado. Un recubrimiento superior es, típicamente, la capa de recubrimiento en un sistema de recubrimiento de una capa individual o múltiples capas cuya superficie externa se expone a la atmósfera o el entorno y su superficie interna está en contacto con otra capa de recubrimiento o sustrato polimérico. Un ejemplo de un recubrimiento superior es un recubrimiento superior de uretano.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "recubrimiento superior de autoimpresión", también conocido como "recubrimiento directo al sustrato", se refiere a una mezcla de uno o varios aglutinantes, que puede ser un polímero de base orgánica o inorgánica o una mezcla de polímeros, típicamente, al menos un pigmento, puede contener, opcionalmente, al menos un disolvente o mezcla de disolventes y puede contener, opcionalmente, al menos un agente de curado. Un recubrimiento superior de autoimpresión típicamente se aplica directamente a un sustrato. El recubrimiento superior de autoimpresión se puede aplicar, opcionalmente, a un recubrimiento polimérico orgánico

o inorgánico, tal como una película de imprimador o de pintura. Un recubrimiento superior de autoimprimación es típicamente la capa de recubrimiento en un sistema de recubrimiento de una capa individual o múltiples capas en el que la superficie externa del recubrimiento se expone a la atmósfera o el entorno y la superficie interna del recubrimiento está típicamente en contacto con el sustrato o el recubrimiento o el imprimador de polímero opcional.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "recubrimiento superior de autoimprimación potenciado", también denominado en el presente documento "recubrimiento directo al sustrato potenciado", se refiere a una mezcla de aglutinantes fluorados funcionalizados, tales como un éter de fluoroetilen-alquilo vinilo, en su totalidad o en parte con otro/s aglutinante/s, que puede ser un polímero de base orgánica o inorgánica o una mezcla de polímeros, típicamente, al menos un pigmento, puede contener, opcionalmente, al menos un disolvente o mezcla de disolventes y puede contener, opcionalmente, al menos un agente de curado. Un recubrimiento superior de autoimprimación potenciado típicamente se aplica directamente a un sustrato. El recubrimiento superior de autoimprimación potenciado se puede aplicar, opcionalmente, a un recubrimiento polimérico orgánico o inorgánico, tal como una película de imprimador o de pintura. Un recubrimiento superior de autoimprimación potenciado es típicamente la capa de recubrimiento en un sistema de recubrimiento de una capa individual o múltiples capas en el que la superficie externa del recubrimiento se expone a la atmósfera o el entorno y la superficie interna del recubrimiento está típicamente en contacto con el sustrato o el recubrimiento o el imprimador de polímero opcional.

El recubrimiento superior, el recubrimiento superior de autoimprimación y el recubrimiento superior de autoimprimación potenciado se pueden aplicar a un sustrato, ya sea en una condición húmeda o "no completamente curada", que se seca y cura con el paso del tiempo, es decir, el disolvente se evapora. Los recubrimientos se pueden secar o curar ya sea de manera natural o mediante medios acelerados, por ejemplo, un sistema curado de luz ultravioleta, para formar una película o pintura "curada". Los recubrimientos también se pueden aplicar en un estado semicurado o completamente curado, tal como un adhesivo.

Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "formulación de pintura", "formulación de imprimador", "formulación de recubrimiento superior", "formulación de recubrimiento superior de autoimprimación" y "formulación de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado" se refieren a una lista de ingredientes y/o componentes y también pueden incluir una lista de instrucciones para la preparación y el mezclado entre sí de los ingredientes y/o componentes para preparar una composición de recubrimiento.

Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "base de molienda", "formulación de base de molienda", "base de molienda de imprimador", "base de molienda de recubrimiento superior" y "base", "formulación de base" o "base de imprimador", "base de recubrimiento superior", "base de recubrimiento superior de autoimprimación" y "base directa al sustrato potenciada" se refieren a una parte o un componente de una formulación de pintura que comprende la mayor parte, si no todo, de la pigmentación de la composición de recubrimiento, así como algunos aditivos.

#### Discusión

Las realizaciones de la invención proporcionan composiciones para los recubrimientos de imprimador que permiten una resistencia a la corrosión mejorada de los sustratos de metal. En una realización, se usan recubrimientos no de imprimador. En una realización, se usan sustratos no de metal. Las concentraciones moderadas a bajas de los compuestos de tierras raras, solos o en combinación con otros materiales o componentes, se han formulado en mezclas de recubrimiento que proporcionan resistencia a la corrosión. De manera adicional, se proporcionan prolongadores, incluyendo concentraciones moderadas a bajas de prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos y prolongadores de generación ácidos, también solos o en combinación con otros materiales o componentes, que se han formulado en mezclas de recubrimiento que proporcionan resistencia a la corrosión.

En una realización, los recubrimientos que contienen compuestos de tierras raras, los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos y/o los prolongadores de generación ácidos se proporcionan en concentraciones variables para potenciar las propiedades de resistencia a la corrosión de las películas de recubrimiento resultantes. En una realización, los recubrimientos son composiciones de recubrimiento de base acuosa o de disolvente aplicadas como líquidos, por ejemplo, pintura. En otras realizaciones, los recubrimientos se aplican en forma de polvo o pasta (por ejemplo, sol gel). En otras realizaciones más, el recubrimiento es un sellante, un polímero conductor o similares.

Los compuestos de tierras raras útiles en la presente invención incluyen, pero sin limitación, óxidos de tierras raras anhidros o hidratados, hidróxidos, óxidos mixtos, óxidos de solución sólida, óxidos hidratados, sales, triflatos, carbonatos y complejos, tales como complejos de tierras raras que usan ácido etilendiamino tetraacético, resinas de intercambio iónico de base orgánica, etc., y similares. En una realización, se añaden uno o más compuestos de tierras raras a una composición de recubrimiento. En una realización particular, el uno o más compuestos de tierras raras se añaden en un porcentaje en peso de entre el 0,1 al 90 % en peso de la cantidad total de todos los pigmentos presentes en el recubrimiento. En la mayoría de las realizaciones, el recubrimiento contiene entre el 0,1 y el 28 % en peso, de un compuesto de tierras raras (es decir, compuestos), aunque la invención no está tan limitada.

Los compuestos de tierras raras útiles en el presente documento se pueden basar en cualquiera de la serie de lantánidos. Los preferidos en la práctica de la invención son el praseodimio, el cerio y el terbio. Los particularmente

preferidos son el praseodimio y el terbio, siendo actualmente el más preferido el praseodimio. El estado de oxidación del metal de tierras raras empleado resulta importante. Por ejemplo, en el caso del praseodimio, en una realización, se usa praseodimio(III). En otra realización, se usa una mezcla de praseodimio(III/IV). En otra realización más, se usa praseodimio(IV). Los estados de oxidación preferidos de los compuestos de tierras raras también pueden ser una  
5 función del sistema de recubrimiento final empleado. En una realización, el compuesto de tierras raras es un sulfato de praseodimio(III). En otra realización, el compuesto de tierras raras es un óxido de praseodimio(III/IV) o una solución sólida de praseodimio(III/IV). En otras realizaciones, el compuesto de tierras raras puede ser un óxido mixto de praseodimio, un óxido de praseodimio(III), un hidróxido de praseodimio(III), un óxido de praseodimio(IV) y cualquier combinación de los mismos, incluyendo, además, las combinaciones con cualquier otro praseodimio u otros metales.

10 En una realización, el compuesto de tierras raras puede ser un óxido de cerio, un hidróxido de cerio, un óxido mixto de solución sólida de cerio, una mezcla de óxido de cerio, una sal de cerio, un óxido de neodimio, un hidróxido de neodimio, un óxido mixto de solución sólida de neodimio, una mezcla de óxido de neodimio, una sal de neodimio, un óxido de praseodimio, un hidróxido de praseodimio, un óxido mixto de solución sólida de praseodimio, una mezcla de  
15 óxido de praseodimio, una sal de praseodimio, un óxido de iterbio, un hidróxido de iterbio, un óxido mixto de solución sólida de iterbio, una mezcla de óxido de iterbio, una sal de iterbio, un óxido de itrio, un hidróxido de itrio, un óxido mixto de solución sólida de itrio, una mezcla de óxido de itrio, una sal de itrio, un óxido de terbio, un hidróxido de terbio, un óxido mixto de solución sólida de terbio, una mezcla de óxido de terbio, una sal de terbio y combinaciones de los mismos.

20 Hasta la fecha, se han evaluado muchos compuestos de tierras raras (véanse los Ejemplos), solos o en combinación con otros materiales. Estos compuestos se han incorporado en las formulaciones de imprimador disponibles en el mercado como inhibidores de la corrosión. La evaluación de estos recubrimientos de imprimador que contienen los compuestos de tierras raras solos o en combinación con los otros materiales en entornos de niebla salina neutros  
25 demuestra que la presencia de estos inhibidores de la corrosión mejora la resistencia a la corrosión global del sustrato de metal, aunque es probable que cualquier sustrato, tal como se define en el presente documento, se pueda beneficiar de la aplicación de tales recubrimientos. De manera similar, se espera que cualquier tipo de recubrimiento se pueda beneficiar de la inclusión de los compuestos de tierras raras, solos o en combinación con otros componentes. La caracterización elemental de estos sistemas sugiere que la lixiviación del inhibidor pasiva y protege el sustrato de  
30 metal subyacente.

Los prolongadores útiles en la presente invención incluyen, pero sin limitación, prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos y prolongadores de generación ácidos. En una realización, se usan uno o más prolongadores de  
35 generación neutros a ligeramente ácidos. Tales prolongadores pueden ser ácidos, neutros o básicos. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, sulfatos, sulfonatos, sulfuros, sulfitos, fosfatos, fosfonatos, fosfuros, fosfatos, nitratos, nitritos, nitruros, silicatos y combinaciones de los mismos. En una realización, se usan uno o más prolongadores de generación ácidos. Tales prolongadores pueden ser ácidos o neutros. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación, compuestos modificados con ácido, tales como fosfatos modificados con ácido, fosfuros, fosfatos, caolines, wallastonitas, silicatos y combinaciones de los mismos.

40 También son útiles en la presente invención los prolongadores convencionales que pueden servir como sustituto rentable para los pigmentos de coloración, tales como  $TiO_2$ , y pueden proporcionar, además, las relaciones de pigmento respecto a aglutinante deseadas para los recubrimientos de imprimador. Un ejemplo de un prolongador convencional incluye, pero sin limitación, carbonato de calcio. Muchos de estos prolongadores parecen ayudar en la  
45 activación de los inhibidores que pueden estar presentes en el entorno (por ejemplo, en los recubrimientos de conversión aplicados previamente, en el recubrimiento polimérico en sí, etc.), potenciando de este modo la resistencia a la corrosión del recubrimiento protector.

50 En una realización, los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos o los prolongadores de generación ácidos incluyen cationes de metales del Grupo I y II. En una realización, los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos o los prolongadores de generación ácidos incluyen sulfatos y fosfatos de praseodimio (tales como las mezclas de praseodimio(III), (IV) o (III/IV), calcio, estroncio, bario y magnesio y las formas naturales de estos compuestos, tales como el yeso y la celestita. Preferentemente, los prolongadores de generación neutros a  
55 ligeramente ácidos o los prolongadores de generación ácidos incluyen sulfatos y fosfatos de calcio, estroncio y bario que no se solubilizan sustancialmente en la composición de recubrimiento, aunque la invención no está tan limitada. En una realización, los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos o los prolongadores de generación ácidos se seleccionan del grupo que incluye, pero sin limitación, sulfatos, incluyendo sulfatos de metales (por ejemplo, sulfato de calcio anhidro, sulfato de calcio hidratado, sulfato de estroncio, sulfato de bario, sulfato de magnesio hidratado, etc.), fosfatos de metales (por ejemplo, fosfato de calcio hidratado, fosfato de calcio anhidro y fosfato de  
60 calcio de mono- y di-hidrógeno, etc.). De nuevo, se puede usar cualquiera de los prolongadores descritos en el presente documento en forma natural (mineral) o sintética. Los prolongadores de generación ácidos pueden incluir, además, prolongadores de generación ácidos no de sulfato, no de fosfato y no de nitrato, tales como los prolongadores de Burgess, incluyendo arcillas calcinadas, por ejemplo, arcillas de caolín calcinadas, etc., preparados por la Burgess Pigment Co., que tiene oficinas en Sandersville, Georgia, y similares. Sin embargo, se pueden usar otros cationes y aniones de metales que tengan las propiedades mencionadas anteriormente como prolongadores de generación  
65

neutros a ligeramente ácidos y prolongadores de generación ácidos en las composiciones de recubrimiento de la presente invención, tal como entenderán aquellos expertos en la materia con referencia a la presente divulgación.

5 En una realización, se usan uno o más prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos y/o uno o más  
prolongadores de generación ácidos. La cantidad de prolongadores usada puede variar de manera considerable, ya  
que algunos son más eficaces en el sistema particular que se esté usando. En una realización, los prolongadores de  
generación neutros a ligeramente ácidos y/o los prolongadores de generación ácidos se añaden en un porcentaje en  
10 peso de entre aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 % de la cantidad total de todos los pigmentos en el  
recubrimiento. En la mayoría de las realizaciones, el recubrimiento contiene entre aproximadamente el 30 a  
aproximadamente el 80 % en peso de uno o más prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos y/o  
prolongadores de generación ácidos. En una realización más preferida, el recubrimiento contiene entre  
aproximadamente el 45 al 75 % en peso de uno o más prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos y/o  
prolongadores de generación ácidos. En una realización particular, se usa entre aproximadamente el 0,1 a  
15 aproximadamente el 3 % en peso de uno o más tipos de sulfato de magnesio.

Hasta la fecha, se han evaluado varios prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos y prolongadores  
de generación ácidos, solos o en combinación con otros materiales (véanse los Ejemplos). Estos compuestos se han  
incorporado en las formulaciones de imprimador disponibles en el mercado como inhibidores de la corrosión. La  
20 evaluación de estos recubrimientos de imprimador que contienen estos prolongadores solos o en combinación con los  
otros materiales en entornos de niebla salina neutros demuestra que la presencia de estos inhibidores de la corrosión  
mejora la resistencia a la corrosión global del sustrato de metal, aunque es probable que cualquier sustrato, tal como  
se define en el presente documento, se pueda beneficiar de la aplicación de tales recubrimientos. De manera similar,  
se espera que cualquier tipo de recubrimiento se pueda beneficiar de la inclusión de los prolongadores de generación  
neutros a ligeramente ácidos y/o prolongadores de generación ácidos, solos o en combinación con otros componentes.  
25 La caracterización elemental de estos sistemas sugiere que la lixiviación del inhibidor pasiva y protege el sustrato de  
metal subyacente.

Los "otros materiales o componentes" (es decir, "otros componentes") con los que se pueden combinar los inhibidores  
de la corrosión descritos en el presente documento incluyen, por ejemplo, aglutinantes, disolventes, pigmentos  
30 (incluyendo prolongadores solubles o no solubles, cargas, pigmentos de inhibición de la corrosión y similares),  
disolventes, aditivos (por ejemplo, agentes de curado, tensioactivos, colorantes, aminoácidos y similares) y así  
sucesivamente. Cabe destacar que algunos aditivos también se pueden considerar, de manera correcta, como  
pigmento y viceversa (por ejemplo, agentes de mateado). De manera más específica, estos "otros componentes"  
incluyen, pero sin limitación, glicina, arginina, metionina y derivados de aminoácidos, tales como sulfóxido de  
35 metionina, sulfóxido de metilo y yoduros/yodatos, gelatina y derivados de gelatina, tales como gelatinas animales y de  
peces, dextrinas lineales y cíclicas, incluyendo ciclodextrina alfa y beta, ácido triflico, triflatos, acetatos, talco, caolín,  
resinas de intercambio iónico de base orgánica, tales como resinas de intercambio catiónico y aniónico de base  
orgánica, resinas de intercambio iónico de base orgánica, tales como resinas de intercambio catiónico y aniónico de  
40 base orgánica, resinas de intercambio iónico de base orgánica que se han intercambiado o reaccionado previamente  
con las sales, óxidos y/u óxidos mixtos de material de tierras raras y sulfatos de metales, tales como sulfatos de  
materiales de tierras raras, sulfato de magnesio, sulfato de calcio (formas anhidra e hidratada), sulfato de estroncio,  
sulfato de bario y similares.

Los co-inhibidores de la corrosión conocidos en la técnica también se pueden emplear, opcionalmente, en la presente  
45 invención junto con los compuestos de tierras raras y/o los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos  
y/o los prolongadores de generación ácidos y, opcionalmente, cualquiera de los otros componentes descritos en el  
presente documento. Tales co-inhibidores incluyen, pero sin limitación, boratos, metaboratos, anilina, polianilina y  
similares. Opcionalmente, se pueden emplear también otros co-inhibidores en la presente invención, tales como  
Nalzan™ (preparado por NL Industries, que tiene oficinas en Highstown, Nueva Jersey), Busan™ (preparado por  
50 Buckman Laboratories, que tiene oficinas en Memphis Tennessee), Halox™ (preparado por Halox Inc., que tiene  
oficinas en Hammond, Indiana), Molywhite™ (preparado por Sherwin Williams Inc., que tiene oficinas en Coffeyville,  
Kansas) y similares. Resulta adecuado usar únicamente aquellos co-inhibidores que sean químicamente compatibles  
con la formulación de pintura que contiene prolongador de tierras raras o de generación neutro a ligeramente ácido o  
de generación ácido.

Los diversos inhibidores de la corrosión descritos en el presente documento se combinan típicamente con un  
aglutinante, tal como un polímero orgánico. Los polímeros orgánicos útiles en el presente documento como  
aglutinantes incluyen aquellos solubles en agua y aquellos solubles en sistemas no acuosos y sistemas de  
recubrimiento en polvo. Se prefieren los polímeros que son formadores de película y que se reticulan tras el curado.  
60 Los ejemplos de estos polímeros incluyen, pero sin limitación, epoxi, uretano, urea, acrilato, material alquídico,  
melamina, poliéster, vinilo, éster de vinilo, silicona, siloxano, silicato, sulfuro, sulfona, epoxi novolac, epoxi fenólico,  
amidas, aceites de secado y polímeros de hidrocarburo.

75 Todos los inhibidores de la corrosión (incluyendo los co-inhibidores) analizados en el presente documento se preparan  
preferentemente en una forma líquida. Por tanto, el aglutinante, tal como un polímero orgánico, se dispersa o disuelve

en un disolvente adecuado, tal como agua o un disolvente no acuoso, dependiendo de la naturaleza del polímero, y se añade la cantidad adecuada del/de los inhibidor/es de la corrosión.

Los inhibidores de la corrosión (incluyendo lo co-inhibidores) descritos anteriormente se evaluaron en una formulación de pintura de imprimador reducible con agua a base de poliamida/epoxi, aunque la presente invención no se limita a este sistema a base de epoxi específico. Como tales, los inhibidores de la corrosión se pueden incorporar en otras formulaciones de pintura de imprimador y emplear en otras aplicaciones en las que se desee la prevención de la corrosión. Otras resinas pueden incluir, pero sin limitación, recubrimientos electroforéticos, epoxi, uretano, urea, acrilato, material alquídico, melamina, poliéster, vinilo, éster de vinilo, silicona, siloxano, silicato, sulfuro, sulfona, epoxi novolac, epoxi fenólico, amidas, aceites de secado y polímeros de hidrocarburo. El sistema de polímero preferido es un sistema de epoxi-poliamida reducible con agua. En una realización particular, la formulación de pintura de imprimador reducible con agua a base de poliamida/epoxi usada es la Deft 44GN72 fabricada por Deft Inc., que tiene oficinas en Irvine, California.

La adición del 0,1 al 90 % en peso y preferentemente del 0,1 al 28 % en peso de un compuesto de tierras raras en una formulación de imprimador (o una pintura lista para aplicar) puede ser mediante cualquier método convencional conocido en la técnica. De manera similar, la adición del 1 al 99 % en peso y preferentemente del 45 al 75 % en peso de un prolongador de generación neutro a ligeramente ácido y/o un prolongador de generación ácido en una formulación de imprimador (o una pintura lista para aplicar) también puede ser mediante cualquier método convencional conocido en la técnica. El imprimador también puede incluir del 0,1 al 15 % en peso y preferentemente del 0,5 al 5 % en peso de una resina de intercambio iónico de base orgánica. La resina puede ser de naturaleza catiónica o aniónica, tanto la catiónica como la aniónica se pueden usar en la misma formulación de imprimador, y la resina de intercambio iónico puede contener compuestos de tierras raras y/o aminoácidos como especies intercambiadas previamente antes de la incorporación en una formulación de imprimador. El imprimador puede contener del 0,03 al 5 % en peso y preferentemente del 0,1 al 1,2 % en peso de gelatina y/o azúcares formadores de complejos. El imprimador puede contener también del 0,1 al 5 % en peso y preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso de aminoácidos.

Los potenciadores de sistema también se pueden emplear para potenciar y optimizar el transporte de las especies funcionales particulares que se estén usando y aumentar finalmente la concentración del inhibidor activo en los sitios de corrosión. Los parámetros que optimizan el transporte incluyen, pero sin limitación, el uso de recubrimientos de conversión, el tamaño de partícula del pigmento, el recubrimiento de polvo fino y similares.

Los recubrimientos de conversión útiles en el presente documento incluyen recubrimientos de conversión de cerio (CeCC), recubrimientos de conversión de praseodimio (PrCC), recubrimientos de conversión de fosfato, recubrimientos de conversión de tipo zinc, recubrimientos de conversión de tipo anodizado y recubrimientos de conversión de cromo (CrCC). Los recubrimientos de conversión evaluados en conjunto con la presente invención incluyen CrCC, tales como aquellos obtenidos usando los procesos de Alodine (de Henkel) e Iridite (de McDermid), ácido crómico anodizado con sello de cromo, ácido sulfúrico anodizado con sello de cromo y similares. La antigüedad y el espesor de los recubrimientos de conversión aplicados pueden influir, además, en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de pintura posteriores. Se prefiere aplicar el recubrimiento de pintura sobre un recubrimiento de conversión que tenga menos de tres días y tenga un espesor relativamente moderado a pesado, pero aun así proporcione una excelente adhesión al sustrato subyacente. Los recubrimientos de conversión que son demasiado espesos tienden a dar como resultado imprimadores con fallos cohesivos en la capa de recubrimiento de conversión. El espesor del recubrimiento de conversión adecuado resultará fácilmente evidente para un experto habitual en la materia.

Se pueden emplear aditivos y pigmentos adicionales para proporcionar los efectos estéticos o funcionales deseados. Si se desea, la composición de recubrimiento puede contener otros componentes, es decir, materiales opcionales, bien conocidos en la técnica de los recubrimientos de superficie formulados. Estos materiales opcionales se escogerían en función del sistema de recubrimiento y la aplicación y pueden incluir agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, tales como arcilla bentonita, cargas, agentes de antigasificación, co-disolventes orgánicos, catalizadores y otros adyuvantes habituales. Estos materiales, si se usan, pueden constituir hasta el 40 por ciento en peso del peso total de la composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento de la presente invención también puede contener, opcionalmente, pigmentos para darle color. En general, el pigmento se incorpora en la composición de recubrimiento en cantidades de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 80 por ciento, normalmente de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 30 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición de recubrimiento. Los pigmentos de color usados convencionalmente en los recubrimientos de superficie incluyen pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, negro de carbono; azul de ftalocianina y verde de ftalocianina. La pigmentación de copos metálica también resulta útil en las composiciones de recubrimiento acuosas de la presente invención. Los pigmentos metálicos adecuados incluyen copos de aluminio, copos de bronce de cobre y mica recubierta de óxido de metal. Los pigmentos opcionales pueden comprender hasta aproximadamente el 25 por ciento en peso de la composición de recubrimiento.



5 Los intervalos de concentración preferidos de los componentes en el recubrimiento, así como la PVC (concentración en volumen de pigmento) del recubrimiento, pueden variar en base al sistema de resina/imprimador empleado. En los intervalos de concentración proporcionados, los porcentajes en peso se basan en una pintura pulverizable completamente catalizada y con reducción de agua. En la práctica de la presente invención, se prefiere un recubrimiento que comprenda una PVC en el intervalo del 0,1 al 65 % en peso de PVC. Se prefiere particularmente del 10 al 55 % en peso de PVC. Lo más preferido es una PVC de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 45 % en peso.

10 En la práctica de una realización de la presente invención, se prefiere una composición de pintura pulverizable completamente catalizada y con reducción de agua que comprenda del 0,1 al 40 % en peso de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. En esta realización, se prefiere particularmente del 0,1 al 28 % en peso de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Lo más particularmente preferido es del 0,1 al 11 % en peso de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Otros intervalos preferidos son los siguientes:

Tabla 1A\*\*\*

Compuestos de tierras raras

Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
PrO <sub>2</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
PrO <sub>2</sub> + Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
CeO <sub>2</sub> hidratado:	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
Pr(OH) <sub>3</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Intervalo: 0,1 - 90 %	Preferido: 0,4-28 % en peso

\*\*\*Intervalos dados como: "Intervalo: x - x % en peso" se entiende que se lee como: "Intervalo: entre aproximadamente x a aproximadamente x % en peso".

15 En la práctica de una realización de la presente invención, se prefiere una composición de pintura que comprende de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 % en peso de un sulfato de metal. En esta realización, se prefiere particularmente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 80 % en peso de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Lo más particularmente preferido es de aproximadamente el 45 a aproximadamente el 75 % en peso de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Otros intervalos preferidos son los siguientes:

Tabla 1B\*\*\*

Prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos y prolongadores de generación ácidos

*Sulfatos de metal:*

CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
SrSO <sub>4</sub> :	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
CaSO <sub>4</sub> anhid.:	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
BaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 1 - 3 % en peso	Preferido: 1,5 - 2,5 % en peso
MgSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 0,1-3 % en peso	Preferido: 1,5 - 2,5 % en peso
Sulfato de Pr:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 2,5 % en peso
La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso

*Fosfatos de metal:*

Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
Ca(HPO <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 1-99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso

*Otros tipos de prolongador:*

CaCO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O:	Intervalo: 3 - 99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
Caolín:	Intervalo: 3- 99 % en peso	Preferido: 45 - 75 % en peso
Carbonato de Sr:	Intervalo: 6 - 35 %	Preferido: 16,1 -18,8 % en peso

## ES 2 721 655 T3

Carbonato de Pr: Intervalo: 6 - 35 % Preferido: 16,1 -18,8 % en peso

\*\*\*Intervalos dados como: "Intervalo: x - x % en peso" se entiende que se lee como: "Intervalo: entre aproximadamente x a aproximadamente x % en peso".

En los materiales adicionales, se prefieren los siguientes intervalos de % en peso:

Tabla 1C\*\*\*

Otros materiales

La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> :	Intervalo: 1 - 99 %	Preferido: 45 - 75 % en peso
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Intervalo: 1 - 99 %	Preferido: 45 - 75 % en peso
L-arginina:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
D,L-arginina:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
D-metionina:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
L-metionina:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
D,L-metionina:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
Glicina:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
L-cisteína:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
Cisteína:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
Prolina:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
Ácido etilendiaminotetraacético (libre):	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
Ácido etilendiaminotetraacético (sal de disodio):	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
Sulfóxido de D,L-metionina:	Intervalo: 0,1 - 5 % en peso	Preferido: 0,5 - 1,5 % en peso
Yoduro de metilsulfonio de L-metionina:		
Gelatina animal:	Intervalo: 0,03 - 5 % en peso	Preferido: 0,1 - 1,2 % en peso
Prolina de gelatina de peces:	Intervalo: 0,03 - 5 % en peso	Preferido: 0,1 - 1,2 % en peso
Ciclodextrinas alfa o beta:	Intervalo: 0,03 - 5 % en peso	Preferido: 0,1 - 1,2 % en peso
Ciclodextrinas sulfonadas:	Intervalo: 0,03 - 5 % en peso	Preferido: 0,1 - 1,2 % en peso
Ácido triflico:	Intervalo: 0,1 - 0,5 % en peso	Preferido: 0,1 - 1,2 % en peso
Triflato de Pr:	Intervalo: 0,4 - 5 % en peso	Preferido: 0,7 - 3 % en peso
Triflato de Ce:	Intervalo: 0,4 - 5 % en peso	Preferido: 0,7 - 3 % en peso
Reilex (tal como es):	Intervalo: 0,1 - 15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso
Whatman CM23 (tal como es):	Intervalo: 0,1 - 15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso
Whatman CM23 intercambiado previamente con triflato de praseodimio:	Intervalo: 0,1 - 15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso
Whatman CM23 intercambiado previamente con metionina:	Intervalo: 0,1 - 15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso
Whatman DE23 (tal como es):	Intervalo: 0,1 - 15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso
Whatman P11 (tal como es):	Intervalo: 0,1 - 15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso
Whatman CM23 intercambiado previamente con sal de praseodimio, tal como una sal de nitrato:	Intervalo: 0,1 - 15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso
Whatman CM23 intercambiado previamente con sal de cerio, tal como una sal de nitrato:	Intervalo: 0,1-15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso
Whatman CM23 intercambiado previamente con ácido sulfúrico:	Intervalo: 0,1 - 15 % en peso	Preferido: 0,5 - 5 % en peso

Acetato de Sm: Intervalo: 0,1 - 5 % en peso Preferido: 0,5 - 2,5 % en peso

\*\*\*Intervalos dados como: "Intervalo: x - x % en peso" se entiende que se lee como: "Intervalo: entre aproximadamente x a aproximadamente x % en peso".

En la presente invención, se puede usar cualquier método convencional para la fabricación de una pintura o un recubrimiento. Los ejemplos incluyen el uso de prensas taladradoras alimentadas mediante aire comprimido o electricidad, molinos de arena que usan medios de trituración adecuados y similares. El siguiente es un ejemplo de cómo se puede producir un imprimador que contenga cualquier individuo o combinación de los inhibidores anteriores: se puede preparar la base de molienda para una formulación de imprimador reducible con agua a base de poliamida/epoxi (y, de hecho, se preparó para todos los Ejemplos descritos en el presente documento) mediante la dispersión de uno o más aglutinantes, uno o más pigmentos, disolvente, si es necesario, y un agente de curado. La base para una composición de recubrimiento superior de autoimprimación o una composición de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado también se puede preparar de la misma manera (y, de hecho, se preparó de esta manera para todos los Ejemplos descritos en el presente documento). En este proceso, la base se dispersa en un recipiente de tamaño adecuado a 650 rpm usando una pala de dispersión, tal como una pala de dispersión convencional, y un equipo de dispersión convencional o incluso una prensa taladradora, tal como se conoce en la técnica. A continuación, en agitación a una velocidad adecuada, tal como aproximadamente 600 - 700 rpm, los pigmentos de coloración, los prolongadores que se producen de manera natural, es decir, los minerales, tales como el yeso, y los prolongadores sintéticos, junto con cualquier otro inhibidor de la corrosión, se incorporan en la formulación de recubrimiento. Si se desea un medio de trituración adecuado, este se puede añadir según sea necesario. A continuación, una vez que el material se añade de manera correcta a la formulación, la base se deja dispersar durante un tiempo y una velocidad adecuados, tal como aproximadamente cinco minutos más a 650 rpm. Después de este tiempo, se puede aumentar la velocidad de dispersión según sea necesario, tal como a aproximadamente 1.600 hasta 1.640 rpm, hasta que se obtiene la trituración de pigmento de la base de molienda deseada.

Durante la dispersión a mayor velocidad, la temperatura de la base de molienda se puede controlar y mantener por debajo de las temperaturas recomendadas para los ingredientes y sistemas de resina usados. Si parece que la temperatura de la base de molienda está cerca de superar las temperaturas recomendadas para la estabilidad de los ingredientes o resinas, la velocidad de dispersión se puede reducir de manera adecuada. Si es necesario, el proceso de dispersión se puede detener momentáneamente para permitir un enfriamiento adecuado.

Tal como entenderán aquellos expertos en la materia con referencia a la presente divulgación, se pueden usar de manera adicional o como alternativa otras etapas, tales como el uso de sistemas de enfriamiento para minimizar las temperaturas de dispersión más altas. Asimismo, tal como entenderán aquellos expertos en la materia con referencia a la presente divulgación, el disolvente empleado en la preparación del sistema de recubrimiento se escoge de tal manera que facilite la preparación de la mezcla de recubrimiento, a fin de proporcionar las propiedades de aplicación adecuadas y proporcionar una pintura medioambientalmente aceptable.

A continuación, una vez que se obtiene el tamaño de partícula de pigmento deseado para la molienda de base, se puede detener el proceso de dispersión y la base se filtra, si se desea, para retirar cualquier material no deseado de la base, tal como los medios de trituración que se han podido usar de manera opcional. A continuación, el resto de los ingredientes de la fórmula se añaden después en una "fase de descarga", tal como se conoce en la técnica, al tiempo que se mezcla la base de pigmento o la base de molienda. Una etapa opcional es permitir que la pintura de base o de acabado se sedimente durante al menos veinticuatro horas antes de su uso, lo que permite que la resina humedezca todos los pigmentos.

La vida útil de la formulación de imprimador reducible con agua a base de poliamida/epoxi, o la composición de recubrimiento superior de autoimprimación o la composición de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado antes de su uso, en general, viene determinada por las especificaciones de tiempo proporcionadas por el proveedor del sistema de resina.

A continuación, la formulación de imprimador reducible con agua a base de poliamida/epoxi, la composición de recubrimiento superior de autoimprimación o la composición de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado se prepara mediante la agitación de las cantidades adecuadas de un catalizador o activador, tal como un catalizador de isocianato, en la base de acabado descrita anteriormente. Los ejemplos de catalizadores de isocianato para las formulaciones de recubrimiento superior de autoimprimación o de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado incluyen una solución de isocianato conocida como Deft 97GY088CAT disponible a través de Deft Inc., que tiene oficinas en Irvine, California. A fin de garantizar el curado y la reticulación adecuados de la película de pintura resultante, la cantidad de catalizador de isocianato añadido a la base de pintura de acabado puede variar en función de los componentes particulares del sistema de recubrimiento, tal como entenderán aquellos expertos en la materia con referencia a la presente divulgación.

A continuación, en la composición de recubrimiento superior de autoimprimación o la composición de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado, una vez que se han mezclado entre sí la base de acabado y el catalizador, el recubrimiento está listo para su aplicación a un sustrato. El sustrato a recubrir puede ser el de un artículo fabricado,

tal como aeronaves, automóviles, camiones y equipos agrícolas, por ejemplo, incluyendo, además, los componentes y las partes de estos artículos.

A continuación, en la formulación de imprimador reducible con agua a base de poliamida/epoxi, una vez que se mezclan bien entre sí las cantidades adecuadas de catalizador de epoxi y base de molienda, la cantidad adecuada de agua se mezcla lentamente después en la mezcla de base de molienda/catalizador de epoxi de imprimador y se pueden realizar ensayos. La pureza y la cantidad de agua añadida dependen de lo que recomiende el proveedor del sistema de recubrimiento en función de la viscosidad de la pulverización y del uso final del recubrimiento. Puesto que la formulación de pintura es un sistema reducible con agua, se debe tener cuidado al añadir el componente acuoso a la mezcla de base de molienda/catalizador de epoxi.

El medio empleado en la preparación del sistema de recubrimiento de la presente invención se escoge típicamente de tal manera que facilite la preparación de la mezcla de recubrimiento y proporcione una adhesión adecuada al sustrato. El medio preferido es el agua, que incluye la preparación de recubrimientos de base de agua. Otros sistemas incluyen recubrimientos de polvo y de base de disolvente.

Tal como se ha señalado anteriormente, una vez que se mezclan entre sí la mezcla de base de molienda/epoxi y la cantidad adecuada de agua, el imprimador está ya listo para su aplicación al sustrato. Los sustratos adecuados incluyen sustratos de metal, tales como aluminio, aleaciones de aluminio, aluminio fundido, magnesio, aleaciones de magnesio, titanio, zinc, zinc galvanizado, acero recubierto con zinc, aleaciones de zinc, aleaciones de zinc-hierro, aleaciones de zinc-aluminio, acero, acero inoxidable, acero decapado, compuestos de hierro, aleaciones de magnesio y similares. Los sustratos preferidos para la práctica de la presente invención son el aluminio y las aleaciones de aluminio. El sustrato a recubrir puede ser el de un artículo fabricado, tal como se han descrito anteriormente, incluyendo, además, los componentes y las partes de estos artículos.

Las mezclas de recubrimiento de la invención se pueden aplicar a las superficies de un sustrato de metal usando cualquier técnica convencional, tal como pulverización, pintura con un cepillo, pintura con rodillos, inmersión y similares, pero con más frecuencia se aplican mediante pulverización. Se pueden usar las técnicas y los equipos de pulverización habituales para la pulverización al aire y la pulverización electrostática y los métodos manuales o automáticos. En la práctica de la presente invención, se prefiere el recubrimiento por pulverización.

Se prefiere que la superficie, tal como una superficie de metal, se prepare para recibir el recubrimiento. Esta preparación incluye el método convencional de limpiar, en primer lugar, la superficie para retirar la grasa y otros contaminantes. Una vez que la superficie está libre de contaminantes de superficie, esta se puede tratar para retirar cualquier recubrimiento de óxido y, en determinados casos, para proporcionar un recubrimiento de conversión al que se pueda unir más fácilmente la mezcla de inhibición de la corrosión. En el caso de que la superficie tenga un recubrimiento de óxido espeso, entonces este recubrimiento se puede retirar mediante cualquier medio convencional, tal como inmersión en una serie de baños químicos secuenciales que contienen ácidos concentrados y álcalis que retiran tal recubrimiento de superficie.

En la mayoría de las realizaciones, el sustrato o sustrato recubierto se prepara antes de la recepción del recubrimiento, es decir, se trata previamente. Esta preparación incluye el método convencional de limpiar, en primer lugar, la superficie para retirar la grasa y otros contaminantes. Una vez que la superficie está libre de contaminantes de superficie, esta se puede tratar para retirar cualquier recubrimiento de óxido mediante medios convencionales, tales como mediante inmersión del sustrato en una serie de baños químicos secuenciales que contienen ácidos concentrados y álcalis que se sabe que retiran tal recubrimiento de superficie. Tal como se ha señalado anteriormente, en algunas realizaciones, el sustrato se trata para proporcionar un recubrimiento de conversión al que se puede unir más fácilmente el recubrimiento. Tal recubrimiento de conversión se puede preparar mediante cualquier medio conocido en la técnica, tal como mediante inmersión en ácido crómico concentrado. Cuando se usa un sustrato de aluminio, por ejemplo, este proceso produce una mezcla controlada de óxidos de aluminio sobre la superficie de un sustrato de aluminio o aleación de aluminio. Como alternativa, la superficie se puede tratar con un ácido bórico/ácido sulfúrico o cualquier otro proceso de anodización. Este proceso produce una mezcla controlada de óxidos de aluminio en la superficie de un sustrato de aluminio o aleación de aluminio. Opcionalmente, después de haberse tratado la superficie para proporcionar un recubrimiento de conversión, la superficie se puede sellar mediante inmersión del sustrato en una solución diluida de ácido crómico. La superficie, ya sea sellada o no sellada, se puede recubrir después con los recubrimientos descritos en el presente documento.

En una realización, el recubrimiento se aplica a un sustrato anodizado de aluminio para crear un sistema anodizado de aluminio con y sin sellado en una solución que contiene cromo. En una realización, el recubrimiento se aplica a un sustrato anodizado de aluminio para crear un sistema anodizado de aluminio con y sin sellado en una solución de tierras raras. En una realización, el recubrimiento se aplica a un sustrato de acero con y sin sellado en la solución adecuada.

Los recubrimientos descritos en el presente documento se pueden aplicar a un sustrato usando cualquier técnica convencional, tal como pulverización, "pintura" (por ejemplo, con un cepillo, rodillo y similares), inmersión y así sucesivamente. Con respecto a la aplicación mediante pulverización, se pueden usar las técnicas y los equipos de

pulverización convencionales (automáticos o manuales) usados para la pulverización al aire y la pulverización electrostática. En otras realizaciones, el recubrimiento es un sistema de recubrimiento electrolítico (recubrimiento electroforético), un recubrimiento electrostático (polvo) y similares. A continuación, se describen diversos tipos de métodos de curado.

5 Los recubrimientos descritos en el presente documento pueden ser de cualquier espesor adecuado, dependiendo de los requisitos de aplicación. En una realización, el recubrimiento es de entre 25-75 µm (3 mil) de espesor. En otra realización, el recubrimiento es de entre 20-30 µm (de 0,8 a 1,2 mil) de espesor.

Típicamente, después de la aplicación del recubrimiento, el recubrimiento se cura usando cualquier método adecuado.

10 Los métodos de curado típicos incluyen métodos de secado al aire y/o calentamiento y/o curado por UV. Otros métodos incluyen, pero sin limitación, sistemas de curado por microondas, sistemas de curado por ultrasonidos y similares. El método de curado dependerá del tipo de mezcla de recubrimiento empleado, la superficie a la que se aplique y así sucesivamente.

15 Una vez que se aplica y se cura el recubrimiento, este puede recibir recubrimientos superiores posteriores o se puede curar como un recubrimiento independiente. Si el recubrimiento debe recibir un recubrimiento superior posterior o varios recubrimientos posteriores, entonces el recubrimiento posterior debe aplicarse de tal manera que sea compatible con la capa de recubrimiento ya presente, típicamente de acuerdo con las especificaciones de los fabricantes de la resina y/o el recubrimiento superior. Si el recubrimiento no recibe ningún recubrimiento superior posterior, entonces este se puede dejar curar.

#### Realizaciones adicionales

25 En una realización, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento superior de autoimprimación o una composición de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado. Estas composiciones de recubrimiento se pueden usar sobre metales, tales como aluminio, aleaciones de aluminio, aluminio fundido, magnesio, aleaciones de magnesio, titanio, zinc, acero recubierto con zinc, aleaciones de zinc, aleaciones de zinc-hierro, aleaciones de zinc-aluminio, acero galvanizado y desnudo, acero inoxidable, acero decapado, compuestos de hierro, aleaciones de magnesio, sustratos que tienen tratamientos previos de metal, tales como recubrimientos de conversión a base de cromo, recubrimientos anodizados, recubrimientos de conversión a base de cobalto, recubrimientos de conversión a base de fosfato, recubrimientos de conversión a base de sílice, recubrimientos de conversión a base de tierras raras, y tratamientos previos de metal inoxidable, por ejemplo, y polímeros, compuestos de polímero/metal, materiales compuestos, sustratos recubiertos y similares. En una realización preferida, pero no requerida, la composición de recubrimiento superior de autoimprimación o la composición de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado se aplica sobre un recubrimiento de conversión que tiene menos de tres días. Se ha hallado que la aplicación de la composición de recubrimiento superior de autoimprimación o la composición de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado sobre un recubrimiento de conversión mantiene la buena adhesión del recubrimiento al sustrato. También se ha hallado que los recubrimientos de conversión que son demasiado espesos para una aplicación dada pueden dar como resultado un fallo cohesivo en la capa de recubrimiento de conversión. Tal como entenderán aquellos expertos en la materia con referencia a la presente divulgación, el rendimiento y el espesor adecuados del recubrimiento de conversión, en una composición de recubrimiento particular, resultarán evidentes y los recubrimientos preferidos cumplen con la MIL-C-5541.

45 En otra realización, se proporciona un proceso para la preparación y el uso de la composición de recubrimiento superior de autoimprimación o la composición de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado. De acuerdo con esta realización, se pueden usar métodos convencionales para la fabricación de una pintura. Tal como entenderán aquellos expertos en la materia con referencia a la presente divulgación, los ejemplos de tales métodos incluyen, pero sin limitación, el uso de prensas taladradoras alimentadas mediante aire comprimido o electricidad, molinos de arena que usan medios de trituración adecuados y similares.

50 La invención se describirá, además, mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitantes, que se proporcionan para ilustrar, además, diversas realizaciones de la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que se pueden realizar muchas variaciones y modificaciones, mientras se mantengan dentro del alcance de la presente invención.

55 Los Ejemplos 1-10 son ejemplos de referencia.

#### Ejemplo 1

##### Formulaciones de base de molienda ejemplares

60 Se han sometido a ensayo pigmentos del Grupo IIA para determinar la resistencia a la corrosión, incluyendo sulfatos (por ejemplo, sulfato de calcio anhidro, sulfato de calcio hidratado, sulfato de estroncio, sulfato de bario), fosfatos de metales (por ejemplo, fosfato de calcio hidratado, fosfato de calcio anhidro y fosfato de calcio de mono- y di-hidrógeno, etc.), solos y en combinación con otros componentes. A continuación se muestran dos ejemplos de la composición, las concentraciones, las relaciones de materiales, los materiales del distribuidor o el proveedor del distribuidor de una

65

## ES 2 721 655 T3

formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene estos tipos de compuestos. También se sometieron a ensayo otras formulaciones:

### Componente:

5

Mezcla de resina de poliamida	417 g
Agente dispersante	6 g
Disolvente de 2-butanol	87 g
Pigmento de carga/prolongador	490 g
Total de base de molienda:	1.000 g

### Componente:

Mezcla de resina de poliamida	320 g
Aditivo	5 g
Disolvente de 2-butanol	67 g
TiO <sub>2</sub> (R-960)	134 g
Co-inhibidor/es	100 g
Pigmento de carga/prolongador	374 g
Total de base de molienda:	1.000 g

10 La concentración de los inhibidores de la corrosión usados como particulares varía del 0,1 % en peso al 90 % en peso.

### Información adicional y procedimientos usados

15 El % en peso de inhibidor se basa en un imprimador completamente catalizado y reducido con agua y la viscosidad de la pulverización es igual a aproximadamente 22 segundos en una copa EZ Zahn 2.

20 La base de molienda del imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi se mezcló bien después con cantidades adecuadas de la mezcla de catalizador de epoxi, tal como se ha descrito anteriormente y ha recomendado el proveedor de la resina. Un ejemplo de un activador/catalizador de epoxi consistiría en un disolvente, un aditivo y una mezcla de resina, tal como una solución de epoxi/nitroetano de Deft, con el código de fabricante número 44WO16CAT.

25 Una vez que se mezclaron bien entre sí las cantidades adecuadas de catalizador de epoxi y base de molienda, la cantidad adecuada de agua se mezcló lentamente después en la mezcla de base de molienda/catalizador de epoxi de imprimador. La pureza y la cantidad de agua añadida dependen de lo que recomiende el proveedor del sistema de recubrimiento en función de lo descrito anteriormente. Los procedimientos para el mezclado del imprimador, la vida útil de la base de molienda del imprimador, la vida de pulverización del imprimador catalizado y reducido con agua y similares son de acuerdo con las especificaciones del proveedor del material de resina.

30 Los ejemplos de tales formulaciones de imprimador que se han preparado y evaluado se proporcionan en la Tabla 3 a continuación.

### Ejemplo 2

### Formulación de base de molienda de imprimador

35 Los óxidos, ya sean anhídros o hidratados, y los hidróxidos de elementos de tierras raras se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Los óxidos de tierras raras, ya sean anhídros o hidratados, y los hidróxidos, tales como óxido de cerio (IV), dihidrato de óxido de cerio (IV), óxido de praseodimio (III) y similares, se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene sales de tierras raras es el siguiente:

40

Mezcla de resina de poliamida	341 g
Aditivo	5 g
Disolvente de 2-butanol	71 g
TiO <sub>2</sub> (R-960)	143 g
Óxido/s de tierras raras	40 g
Pigmento de carga/prolongador	400 g
Total de base de molienda:	1.000 g

La concentración de los inhibidores de la corrosión usados como particulares varía de aproximadamente el 0,4 % en peso ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$  panel Al51) a aproximadamente el 12 % en peso ( $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

5

## Ejemplo 3

Los óxidos mixtos, ya sean anhidros o hidratados, y los hidróxidos de óxidos mixtos de elementos de tierras raras se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Los óxidos mixtos de tierras raras, ya sean anhidros o hidratados, y los hidróxidos, tales como óxido de terbio (III/IV), óxido de praseodimio (III/IV) y similares, se han incorporado, de manera individual y en combinación, en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene sales de tierras raras es el siguiente:

15

Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	328 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	68 g
TiO <sub>2</sub>	137 g
Óxido/s mixto/s de tierras raras (Anhid./Hidrat./Hidróxido)	77 g
Pigmento de carga/prolongador	385 g
Total de base de molienda:	1.000 g

La concentración de los inhibidores de la corrosión usados como particulares varía de aproximadamente el 1 % en peso ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , panel A22) a aproximadamente el 22,2 % en peso ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  panel 227). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

20

## Ejemplo 4

Los compuestos alifáticos, aromáticos, cíclicos y/o que contienen azufre a base de aminas se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Los compuestos alifáticos, aromáticos, cíclicos y/o que contienen azufre a base de aminas, por ejemplo, los aminoácidos, tales como L-arginina, D,L-arginina, D-metionina, L-metionina, D,L-metionina, glicina, prolina, L-cisteína, etc., y otros compuestos a base de aminas, tales como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), sales de di-sodio de EDTA y similares, se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene estos tipos de compuestos es el siguiente:

30

Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	351 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	73 g
TiO <sub>2</sub>	146 g
Compuesto/s alifático/s, aromático/s, cíclico/s y/o que contiene/n azufre a base de aminas	14 g
Pigmento de carga/prolongador	411 g
Total de base de molienda:	1.000 g

La concentración de los aminoácidos usados varía de aproximadamente el 0,5 % en peso (D,L-metionina panel 0214) a aproximadamente el 1,5 % en peso (D,L-metionina panel 232). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

35

## Ejemplo 5

40

Los derivados de los compuestos alifáticos, aromáticos, cíclicos y/o que contienen azufre a base de aminas se han evaluado y verificado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Los derivados de los compuestos alifáticos, aromáticos, cíclicos y/o que contienen azufre a base de aminas, tales como sulfóxido de D,L-metionina, yoduro de metilsulfonio de L-metionina y similares, se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de esta composición, las concentraciones, las relaciones de materiales, los materiales del distribuidor o el proveedor del distribuidor de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene estos tipos de compuestos es el siguiente:

45

Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	351 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	73 g
TiO <sub>2</sub>	146 g
Derivado/s de compuesto/s alifático/s, aromático/s, cíclico/s y/o que contiene/n azufre y/o yoduro a base de aminas	14 g
Pigmento de carga/prolongador	411 g
Total de base de molienda:	1.000 g

5 La concentración de los inhibidores de la corrosión usados como particulares varía de aproximadamente el 0,5 % en peso (sulfóxido de D,L-metionina panel 0179) a aproximadamente el 1,1 % en peso (sulfóxido de D,L-metionina panel 234). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

## 10 Ejemplo 6

15 La gelatina y los derivados de gelatina se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. La gelatina y los derivados de gelatina, tales como, pero sin limitación, las gelatinas animales y los derivados, las gelatinas de peces y los derivados y similares, se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de una composición, las concentraciones, las relaciones de materiales, los materiales del distribuidor o el proveedor del distribuidor de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene estos tipos de compuestos es el siguiente:

Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	351 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	73 g
TiO <sub>2</sub>	146 g
Gelatina/s y/o derivado/s de gelatina	14 g
Pigmento de carga/prolongador	411 g
Total de base de molienda:	1.000 g

20 La concentración de los inhibidores de la corrosión usados como particulares varía de aproximadamente el 0,03 % en peso (gelatina animal + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> panel A66E) a aproximadamente el 1 % en peso (gelatina animal + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> panel A28). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

## Ejemplo 7

30 Las dextrinas quiralmemente activas se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Las dextrinas quiralmemente activas, tales como alfa ciclodextrina, beta ciclodextrina, ciclodextrinas sulfonadas y similares, se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene estos tipos de compuestos es el siguiente:

35 Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	351 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	73 g
TiO <sub>2</sub>	146 g
Dextrina/s quiralmemente activa/s	14 g
Pigmento de carga/prolongador	411 g
Total de base de molienda:	1.000 g

La concentración de los inhibidores de la corrosión usados estaba principalmente en aproximadamente el 1,5 % en peso (ciclodextrina + Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> panel C41). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron



tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

Ejemplo 8

5 Las resinas de intercambio iónico de base orgánica se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Las resinas de intercambio iónico de base orgánica; tales como resinas catiónicas de base orgánica, por ejemplo, intercambiador P11 de cationes de fosfato de celulosa en estado fibroso Whatman, intercambiador CM23 de cationes de carboximetil celulosa en estado fibroso Whatman y similares, y resinas de intercambio aniónico, por ejemplo, intercambiador DE23 de aniones de dietilaminoetil celulosa en estado fibroso Whatman y polímero Reilex 402 y  
10 similares, se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene sales de tierras raras es el siguiente:

Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	351 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	73 g
TiO <sub>2</sub> (R-960)	146 g
Resina/s de intercambio iónico de base orgánica	14 g
Pigmento de carga/prolongador	411 g
Total de base de molienda:	1.000 g

15 La concentración de los inhibidores de la corrosión usados como particulares varía de aproximadamente el 0,5 % en peso (CM23 + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> panel 1216) a aproximadamente el 1 % en peso (DE 23, panel 110). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

20 Ejemplo 9

25 Las resinas de intercambio iónico intercambiadas previamente de base orgánica se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Las resinas de intercambio iónico catiónicas y/o aniónicas de base orgánica que se han intercambiado previamente con cationes de tierras raras y/o aminoácidos; por ejemplo, el intercambiador P11 de cationes de fosfato de celulosa en estado fibroso Whatman intercambiado previamente con una solución que contiene sales, óxidos y óxidos mixtos y/o compuestos o tierras raras, el intercambiador P11 de cationes de fosfato de celulosa en estado fibroso Whatman intercambiado previamente con una solución que contiene compuestos alifáticos, aromáticos, cíclicos y/o que contienen azufre o yoduro a base de aminas y/o derivados de cualquiera de los anteriores, etc., se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de  
30 una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene estos tipos de compuestos es el siguiente:

Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	351 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	73 g
TiO <sub>2</sub>	146 g
Resina/s de intercambio iónico de base orgánica intercambiada/s previamente	14 g
Pigmento de carga/prolongador	411 g
Total de base de molienda:	1.000 g

35 La concentración de los inhibidores de la corrosión usados varía de aproximadamente el 0,5 % en peso (P11 + Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, panel 1162) a aproximadamente el 2,5 % en peso (P11 + D,L-metionina panel 15). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

40 Ejemplo 10

45 Los sulfatos de metal se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Los sulfatos de metal, tales como sulfato de praseodimio u otros sulfatos de tierras raras, sulfato de magnesio, sulfato de calcio, sulfato de estroncio y similares, se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de la composición, las concentraciones, las relaciones de materiales, los materiales del distribuidor o el proveedor del distribuidor de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene estos tipos de compuestos es el siguiente:

Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	351 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	73 g
TiO <sub>2</sub>	146 g
Sulfato/s de metal	14 g
Pigmento de carga/prolongador	411 g
Total de base de molienda:	1.000 g

5 La concentración de los inhibidores de la corrosión usados como particulares varía de aproximadamente el 1,4 % en peso (Pr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> panel A220) a aproximadamente el 18,5 % en peso (SrSO<sub>4</sub>, panel 267). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

## Ejemplo 11

10 Las combinaciones de todos de los anteriores se han evaluado como alternativas no tóxicas a los cromatos. Las combinaciones de todos de los anteriores, tales como L-arginina + óxido de praseodimio(III/IV) + dihidrato de sulfato de calcio, sulfato de praseodimio + sulfato de calcio + arginina, óxido de praseodimio(III/IV) + sulfato de calcio + metionina, óxido de praseodimio(III) + resina P11 de intercambio catiónico intercambiada previamente de praseodimio + óxido de praseodimio(III/IV), etc., se han incorporado en las formulaciones de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi. Un ejemplo de una formulación de base de molienda de imprimador reducible con agua de poliamida/epoxi que contiene sales de tierras raras es el siguiente:

Formulación de base de molienda de imprimador

Mezcla de resina de poliamida	336 g
Agente dispersante	5 g
Disolvente de 2-butanol	71 g
TiO <sub>2</sub>	140 g
Resina de intercambio iónico de base orgánica intercambiada previamente	14 g
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	40 g
Pigmento de carga/prolongador	394 g
Total de base de molienda:	1.000 g

20 La concentración de los inhibidores de la corrosión usados como combinaciones varía de aproximadamente el 0,1 % en peso (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+ EDTA libre, panel D36) a aproximadamente el 30,6 % en peso (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+ Na<sub>2</sub>EDTA + Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> + CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O panel A38). Los procedimientos adicionales usados en este Ejemplo fueron tal como se han descrito en el Ejemplo 1 en "Información adicional y procedimientos usados". Véase la Tabla 3 en el Ejemplo 12 para los resultados de ensayo.

25 Ejemplo 12

Resultados de ensayo sobre recubrimientos ejemplares

30 Muchas de las formulaciones indicadas en los ejemplos anteriores se sometieron a ensayo sobre diversos sustratos para determinar la resistencia a la corrosión. La escala de calificación de la corrosión usada se muestra en la Tabla 2. Los ejemplos de las formulaciones de imprimador que se prepararon y evaluaron se proporcionan en la Tabla 3.

Materiales de partida

35 El imprimador de SrCr de Deft (44GN072) se obtuvo a partir de Deft Inc., que tiene oficinas en Irvine, California. Tal como se ha señalado anteriormente, los materiales de Raven, así como los materiales de Ultra II, se obtuvieron a partir de la Columbian Chemicals Company, que tiene oficinas en Marietta, Georgia. Los materiales de LHD, U47 y PLD se obtuvieron a partir de Sun Chemical, que tiene oficinas en Cincinnati, Ohio. El Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> se obtuvo a partir de Alfa Aesar Co., que tiene oficinas en Ward Hill, Massachusetts. El carbono conductor, el carbono no conductor y el carbono activado se obtuvieron a partir de Alpha Aesar, que tiene oficinas en Ward Hill, Massachusetts. El CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O se obtuvo a partir de US Gypsum de Chicago, IL. El SrSO<sub>4</sub> se obtuvo a partir de Excalibar de Huston, TX.

Procedimiento de ensayo

45 El recubrimiento se pulverizó sobre diferentes sustratos de metal y se dejó secar (curar) de manera natural con el paso del tiempo. Típicamente, esto tardó aproximadamente una semana. Los bordes y las partes posteriores de las

muestras se grabaron y las superficies frontales se marcaron con un patrón "X" de acuerdo con el procedimiento ASTM B117. Los ensayos se realizaron de acuerdo con el procedimiento ASTM B117 durante ya sean 500 o 3.000 horas y los resultados se evaluaron de acuerdo con la escala de calificación de la corrosión de Keller mostrada en la Tabla 2.

5 Sumario de panel de imprimador

Tabla 2. Códigos/calificaciones de la corrosión empleados en la Tabla 3

Código	Descripción de las calificaciones de la línea de marcado
1.	Línea de marcado que comienza a oscurecerse o línea con brillo
2.	Líneas de marcado > 50 % oscurecidas
3.	Línea de marcado oscura
4.	Varios sitios localizados de sal blanca en líneas de marcado
5.	Muchos sitios localizados de sal blanca en líneas de marcado
6.	Líneas de marcado de relleno de sal blanca
7.	Sitios de corrosión oscuros en líneas de marcado
8.	Pocas ampollas debajo del imprimador a lo largo de la línea de marcado (<12)
9.	Muchas ampollas debajo del imprimador a lo largo de la línea de marcado
10.	Ligero levantamiento a lo largo de las líneas de marcado.
11.	Recubrimiento que se enrolla a lo largo del trazado.
12.	Sitios/fisuras determinados de corrosión sobre la superficie del recubrimiento orgánico (de 1/16 a 1/8 de diámetro, de aproximadamente 0,16 cm (0,06 pulgadas) a aproximadamente 0,32 cm (0,13 pulgadas)
13.	Una o más ampollas sobre la superficie alejándose del marcado
14.	Muchas ampollas debajo del imprimador alejándose del marcado
15.	Comienzo de formación de ampollas sobre la superficie

Actividad de la línea de marcado (fuga de corrosión más allá del marcado)

A.	Sin fuga
B.	0 a 1/64 pulgadas, de aproximadamente 0 cm (pulgadas) a aproximadamente 0,04 cm (0,02 pulgadas)
C.	1/64 a 1/32 pulgadas, de aproximadamente 0,04 cm (0,02 pulgadas) a aproximadamente 0,08 cm (0,03 pulgadas)
D.	1/32 a 1/16 pulgadas, de aproximadamente 0,08 cm (0,03 pulgadas) a aproximadamente 0,16 cm (0,06 pulgadas)
E.	1/16 a 1/8 pulgadas, de aproximadamente 0,16 cm (0,06 pulgadas) a aproximadamente 0,32 cm (0,13 pulgadas)
F.	3/16 a 1/4 pulgadas, de aproximadamente 0,2 cm (0,48 pulgadas) a aproximadamente 0,5 cm (0,25 pulgadas)
G.	1/4 a 3/8 pulgadas, de aproximadamente 0,6 cm (0,25 pulgadas) a aproximadamente 0,95 cm (0,38 pulgadas)

Tabla 3: Paneles preparados y evaluados

Número de panel	Inhibidor de la corrosión	Porcentaje en peso* de conc. de inhibidor	Prolongador/potenciador de transporte	Calificación de niebla salina en 2.000 h	
10	SrCrO <sub>4</sub>	-	-	1	A
D1	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,15	Caolín	3,6	A
D12	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	Caolín	3,6	A
D3	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,6	A
D40	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,4	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,6	A
D13	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,6	A
D42	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,4	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5	A
D140	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5	A
D49	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6	A
D73	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,75/0,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6	A

ES 2 721 655 T3

(continuación)

Número de panel	Inhibidor de la corrosión	Porcentaje en peso* de conc. de inhibidor	Prolongador/potenciador de transporte	Calificación de niebla salina en 2.000 h
D44	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5	Deft (Mistron 600)	3,6 A
D14	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8/8	Caolín	3,6 A
Gen I	CeO <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	32	Mistron 600	3,6 A
D11	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /CeP O <sub>4</sub>	0,3 / 0,3	Caolín	3,6 A
D15	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1/1/1	Caolín	3,5 A
D16	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5 A
D17	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4 / 0,4 / 0,4	Nicron 604	3,6 A
D18	-	0,0	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5 A
D19	-	0,0	Nicron 604	3,6 A
C1	Na <sub>2</sub> EDTA	0,9	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5 A
D50	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +ácido	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
D51	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +base	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
D53	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +base	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
D54	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +ácido +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
D55	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +base +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
D56	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +base +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A1	PrCl <sub>3</sub>	3	Caolín	3,6 A
A2	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	Caolín	3,6 A
A5	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	Caolín	3,6 A
A4	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8	Caolín	3,6 A
A11	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /BaB <sub>2</sub>	3/3	Caolín	3,6 A
A3	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,5 A
A8	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,5 A
A9	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,5 A
A12	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5 A
A26	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5/1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A33	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	2/3,1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A46	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,7/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A19	PrCO <sub>3</sub>	1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5 A
A21	PrCO <sub>3</sub>	3	Nicron 604	3,6 A
A63	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +ácido	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5 A
A64	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +base	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A65	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> +base	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A28	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / gelatina	3,1/1 /1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A66E	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / gelatina	1,5/1,5 /0,03	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,4 A
A31	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / gelatina	1/0,7 /0,2	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
D28	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /gelatina	3/0,2	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
A38	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> E DTA / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1/16 /3,1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C13	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> E DTA / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,5/16/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C14	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> E DTA / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / AlPO <sub>4</sub>	0,5/16 /1/3	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
A37	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1/3,1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
A47	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,4/0,7	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C18	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> E DTA / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,5/16 /1	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,4 A

ES 2 721 655 T3

(continuación)

Número de panel	Inhibidor de la corrosión	Porcentaje en peso* de conc. de inhibidor	Prolongador/potenciador de transporte	Calificación de niebla salina en 2.000 h
C19	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> E DTA /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / AlPO <sub>4</sub>	0,5/16 /1/3	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,4 A
A48	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,4/0,7	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,4 A
NH1	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	Caolín	3,6 A
NH2	Sm(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3	Caolín	3,6 A
K1	K-White (comercial)	1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
K2	K-White (comercial)	3	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C1	Na <sub>2</sub> EDTA	0,9	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
C2	Na <sub>2</sub> EDTA	1,8	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
D26	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> E DTA	0,25/0,25	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
D1:5	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> E	4,7/4,7	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
C3	EDTA libre	Saturado	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
D36	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /EDTA libre	0,06/0,06	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
D32	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /EDTA libre	1,4/0,6	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
D38	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> E DTA /gelatina	0,7/2 /0,2	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
C5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> /Na <sub>2</sub> EDT	3,1/16	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C5	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> /Na <sub>2</sub> EDT	1,5/16	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
A51	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,5	Imprimador de Deft (Mistron 600)	2,4 A
A68	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,2	Imprimador de Deft (Mistron 600)	2,5 A
A54	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
A59	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
A67	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,2	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
D71	Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,5/2,2	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
NH10	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
NH11	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	Imprimador de Deft (Mistron 600)	3,6 A
A10	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,5 A
A40	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,5 A
A22	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A23	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
A41	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
A25	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3	Nicron 604	3,6 A
A50	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	Imprimador de Deft (Mistron 600)	3,6 A
8-X6	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	Imprimador de Deft (Mistron 600)	3,6 A
A70	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5	Imprimador de Deft (Mistron 600)	2,4 A
8-X7	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
A-69	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,4 A
C4	D,L-metionina	0,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
C31	D,L-metionina	0,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C9	D,L-metionina	0,5	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,6 A
C11	D,L-metionina / Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5/2	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
C16	D,L-metionina / Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5/ 1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A

ES 2 721 655 T3

(continuación)

Número de panel	Inhibidor de la corrosión	Porcentaje en peso* de conc. de inhibidor	Prolongador/potenciador de transporte	Calificación de niebla salina en 2.000 h
C17	D,L-metionina / Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5/ 3	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
D60	D,L-metionina / Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5/ 3	Imprimador de Deft (Mistron 600)	3,6 A
C10	D,L-metionina / Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5/2	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,6 A
C21	D,L-metionina / Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5/ 1,5	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,6 A
C22	D,L-metionina / Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5/ 3	CaSO <sub>4</sub> (anhid.)	3,6 A
C6	D,L-metionina / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3,1/3,1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C15	D,L-metionina / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,5 /1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
C8	D,L-metionina / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,5 / 3,1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,4 A
C35	D,L-metionina / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5/ 1,5/1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C37	L-arginina/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,5/1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
D57	L-arginina/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
D58	L-arginina/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2/1	Imprimador de Deft (Mistron 600)	3,6 A
C40	L-arginina/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5/1,5 /1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
C38	Ciclodextrina/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,5/1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
C41	Ciclodextrina/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5 / 1,5 /1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
C39	Ciclodextrina/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / EDTA	1,5/1,5 /1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
C42	Ciclodextrina/Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / EDTA	1,5/1,5/1,5/1,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
0179	Sulfóxido de D,L-metionina	0,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
0160	Yoduro de metilsulfonio de L-metionina	0,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
1162	P11 + Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
1163	CM23 + Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
C70	Reilex	1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
C72	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / Reilex	1,5/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
I2	Metionina / Reilex	1,5/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
I3	P11	1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,3 A
I4	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> /P11	1,5/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,4 A
I5	Metionina / P11	1,5/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,6 A
16	CM23	1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
I7	PrFMS / CM23	1,5/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,3 A
I8	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> CM23	1,5/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
I9	Metionina / CM23	1,5/1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,3 A
I10	DE23	1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
A136	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	10,5 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A137	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> <sup>m</sup>	1,5	10,5 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A138	PrO <sub>2</sub>	1,5	10,5 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A139	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	10,5 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
D140	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	10,5 % de CaSO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O	3,5 A
A141	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	12,4 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A142	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> <sup>m</sup>	1,5	12,4 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A143	PrO <sub>2</sub>	1,5	12,4 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A144	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	12,4 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A

ES 2 721 655 T3

(continuación)

Número de panel	Inhibidor de la corrosión	Porcentaje en peso* de conc. de inhibidor	Prolongador/potenciador de transporte	Calificación de niebla salina en 2.000 h
D145	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,05	12,4 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	3,5 A
A146	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	15,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A147	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> <sup>m</sup>	1,5	15,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A148	PrO <sub>2</sub>	1,5	15,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A149	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	15,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A150	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	10,1 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A151	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	10,1 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A152	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	14,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A153	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	13,4 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A220	Pr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,4	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
T221	Tb <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1,4	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
223	Pr(OH) <sub>3</sub>	1,4	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,4 A
224	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,95	14,8 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
225	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5,6	14,2 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
226	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
227	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	22,4	0 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,5 A
228	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / PrSO <sub>4</sub> /D,L-metionina	1,4/1,4/0,8 /0,25	14 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
229	PrO <sub>2</sub> / glicina	0,4/1,1	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
230	D-metionina	1,1	15,2 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
231	D,L-metionina	0,5	15,4 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
232	D,L-metionina	1,5	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
233	L-cisteína	1,1	15,2 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
234	Sulfóxido de D,L-metionina	1,1	15,2 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
235	L-arginina	1,1	15,2 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
237	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
238	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
239	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	19,5 % de BaSO <sub>4</sub>	3,5 A
240	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	19,5 % de BaSO <sub>4</sub>	3,5 A
241	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	17,3 % de SrSO <sub>4</sub>	1 A
242	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	17,3 % de SrSO <sub>4</sub>	1 A
243	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	15 % de MgSO <sub>4</sub>	No sometido a ensayo
244	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	15 % de MgSO <sub>4</sub>	No sometido a ensayo
D80	Prolongador básico	45	Deft (Mistron 600)	3,5 A
D84	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	45	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,4 A
1	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	100	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,4 A
54	SrSO <sub>4</sub>	100	SrSO <sub>4</sub>	1 A
RA 420A	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	77	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,5 A
RA 420E	SrSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	85	SrSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,5 A
A81	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,5	Deft (Mistron 600)	3,4 A
A82	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	Deft (Mistron 600)	3,4 A
A83	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,7	Deft (Mistron 600)	3,4 A
A85	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,5	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
A86	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,4 A
A87	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A

(continuación)

Número de panel	Inhibidor de la corrosión	Porcentaje en peso* de conc. de inhibidor	Prolongador/potenciador de transporte	Calificación de niebla salina en 2.000 h
C88	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> / D,L-metionina / L-arginina	1,5 / 0,5/ 0,5	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
C89	D,L-metionina/ L-arginina	0,5 / 0,5	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
D90	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,5	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
C91	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / L-arginina	0,5/ 0,5	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
A92	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,51/1	10,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,4 A
A93	Pr(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	12,3 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
A94	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,5	12,3 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A95	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3	12,3 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1,4 A
C96	D,L-metionina / L-arginina	0,5/ 0,5	12,3 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
C97	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> / L-arginina	05/ 0,5	12,3 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
A98	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3	12,3 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
199	-	0	15,6 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
A200	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A201	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	14,5 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A202	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	14,1 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A201	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mezclado a mano	1,5	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A204	PrO <sub>2</sub>	1,4	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A205	PrO <sub>2</sub>	2,2	14,7 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
A206	PrO <sub>2</sub> - mezclado a mano	1,5	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A207	PrO <sub>2</sub> +Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A208	PrO <sub>2</sub> +Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	14,7 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A209	PrO <sub>2</sub> +Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mezclado a mano	1,5	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A210	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,4	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A211	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	2,8	14,5 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A212	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3,7	14,1 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
A213	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> -mezclado a mano	1,5	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
0214	D,L-metionina	0,5	15,4 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
0215	D,L-metionina / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,5/ 1,4	14,8 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A
1216	CM23 / Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,5/2,6	14,3 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	2 A
A219	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	1,4	15 % de CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	1 A

\*Porcentaje en peso basado en pintura pulverizable reducida con agua y completamente catalizada, de tal manera que 1.000 g de material de base de molienda se mezclan con 400 g de resina epoxi/catalizadores/activador de Deft y 1.273 g de agua se añaden en tres partes con agitación.

Ejemplo 13

Formulación de base de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado

5 Las formulaciones de base de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado que comprenden uno o más compuestos del Grupo I A o el Grupo II A y/o de itrio y/o de lantánidos, tales como sulfatos de metal, fosfatos de metal, nitratos de metal y/o silicatos de metal y similares; y, opcionalmente, uno o más co-inhibidores, tales como, compuestos de tierras raras, óxidos de metal, boratos, metaboratos, silicatos, fosfatos, fosfonatos, anilina, polianilina y similares, se prepararon. Se muestra una formulación ejemplar, a continuación, en la Tabla 4.

10



Tabla 4. Formulación de base de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado

Componente	Masa (g)
Mezcla de resina de poliéster (aglutinante)	130
Mezcla de resina fluorada (aglutinante)	240
Agente dispersante	6
Disolvente de cetona	77
Disolventes exentos de VOC	5
Pigmentos de color	45
Pigmentos inhibidores de la corrosión	310
Pigmentos de prolongador	74
Total de base:	1.000

De acuerdo con la presente invención, los recubrimientos directos al metal y los recubrimientos directos al metal potenciados se prepararon con las formulaciones de base descritas en el presente documento. Las composiciones de recubrimiento también incluyeron un catalizador de isocianato, es decir, una formulación de dos partes, tal como la solución de isocianato 97GY088CAT, disponible a través de Deft Inc., que tiene oficinas en Irvine, CA. Los recubrimientos directos al metal y los recubrimientos directos al metal potenciados, mostrados en el presente documento a modo de ejemplo, se prepararon mediante la agitación de manera adecuada de cantidades adecuadas de catalizador de isocianato en las formulaciones de base descritas anteriormente. La cantidad de catalizador de isocianato incluida en las composiciones de recubrimiento se añadió de acuerdo con la cantidad recomendada por el proveedor a fin de garantizar un curado y una reticulación adecuados del recubrimiento resultante. El disolvente empleado en la preparación del sistema de recubrimiento de la presente invención se escogió de tal manera que facilitara la preparación de la mezcla de recubrimiento, a fin de proporcionar las propiedades de aplicación adecuadas y proporcionar una pintura medioambientalmente aceptable.

Una vez que la base y el catalizador de isocianato se mezclaron entre sí, los recubrimientos directos al metal y los recubrimientos directos al metal potenciados fueron sustratos. Los ensayos se realizaron sobre diversas formulaciones de muestra, de acuerdo con el procedimiento ASTM B117, durante ya fueran 1.000, 2.000 o 3.000 horas. Los resultados se evaluaron de acuerdo con la escala de calificación de la corrosión de Keller. Los ejemplos de las formulaciones de recubrimiento que se prepararon y evaluaron se proporcionan a continuación.

#### Procedimiento de ensayo

Las composiciones de recubrimiento sometidas a ensayo se pulverizaron sobre diferentes sustratos de metal y se dejaron secar (curar) de manera natural con el paso del tiempo, típicamente durante aproximadamente una semana. Los bordes y las partes posteriores de las muestras se grabaron y las superficies frontales se marcaron con un patrón "X" de acuerdo con el procedimiento ASTM B117. Los resultados se muestran en las Tablas 5-7.

Tabla 5. Inhibidor no de cromo que contiene imprimador más recubrimiento superior.

Número de muestra	*Imprimador de Deft	*Recubrimiento superior de Deft	**Porcentaje en peso de inhibidor de la corrosión en el recubrimiento superior	Calificación de niebla salina en 2.000 h
396	44GY030	99GY001	Ninguno	3,6
397	44GY030	99GY001	9 % de Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3,6
421	44GY030	99W009	Ninguno	3,5
386	44GY030	99W009	9 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6
401	44GY030	99W009	9 % de CeO <sub>2</sub>	3,6
399	44BK016	99GY001	9 % de Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3,4

\*Los números de imprimador de Deft y recubrimiento superior de Deft se refieren a los números de identificación de producto de las formulaciones de imprimador y de recubrimiento superior, disponibles a través de Deft Inc., que tiene oficinas en Irvine, California.

\*\*Porcentaje en peso de pigmento inhibidor basado en el porcentaje en peso total del recubrimiento superior completamente catalizado y pulverizable.

## ES 2 721 655 T3

**Tabla 6. Formulaciones de recubrimiento superior de autoimprimación.**

Número de muestra	*Imprimador de Deft	Porcentaje en peso de prolongador	**Porcentaje en peso de inhibidor en el recubrimiento superior	Calificación de niebla salina en 2.000 h
A-5-A	03W211	44 de CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	8 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5

\*El número de imprimador de Deft se refiere al número de identificación de producto de la formulación de imprimador, disponible a través de Deft Inc., que tiene oficinas en Irvine, California,

\*\*Porcentaje en peso de pigmento inhibidor basado en el porcentaje en peso total del recubrimiento superior completamente catalizado y pulverizable.

**Tabla 7. Formulaciones de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado.**

Número de muestra	*Recubrimiento de Deft	**Inhibidor de la corrosión/ Porcentaje en peso	**Pigmento de color/ Porcentaje en peso	***Prolongador/ Porcentaje en peso	Calificación de niebla salina en 2.000 h			
139-057(A)	97GY088	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,89	Dióxido de titanio	13,89	Lo-Vel® 25,17	1A	
		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	47,74	Óxido de color amarillo de hierro Violeta de carbazol Azul de ftalo	0,17 0,01 0,03			HSF
139-059(A)	97GY089	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14	Dióxido de titanio	13,26	Lo-Vel® 24,01	1A	
		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	42,45	Óxido de color amarillo de hierro	0,18			HSF
		Pr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,85	Negro de carbono	0,10			
		Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	16,98	Azul de ftalo	0,03			
139-058(A)	97GY089	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	23,62	Dióxido de titanio	12,83	Lo-Vel® 23,23	2A	
		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	40,03	Óxido de color amarillo de hierro Violeta de carbazol Azul de ftalo	0,16 0,09 0,03			HSF
148-079(A)	97GY089	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,49	Dióxido de titanio	10,25	Lo-Vel® 17,48	1A	
		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	48,97	Óxido de color amarillo de hierro	0,13			HSF
		Pr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,99	Violeta de carbazol	0,01			
		Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	19,58	Negro de carbono Azul de ftalo	0,07 0,03			
148-097(A)	97GY128	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54	Dióxido de titanio	18,85	Lo-Vel® 35,69	3A	
		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	30,63	Óxido de color amarillo de hierro	0,24			HSF

ES 2 721 655 T3

(continuación)

Número de muestra	*Recubrimiento de Deft	**Inhibidor de la corrosión/Porcentaje en peso	**Pigmento de color/Porcentaje en peso	***Prolongador/Porcentaje en peso	Calificación de niebla salina en 2.000 h
		Pr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,61 Violeta de carbazol	0,01	
		Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	12,25 Negro de carbono Azul de ftalo	0,13 0,05	
148-078(A)	97GY121	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,98 Dióxido de titanio	10,82	Lo-Vel® 18,47 1A
		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	55,48 Óxido de color amarillo de hierro Violeta de carbazol Negro de carbono Azul de ftalo	0,14 0,01 0,07 0,03	HSF
148-084(A)	97GY124	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14 Dióxido de titanio	19,45	Lo-Vel® 36,85 3A
		CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	42,45 Óxido de color amarillo de hierro	0,24	HSF
		Pr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,85 Violeta de carbazol	0,01	
		Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	16,98 Negro de carbono Azul de ftalo	0,13 0,05	

\*El número de recubrimiento de Deft se refiere al número de identificación de producto de la formulación de recubrimiento, disponible a través de Deft Inc., que tiene oficinas en Irvine, California, \*\*El porcentaje en peso de inhibidor y pigmento se basa en el porcentaje en peso total del recubrimiento superior completamente catalizado y pulverizable. \*\*\*El porcentaje en peso de prolongador se basa en el porcentaje en peso total del recubrimiento superior completamente catalizado y pulverizable. Lo-Vel® HSF, disponible en PPG Industries, que tiene oficinas en Pittsburgh, PA.

5 Tal como se muestra en las Tablas 5-7, la incorporación de prolongadores en combinación con inhibidores de la corrosión de tierras raras en el recubrimiento superior de autoimprimación potenciado da como resultado composiciones de recubrimiento con un rendimiento bueno o excelente. Tal como se muestra en la Tabla 7, los prolongadores en combinación con los inhibidores de la corrosión de tierras raras, cuando se incorporan en el recubrimiento superior de autoimprimación potenciado, proporcionan la mejor resistencia a la corrosión. Tal como se muestra en la Tabla 5, la incorporación de los inhibidores de la corrosión directamente en un recubrimiento superior y la aplicación sobre un imprimador no de cromo da como resultado sistemas de recubrimiento que no funcionan tan bien como los recubrimientos mostrados en la Tabla 7. Tal como se muestra en la Tabla 6, la resistencia a la corrosión del recubrimiento superior de autoimprimación con los prolongadores y los inhibidores de la corrosión de compuestos de tierras raras es comparable al rendimiento de las formulaciones de imprimador no de cromo y de recubrimiento superior mostradas en la Tabla 5. Por tanto, las composiciones de recubrimiento superior de autoimprimación, de acuerdo con la presente invención, pueden lograr un rendimiento similar a los sistemas que usan tanto un imprimador no de cromo como un recubrimiento superior, sin el uso de un imprimador. Además, tal como se muestra en la Tabla 7, los recubrimientos superiores de autoimprimación potenciados funcionan mejor que los sistemas de imprimador no de cromo más recubrimiento superior, proporcionando de este modo una mejor protección contra la corrosión como un sistema de un recubrimiento sin la necesidad de un recubrimiento o imprimador polimérico entre recubrimientos.

20 Por consiguiente, los recubrimientos superiores de autoimprimación potenciados tienen tanto una excelente resistencia a la intemperie como durabilidad, así como la resistencia a la corrosión necesaria para proporcionar protección a los sustratos subyacentes.

25 Además, las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención no contienen cromo y son medioambientalmente superiores a los sistemas de recubrimiento que contienen cromo conocidos actualmente. Finalmente, las composiciones de recubrimiento superior de autoimprimación y de recubrimiento superior de autoimprimación potenciado proporcionan protección contra la corrosión como un sistema de un recubrimiento sin la necesidad de un recubrimiento o imprimador polimérico entre recubrimientos, minimizando de este modo el tiempo de producción y los costes de producción de piezas y artículos industriales, de consumo y militares.

Conclusión

5 Se sabe que el control del entorno local cerca de la interfaz del imprimador y el sustrato es importante para lograr la máxima protección contra la corrosión. El pH local y la actividad iónica se pueden modificar de manera favorable mediante la incorporación de los diversos componentes descritos en el presente documento en el recubrimiento, incluyendo los prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos, los prolongadores ácidos de generación y/o los compuestos de tierras raras, solos o en combinación entre sí y/o con otros materiales, tales como aglutinantes de resinas poliméricas, resinas de intercambio iónico y así sucesivamente. Las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento tienen una buena adhesión a los sustratos, tales como los metales, incluyendo el 10 aluminio y las aleaciones de aluminio. Estos recubrimientos, sistemas de recubrimiento y procesos asociados novedosos proporcionan alternativas viables a los recubrimientos que contienen cromatos, ya que son medioambientalmente superiores a los sistemas de recubrimiento que contienen cromo conocidos actualmente.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de recubrimiento para la inhibición de la corrosión que contiene no cromato que comprende:

5 un o más aglutinantes orgánicos; y  
componentes sólidos que comprenden:

un óxido de praseodimio seleccionado del grupo que consiste en óxidos, óxidos mixtos, óxidos de solución  
sólida, óxidos hidratados y combinaciones de los mismos; y

10 uno o más prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos, en los que los prolongadores de  
generación neutros a ligeramente ácidos se seleccionan del grupo que consiste en fosfato ceroso, sulfato de  
calcio, sulfato de estroncio, fosfato de calcio protonado y combinaciones de los mismos;

15 en la que los componentes sólidos comprenden del 0,1 % en peso al 90 % en peso del óxido de praseodimio;  
en la que la composición que contiene no cromato es capaz de curarse de manera natural y, tras el curado, es  
capaz de generar un pH entre 4 y 8 en una interfaz entre la composición y un sustrato.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el óxido de praseodimio es un óxido hidratado.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el óxido de praseodimio se selecciona del grupo que consiste en  
20  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  y combinaciones de los mismos.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el óxido de praseodimio comprende un óxido mixto de praseodimio  
(III/IV).

25 5. La composición de la reivindicación 1, en la que el óxido mixto de praseodimio es  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

6. La composición de la reivindicación 1, en la que los componentes sólidos comprenden del 0,4 % en peso al 28 %  
en peso de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

30 7. La composición de la reivindicación 1, que comprende, además, uno o más prolongadores sustancialmente  
insolubles, en la que al menos uno del uno o más prolongadores sustancialmente insolubles es una sal que contiene  
oxianión de azufre, fósforo o silicio.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición se selecciona del grupo que consiste en  
35 composiciones de recubrimiento acuosas, de base de disolvente y de polvo.

9. La composición de la reivindicación 1, en la que al menos uno del uno o más aglutinantes orgánicos se selecciona  
del grupo que consiste en epoxi, uretano, urea, acrilato, material alquídico, melamina, poliéster, vinilo, éster de vinilo,  
40 silicona, siloxano, silicato, sulfuro, sulfona, polisulfuro, epoxi novolac, epoxi fenólico, amidas, aceites de secado y  
polímeros de hidrocarburo.

10. La composición de la reivindicación 1, que comprende, además, un material seleccionado del grupo que consiste  
en gelatina, aminoácidos, pigmentos, dextrinas lineales, dextrinas cíclicas, resinas de intercambio iónico de base  
orgánica y combinaciones de los mismos.

45 11. Un método para la preparación de una composición de recubrimiento que contiene no cromato que comprende:

preparar una formulación de pintura compuesta de un aglutinante orgánico; y  
añadir una cantidad para la inhibición de la corrosión eficaz de un componente sólido a la formulación de pintura  
50 para producir una composición de recubrimiento, comprendiendo el componente sólido:

un óxido de praseodimio seleccionado del grupo que consiste en óxidos, óxidos mixtos, óxidos de solución  
sólida, óxidos hidratados y combinaciones de los mismos; y

55 uno o más prolongadores de generación neutros a ligeramente ácidos, en los que los prolongadores de  
generación neutros a ligeramente ácidos se seleccionan del grupo que consiste en fosfato ceroso, sulfato de  
calcio, sulfato de estroncio, fosfato de calcio protonado y combinaciones de los mismos;

60 en el que el óxido de praseodimio comprende del 1 % en peso al 90 % en peso de los componentes sólidos;  
en el que la composición que contiene no cromato es capaz de curarse de manera natural y, tras el curado, es  
capaz de generar un pH entre 4 y 8 en una interfaz entre la composición y un sustrato.

12. El método de la reivindicación 11, en el que el óxido de praseodimio es  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

13. El método de la reivindicación 11, que comprende, además, la etapa de dispersar previamente el óxido de  
praseodimio con un dispersante.

65 14. El método de la reivindicación 11, en el que al menos uno del uno o más prolongadores es sulfato de calcio.

15. El método de la reivindicación 11, que comprende, además, la adición de un material seleccionado del grupo que consiste en gelatina, aminoácidos, pigmentos, dextrinas lineales, dextrinas cíclicas, resinas de intercambio iónico de base orgánica y combinaciones de los mismos.