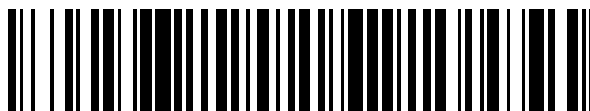


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 288**

51 Int. Cl.:

|                    |           |                  |           |
|--------------------|-----------|------------------|-----------|
| <b>C01B 25/40</b>  | (2006.01) | <b>C08K 3/22</b> | (2006.01) |
| <b>C09B 67/08</b>  | (2006.01) | <b>C09D 7/61</b> | (2008.01) |
| <b>C01F 17/00</b>  | (2006.01) |                  |           |
| <b>C09C 1/40</b>   | (2006.01) |                  |           |
| <b>C09C 1/64</b>   | (2006.01) |                  |           |
| <b>C09D 5/08</b>   | (2006.01) |                  |           |
| <b>C09B 69/00</b>  | (2006.01) |                  |           |
| <b>C09D 163/00</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C09D 167/00</b> | (2006.01) |                  |           |
| <b>C09D 175/04</b> | (2006.01) |                  |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2016** **PCT/EP2016/057583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016** **WO16162399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2016** **E 16714905 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 3280773**

54 Título: **Pigmentos anticorrosión a base de polifosfato de aluminio y tierras raras**

30 Prioridad:

**08.04.2015 FR 1553006**

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

**03.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERTELOOT, CHRISTELLE y  
MAVEL, LUDOVIC**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 726 288 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

Pigmentos anticorrosión a base de polifosfato de aluminio y tierras raras

El campo de la invención es el de los pigmentos anticorrosión destinados a su incorporación a composiciones para elaborar revestimientos sobre una superficie metálica y capaces de garantizar especialmente una buena protección de la misma.

Ventajosamente, la composición se puede utilizar como imprimación de pintura, con aplicaciones muy diversas para las que se han llevado a proponer revestimiento que garantizan una buena protección contra los fenómenos de corrosión.

En este campo, actualmente pigmentos anticorrosión, tales como los cromatos, se utilizan por su eficacia de protección de superficies metálicas en presencia de agua, oxígeno, y de cualquier otro elemento susceptible de alterar las superficies metálicas, en las formulaciones orgánicas (pinturas).

Las superficies de interés son generalmente superficies metálicas que se desea proteger, en diferentes tipos de industrias, y pueden ser de hierro, acero (revestido o no de cinc o de una aleación a base de cinc, aluminio, silicio, magnesio, ...).

Sin embargo, los cromatos son nocivos debido a su elevado poder oxidante, y se deben sustituir por otras sustancias igualmente eficaces pero exentas de toxicidad.

Para los sustratos de acero galvanizado, ya se han propuesto soluciones alternativas a los cromatos tales como, por ejemplo: pigmentos de silicio intercambiados con calcio, pigmentos que comprenden polifosfatos de aluminio y cinc, y/o magnesio, y/o calcio, y/o estroncio, etc...

Además de los aceros revestidos de cinc, existen en el mercado mundial otros tipos de revestimientos de acero a base de cinc y otros elementos tales como aluminio, silicio, magnesio, como por ejemplo, Galvalume® (Al: 55 %, Zn: 43,5 %, Si: 1,5 %), Galfan (Zn: 95 %, Al: 5 %).

Sin embargo, para abordar los aceros revestidos de Galvalume®, en la actualidad se han propuesto pocas soluciones específicas para garantizar la sustitución de los cromatos como pigmentos anticorrosión. Sin embargo, se pueden citar pigmentos anticorrosión exentos de toxicidad tales como Novinox XCA02 (silicio intercambiado con calcio) o Novinox PAM (pigmento que comprende tripolifosfato de aluminio y magnesio) del Solicitante, pero que en lo que respecta a su comportamiento anticorrosión, no igualan a los cromatos. El documento US 2012/0288700 describe pigmentos anticorrosión, especialmente polifosfato de tipo Novinox PAM o Novinox PAZ a base de polifosfato y de varios tipos de iones metálicos.

Es la razón por la que, en este contexto, el Solicitante propone una nueva familia de pigmentos anticorrosión especialmente bien adaptados a la protección contra la corrosión de los aceros revestidos de Galvalume® y que también son adecuados para los aceros revestidos de cinc (acero galvanizado, también denominado HDG (hot dipped galvanized)).

Más precisamente, la presente invención tiene por objeto un pigmento anticorrosión que comprende un polifosfato de aluminio caracterizado porque comprende además al menos un compuesto a base de cerio y/o un compuesto a base de lantano y/o un compuesto a base de praseodimio.

El pigmento anticorrosión de la presente invención es un pigmento anticorrosión especialmente adaptado a sustratos de hierro o de acero revestidos o no de otro metal.

De acuerdo con una variante de la invención, el polifosfato de aluminio es un tripolifosfato de aluminio.

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto es un óxido.

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto es un carbonato.

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto es un óxido de cerio.

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto es el óxido de cerio  $\text{CeO}_2$ .

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto es un óxido de lantano.

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto es el óxido de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto es un óxido de praseodimio.

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto es el óxido de praseodimio  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .

De acuerdo con una variante de la invención, el pigmento comprende:

- una mezcla de compuesto a base de cerio y de compuesto a base de lantano o;
- una mezcla de compuesto a base de cerio et de compuesto a base de praseodimio;
- o una mezcla de compuesto a base de lantano y de compuesto a base de praseodimio.

5 De acuerdo con una variante de la invención, el pigmento comprende una mezcla de compuesto a base de cerio y de compuesto a base de lantano y de compuesto a base de praseodimio.

De acuerdo con una variante de la invención, dicho pigmento comprende un porcentaje ponderal del uno o más compuestos de tierra rara comprendido entre 1 % y 30 %.

La invención tiene también por objeto una pintura anticorrosión destinada a revestir una superficie metálica, comprendiendo un pigmento anticorrosión de acuerdo con la invención.

10 De acuerdo con una variante de la invención, dicha pintura es a base de poliéster-melamina.

De acuerdo con una variante de la invención, dicha pintura es a base de poliuretano.

De acuerdo con una variante de la invención, dicha pintura es a base de epoxi.

De acuerdo con una variante de la invención, dicha pintura comprende un porcentaje ponderal de pigmento anticorrosión comprendido entre 1 y 15 %.

15 La invención se comprenderá mejor, y otras ventajas aparecerán tras la lectura de la descripción siguiente que se proporciona a título no limitativo.

De manera general, el pigmento anticorrosión de la presente invención comprende un polifosfato de aluminio y al menos un compuesto a base de cerio y/o un compuesto a base de lantano y/o un compuesto a base de praseodimio.

20 El solicitante ha realizado una serie de ensayos que demuestran el interés de los pigmentos anticorrosión de la presente invención, utilizando un sustrato de acero revestido de GALVALUME®, sobre el que se ha aplicado un tratamiento de la superficie, no cromado de acuerdo con la presente invención.

Primera serie de ensayos comparativos realizados con una imprimación a base de resina de poliéster-melamina (PE) que incorpora un pigmento anticorrosión de la técnica conocida o un pigmento de acuerdo con la invención:

25 El solicitante ha realizado ensayos de reticulación para comprobar la buena estabilidad en el momento de imprimir con la base de resina de poliéster-melamina (PE) y los pigmentos propuestos en la presente invención a base de cerio o de lantano o de praseodimio, debido a la presencia de un catalizador Nacure 2500, sensible a especies alcalinas.

Para realizar correctamente estos ensayos, se realiza una imprimación anticorrosión que incorpora los compuestos de pigmentación (7 % en peso) a una resina de tipo poliéster-melamina con un espesor de 7 µm, de la siguiente composición detallada:

| Materia prima                                          | % En peso  | Descripción                   | Proveedores    |
|--------------------------------------------------------|------------|-------------------------------|----------------|
|                                                        |            |                               |                |
| CYMEL 303                                              | 5,4        | HMMM                          | ALLNEX         |
| DESMOPHEN 1665                                         | 47,6       | Resina de poliéster           | BAYER          |
| SOLVESSO 150                                           | 10,7       | Disolvente aromático          | EXXON CHEMICAL |
| DOWANOL PMA                                            | 15,4       | Disolvente éster de glicol    | DOW            |
|                                                        |            |                               |                |
| <b>Mezclar hasta obtener una preparación homogénea</b> |            |                               |                |
|                                                        |            |                               |                |
|                                                        | <b>7,0</b> | <b>Pigmento anticorrosión</b> |                |
| TiO2 RTC90                                             | 6,5        | Carga                         | HUNSTMANN      |
| TALC HAR T84                                           | 6,5        | Carga                         | IMERYS         |

(continuación)

| Materia prima                                          | % En peso  | Descripción                   | Proveedores     |
|--------------------------------------------------------|------------|-------------------------------|-----------------|
| <b>Mezclar hasta obtener una preparación homogénea</b> |            |                               |                 |
|                                                        |            |                               |                 |
|                                                        | <b>7,0</b> | <b>Pigmento anticorrosión</b> |                 |
| AEROSIL R972                                           | 0,4        | Sílice                        | EVONIK          |
| <b>Molino de bolas</b>                                 |            |                               |                 |
| NACURE 2500                                            | 0,5        | Catalizador                   | KING INDUSTRIES |
| <b>Peso total</b>                                      | <b>100</b> |                               |                 |

Propiedades de la imprimación obtenida:

La imprimación muestra:

- una concentración en volumen de pigmento (CVP) del 19,70 %;
- una relación pigmento/aglutinante (en volumen) de 0,25;
- 5 - un espesor de película seca de 7 µm.

Se aplica la imprimación anticorrosión así obtenida sobre el acero revestido de GALVALUME ® tratado, mediante una varilla roscada para realizar ensayos de estabilidad con el tiempo.

Ensayos de reticulación:

- 10 El Solicitante ha realizado ensayos comparativos de reticulación y de estabilidad de la imprimación con el tiempo de acuerdo con el ensayo de reticulación MEK donde el resultado del ensayo es un número de idas y venidas al cabo del cual la aplicación de un tejido impregnado de MEK (metil etil cetona), destruye la imprimación, repitiéndose el ensayo al cabo de un tiempo, proporcionándose los resultados al cabo de D días en la tabla que se reseña a continuación.

Los pigmentos de la técnica conocida:

- 15 - L203E (cromato de estroncio), Novinox PAM, Novinox XCA02 (sílice intercambiado con calcio), Novinox ACE110 (a base de sílice), y Novinox PAZ (pigmento que comprende polifosfato de aluminio y cinc);

se comparan de esta forma con los pigmentos de la presente invención:

- ATP 94 % / CeO<sub>2</sub> 6 %, ATP 94 % / Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6 %, ATP 94 % / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 %, ATP 94 % / Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 6 %

| A y R MEK                                         | D=0  | D = 45 |
|---------------------------------------------------|------|--------|
| <b>L203E</b>                                      | 52   | 50     |
| <b>Novinox PAM</b>                                | 2    | 1      |
| <b>Novinox XCA02</b>                              | >100 | >100   |
| <b>Novinox ACE110</b>                             | >100 | >100   |
| <b>Novinox PAZ</b>                                | >100 | >100   |
| <b>ATP94 %/CeO<sub>2</sub> 6 %</b>                | >100 | 90     |
| <b>ATP94 %/Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6 %</b> | >100 | >100   |
| <b>ATP94 %/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 %</b>    | 94   | 93     |
| <b>ATP94 %/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 6 %</b>   | >100 | >100   |

Los resultados de estos ensayos muestran un buen comportamiento y una buena estabilidad en los tiempos obtenidos con los pigmentos propuestos en la presente invención a base de cerio o de lantano o de praseodimio.

- 20 En efecto, los compuestos anticorrosión de la presente invención: ATP 94 %/CeO<sub>2</sub> 6 %, ATP 94 %/Ce(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6 %, ATP 94 %/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 %, ATP 94 %/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 6 %

ATP94 %/ $\text{Ia}_2\text{O}_3$  6 % y ATP94 %/ $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  6 % muestran comportamientos mucho más satisfactorios que con el pigmento NOVINOX PAM en una imprimación denominada PE/melamina y comportamientos similares a los obtenidos con los pigmentos exentos de cromatos, a base de sílice tales como NOVINOX XCA02 y NOVINOX ACE110 o con pigmentos a base de polifosfato de aluminio tales como NOVINOX PAZ.

##### 5 Ensayos anticorrosión:

Para realizar los ensayos anticorrosión, las imprimaciones se revistieron con una capa de pintura a base de poliéster-melamina de 20  $\mu\text{m}$  de espesor, también denominada habitualmente capa de acabado.

Se realizan dos marcas en la superficie:

- 10 - Marca derecha de tipo Clemens con una presión ejercida de 27 psi (libras por pulgada cuadrada) [186 kPa];  
- Marca izquierda de tipo Couteau, con una presión ejercida de 5 psi (libras por pulgada cuadrada) [34,5 kPa].

El conjunto se sometió a la exposición de una niebla salina (norma ASTM B117) durante 500 horas.

##### Anotación de las marcas y los cortes:

Se utilizó un estereomicroscopio LEICA EZ4HD y el programa informático de análisis de imágenes asociado.

Se fotografiaron las 2 marcas y los 2 cortes con luz rasante mediante el estereomicroscopio.

- 15 Existe un contraste muy marcado entre la superficie pintada y la superficie degradada. El programa informático puede referenciar esta diferencia de contraste. Mediante una función del programa informático se puede caracterizar la zona degradada. La superficie de esta zona degradada se calcula a continuación mediante una función del programa informático. Se expresa en  $\text{mm}^2$  de degradación.

##### Anotación de la plancha maciza:

- 20 Se estima la superficie degradada calculando la superficie de cada ampolla formada sobre la placa. Como las ampollas no son muy numerosas y tienen un tamaño relativamente pequeño, es rápido contabilizar el conjunto de las ampollas en  $\text{mm}^2$ .

##### Anotación general:

- 25 Para obtener la superficie degradada total en  $\text{mm}^2$ , se suman a continuación las siguientes superficies degradada: marca clemens+marca couteau+corte izquierdo+corte derecho+plancha maciza.

A continuación se mide la superficie total de cada placa.

Se obtiene la superficie no degradada en  $\text{mm}^2$  por la resta: superficie total-superficie degradada.

El comportamiento anticorrosión en porcentaje se determina mediante la fórmula siguiente: (superficie no degradada/superficie total)\*100

- 30 Las longitudes de las marcas y los cortes son iguales de una placa a otra. Por tanto, se puede realizar la comparación del comportamiento anticorrosión entre cada placa.

|                                            | Marca izquierda<br>$\text{mm}^2$ | Marca derecha<br>$\text{mm}^2$ | Corte izquierdo<br>$\text{mm}^2$ | Corte derecho<br>$\text{mm}^2$ | Plancha maciza<br>$\text{mm}^2$ | Degradación total<br>$\text{mm}^2$ | Comportamiento anticorrosión, % |
|--------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| <b>ATP 100 %</b>                           | 294                              | 193                            | 1061                             | 1145                           | 20                              | 2713                               | <b>72,6</b>                     |
| <b>ATP 97 % /<br/>CeO<sub>2</sub> 3 %</b>  | 91                               | 113                            | 803                              | 706                            | 0                               | 1713                               | <b>82,7</b>                     |
| <b>ATP 94 % /<br/>CeO<sub>2</sub> 6 %</b>  | 97                               | 77                             | 785                              | 739                            | 0                               | 1698                               | <b>82,8</b>                     |
| <b>ATP 75 % /<br/>CeO<sub>2</sub> 25 %</b> | 83                               | 128                            | 776                              | 725                            | 0                               | 1712                               | <b>82,7</b>                     |
| <b>ATP 50 % /<br/>CeO<sub>2</sub> 50 %</b> | 90                               | 77                             | 845                              | 1343                           | 40                              | 2395                               | <b>75,8</b>                     |

(continuación)

|                                                         | Marca<br>izquierda<br>mm <sup>2</sup> | Marca<br>derecha<br>mm <sup>2</sup> | Corte<br>izquierdo<br>mm <sup>2</sup> | Corte<br>derecho<br>mm <sup>2</sup> | Plancha<br>maciza<br>mm <sup>2</sup> | Degradación<br>total mm <sup>2</sup> | Comportamiento<br>anticorrosión, % |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| <b>ATP 25 % /<br/>CeO<sub>2</sub> 75 %</b>              | 263                                   | 236                                 | 917                                   | 1304                                | 0                                    | 2720                                 | <b>72,5</b>                        |
| <b>CeO<sub>2</sub> 100 %</b>                            | 452                                   | 389                                 | 1865                                  | 1436                                | 0                                    | 4142                                 | <b>58,2</b>                        |
| <b>ATP 94 % /<br/>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 %</b>   | 116                                   | 111                                 | 862                                   | 646                                 | 0                                    | 1735                                 | <b>81,6</b>                        |
| <b>ATP 75 % /<br/>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25 %</b>  | 123                                   | 104                                 | 851                                   | 854                                 | 0                                    | 1932                                 | <b>80,5</b>                        |
| <b>ATP 50 % /<br/>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50 %</b>  | 127                                   | 96                                  | 846                                   | 841                                 | 20                                   | 1930                                 | <b>80,5</b>                        |
| <b>ATP 25 % /<br/>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75 %</b>  | 124                                   | 118                                 | 850                                   | 836                                 | 20                                   | 1948                                 | <b>80,3</b>                        |
| <b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 %</b>                | 133                                   | 129                                 | 821                                   | 829                                 | 40                                   | 1952                                 | <b>80,3</b>                        |
| <b>ATP 94 % /<br/>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 6 %</b>  | 109                                   | 91                                  | 879                                   | 636                                 | 0                                    | 1715                                 | <b>82,6</b>                        |
| <b>ATP 75 % /<br/>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 25 %</b> | 95                                    | 91                                  | 864                                   | 670                                 | 20                                   | 1740                                 | <b>82,4</b>                        |
| <b>ATP 50 % /<br/>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 50 %</b> | 88                                    | 86                                  | 792                                   | 756                                 | 20                                   | 1742                                 | <b>82,4</b>                        |
| <b>ATP 25 % /<br/>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 75 %</b> | 86                                    | 97                                  | 812                                   | 763                                 | 0                                    | 1758                                 | <b>82,2</b>                        |
| <b>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 100 %</b>               | 98                                    | 92                                  | 823                                   | 722                                 | 40                                   | 1775                                 | <b>82,1</b>                        |
| <b>ATP 94 % Ce<br/>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6 %</b> | 268                                   | 283                                 | 820                                   | 1231                                | 60                                   | 2662                                 | <b>73,0</b>                        |
| <b>L203E</b>                                            | 171                                   | 123                                 | 870                                   | 777                                 | 0                                    | 1941                                 | <b>80,3</b>                        |
| <b>Novinox<br/>PAM</b>                                  | 196                                   | 108                                 | 815                                   | 759                                 | 0                                    | 1878                                 | <b>80,9</b>                        |
| <b>Novinox<br/>XCA02</b>                                | 185                                   | 118                                 | 955                                   | 1246                                | 20                                   | 2524                                 | <b>74,4</b>                        |
| <b>Novinox<br/>ACE110</b>                               | 235                                   | 97                                  | 837                                   | 1123                                | 15                                   | 2307                                 | <b>76,6</b>                        |
| <b>Novinox PAZ</b>                                      | 182                                   | 112                                 | 1358                                  | 837                                 | 15                                   | 2504                                 | <b>74,6</b>                        |

Del conjunto de estos ensayos, se evidencia que:

- las mezclas de ATP y de compuestos a base de cerio o de lantano o de praseodimio proporcionan los mejores resultados en términos de comportamientos anticorrosión en Galvalume® que los obtenidos con 'ATP en solitario o con un compuestos a base de cerio o de lantano o de praseodimio, en solitario;
- 5 - las composiciones que comprenden un 94 % de ATP y un 6 % de óxido de cerio o de lantano o de praseodimio producen resultados muy buenos, que incluso pueden ser mejores que los obtenidos con el cromato de estroncio.

Es posible que el cerio o el lantano o el praseodimio puedan bloquear los sitios catódicos formando en estos hidróxidos y óxidos insolubles en la superficie del cinc, lo que produce una disminución de la densidad de corriente y, por tanto, una reducción del proceso de corrosión.

En conclusión, comportamientos combinados muy buenos en términos de los ensayos de reticulación y de comportamiento anticorrosión que validan el interés de los pigmentos de la presente invención en el marco de imprimaciones a base de poliéster-melamina.

- 5 Segunda serie de ensayos comparativos realizados con una imprimación a base de resina de poliuretano (PU) que incorpora un pigmento anticorrosión de la técnica conocida o un pigmento de acuerdo con la invención:

Se debe señalar que el Solicitante no ha tenido que realizar ensayos de reticulación y de control de la estabilidad con el tiempo, debido a la neutralidad, en lo que respecta al pH, del catalizador utilizado: el DBTL.

- 10 Para realizar correctamente estos ensayos, se realiza una imprimación anticorrosión que incorpora los compuestos de pigmentación (7 % en peso) a una resina de tipo poliuretano con un espesor de 7 µm, de la siguiente composición detallada:

| Materia prima                                   | % En peso | Descripción                        | Proveedor      |
|-------------------------------------------------|-----------|------------------------------------|----------------|
| Mezclar en el orden siguiente:                  |           |                                    |                |
| DESMOPHEN 1665                                  | 38,70     | Resina de poliéster                | BAYER          |
| SOLVESSO 150                                    | 11,8      | Hidrocarburo aromático, Disolvente | EXXON CHEMICAL |
| DOWANOL PMA                                     | 11,8      | Éster de glicol, disolvente        | DOW            |
| Mezclar hasta obtener una composición homogénea |           |                                    |                |
| Pigmento anticorrosión                          | 7,0       | Inhibidor de la corrosión          |                |
| TiO <sub>2</sub> RTC90                          | 7,4       | Óxido de titanio, rutilo           | HUNSTMANN      |
| TALC HAR T84                                    | 7,4       | Talco, carga mineral               | IMERYS Talc    |
| AEROSIL R972                                    | 1,0       | Sílice de pirólisis                | DEGUSSA        |
| Triturar hasta obtener una finura Hegman de 8   |           |                                    |                |
| DESMODUR BL 3175                                | 14,30     | Poliisocianato bloqueado           | BAYER          |
| DBTL                                            | 0,5       | Catalizador                        |                |
| Peso total                                      | 100,0     |                                    |                |

Propiedades de la imprimación obtenida:

La imprimación muestra:

- una concentración en volumen de pigmento (CVP) del 22,11 %;
- una relación pigmento/aglutinante (en volumen) de 0,28;
- 15 - un espesor de película seca de 7 µm.

Se aplica la imprimación anticorrosión así obtenida sobre el acero revestido de GALVALUME ® tratado, mediante una varilla roscada.

Para realizar los ensayos anticorrosión, las imprimaciones se revistieron con una capa de pintura a base de poliéster-melamina de 20 µm de espesor, también denominada habitualmente capa de acabado.

- 20 Se realizan dos marcas en la superficie:

- Marca derecha de tipo Clemens con una presión ejercida de 27 psi (libras por pulgada cuadrada) [186 kPa];
- Marca izquierda de tipo Couteau, con una presión ejercida de 5 psi (libras por pulgada cuadrada) [34,5 kPa].

El conjunto se sometió a la exposición de una niebla salina (norma ASTM B117) durante 500 horas.

El proceso de anotación es idéntico al explicado en el caso anterior de la resina de PE-melamina

Los ejemplos comparativos se realizaron sobre pigmentos de la técnica anterior:

- L203E (cromato de estroncio), Novinox PAM, Novinox PAT 15 (fosfato de magnesio);

y se comparan de esta forma con los pigmentos de la presente invención:

- ATP94 %/CeO<sub>2</sub> 6 %, ATP94 %/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 %, ATP89,3 %/CeO<sub>2</sub> 5,7 %/ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 %

|                                                                            | Marca izquierda mm <sup>2</sup> | Marca derecha mm <sup>2</sup> | Corte izquierdo mm <sup>2</sup> | Corte derecho mm <sup>2</sup> | Plancha maciza mm <sup>2</sup> | Degradación total mm <sup>2</sup> | Comportamiento anticorrosión, % |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| <b>L203E</b>                                                               | 82                              | 46                            | 633                             | 226                           | 4                              | 992                               | 89,9                            |
| <b>Novinox PAM</b>                                                         | 176                             | 245                           | 856                             | 774                           | 36                             | 2087                              | 78,8                            |
| <b>Novinox PAT 15</b>                                                      | 167                             | 160                           | 795                             | 797                           | 100                            | 2020                              | 79,5                            |
| <b>ATP94 %/CeO<sub>2</sub> 6 %</b>                                         | 172                             | 133                           | 809                             | 911                           | 54                             | 2080                              | <b>78,9</b>                     |
| <b>ATP94 %/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 %</b>                             | 438                             | 113                           | 693                             | 810                           | 49                             | 2103                              | <b>78,7</b>                     |
| <b>ATP 89,3 % / CeO<sub>2</sub> 5,7 %/ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 %</b> | 191                             | 149                           | 739                             | 731                           | 9                              | 1819                              | <b>81,6</b>                     |

- 5 Estos resultados de los ensayos muestran análogamente los comportamientos completamente satisfactorio y de un nivel comparable a los obtenidos con el L203E (cromato de estroncio tóxico) durante los ensayos anticorrosión para los pigmentos anticorrosión de la invención, exentos de toxicidad, en el marco de poliuretano primario y esto especialmente con el uso de composiciones que incluyen diferentes especies de tierras raras.

- 10 Tercera serie de ensayos comparativos realizados con una imprimación a base de resina epoxi que incorpora un pigmento anticorrosión de la técnica conocida o un pigmento de acuerdo con la invención:

Para realizar correctamente estos ensayos, se realiza una imprimación anticorrosión que incorpora los compuestos de pigmentación (7 % en peso) a una resina de tipo epoxi con un espesor de 7 µm, de la siguiente composición detallada:

| Materia prima                                                      | % En peso | Descripción                         | Proveedor      |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------|----------------|
| EPIKOTE 1007                                                       | 25.1      | Resina epoxi                        | HEXION         |
| DOWANOL PMA                                                        | 19.1      | Éster de glicol, disolvente         | DOW            |
| SOLVESSO 150                                                       | 14.4      | Hidrocarburo aromático, disolvente  | EXXON CHEMICAL |
| DIAL                                                               | 1.8       | alcohol diacetona                   |                |
| AIB                                                                | 5.4       | alcohol isobutílico                 |                |
| Mezclar hasta obtener una composición homogénea                    |           |                                     |                |
| CYMEL 1123                                                         | 10.75     | Resina de benzoguanamina modificada | ALLNEX         |
| COATOSIL MP200                                                     | 1         | Silano aditivo                      | MOMENTIVE      |
| Mezclar durante 30 minutos hasta obtener una preparación homogénea |           |                                     |                |

(continuación)

| Materia prima                                   | % En peso    | Descripción                                  | Proveedor          |
|-------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------|--------------------|
| <b>PIGMENTO ANTICORROSIÓN</b>                   | <b>7</b>     | <b>pigmento anticorrosión</b>                | <b>SNCZ</b>        |
| TiO <sub>2</sub> RTC90                          | 7            | Óxido de titanio, rutilo                     | HUNSTMANN          |
| TALC HAR T84                                    | 8            | Talco, carga mineral                         | RIO TINTO Minerals |
| Triturar hasta obtener una finura Hegman de 7,5 |              |                                              |                    |
| NACURE 2500                                     | 0.5          | catalizador                                  | KING Industrie     |
| <b>PESO TOTAL</b>                               | <b>100,0</b> | <b>CVP:17.74 ESV:<br/>46.14 P/I vol 0.22</b> |                    |

Propiedades de la imprimación obtenida:

La imprimación muestra:

- una concentración en volumen de pigmento (CVP) del 17,74 %;

- una relación pigmento/aglutinante (en volumen) de 0,22;

5 - un espesor de película seca de 7 µm.

Se aplica la imprimación anticorrosión así obtenida sobre el acero revestido de GALVALUME ® tratado, mediante una varilla roscada

Para realizar los ensayos anticorrosión, las imprimaciones se revistieron con una capa de pintura a base de poliéster-melamina de 20 µm de espesor, también denominada habitualmente capa de acabado.

10 Se realizan dos marcas en la superficie:

- Marca derecha de tipo Clemens con una presión ejercida de 27 psi (libras por pulgada cuadrada) [186 kPa];

- Marca izquierda de tipo Couteau, con una presión ejercida de 5 psi (libras por pulgada cuadrada) [34,5 kPa].

El conjunto se sometió a la exposición de una niebla salina (norma ASTM B117) durante 500 horas.

El proceso de anotación es idéntico al explicado en el caso anterior de la resina de PE-melamina.

15 Los ejemplos comparativos se realizaron sobre pigmentos de la técnica anterior:

- L203E (cromato de estroncio), Novinox XCA02, Novinox PAM, Novinox PAT 15 (fosfato de magnesio);

y se comparan de esta forma con un pigmento de la presente invención:

- ATP 94 % / CeO<sub>2</sub> 6 %,

|                                    | Marca izquierda mm <sup>2</sup> | Marca derecha mm <sup>2</sup> | Corte izquierdo mm <sup>2</sup> | Corte derecho mm <sup>2</sup> | Plancha maciza mm <sup>2</sup> | Degradación total mm <sup>2</sup> | Comportamiento anticorrosión, % |
|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| <b>ATP94 %/CeO<sub>2</sub> 6 %</b> | 88                              | 81                            | 297                             | 339                           | 8                              | 814                               | <b>90,4</b>                     |
| <b>Novinox XCA02</b>               | 93                              | 112                           | 263                             | 345                           | 0                              | 814                               | <b>90,4</b>                     |
| <b>Novinox PAT 15</b>              | 121                             | 136                           | 281                             | 345                           | 0                              | 884                               | <b>89,6</b>                     |
| <b>L203E</b>                       | 95                              | 136                           | 422                             | 245                           | 0                              | 899                               | <b>89,4</b>                     |
| <b>Novinox PAM</b>                 | 128                             | 121                           | 305                             | 345                           | 0                              | 899                               | <b>89,4</b>                     |

Estos resultados de los ensayos muestran análogamente los comportamientos completamente satisfactorio y de un nivel comparable a los obtenidos con el L203E (cromato de estroncio tóxico) durante los ensayos anticorrosión para los pigmentos anticorrosión de la invención, exentos de toxicidad en el marco de epoxi primario aplicado sobre Galvalume® y esto especialmente con el uso de composiciones que incluyen diferentes especies de tierras raras.

- 5 Cuarta serie de ensayos comparativos realizados con una imprimación a base de resina epoxi que incorpora un pigmento anticorrosión de la técnica conocida o un pigmento de acuerdo con la invención:

Para realizar correctamente estos ensayos, se realiza una imprimación anticorrosión que incorpora los compuestos de pigmentación (7 % en peso) a una resina de tipo epoxi con un espesor de 7 µm, de composición idéntica a la de la tercera serie de ensayos.

- 10 Propiedades de la imprimación obtenida:

La imprimación muestra:

- una concentración en volumen de pigmento (CVP) del 17,74 %;
- una relación pigmento/aglutinante (en volumen) de 0,22;
- un espesor de película seca de 7 µm.

- 15 Se aplica la imprimación anticorrosión así obtenida sobre el acero galvanizado (HDG) tratado, mediante una varilla roscada.

Para realizar los ensayos anticorrosión, las imprimaciones se revistieron con una capa de pintura a base de poliéster-melamina de 20 µm de espesor, también denominada habitualmente capa de acabado.

Se realizan dos marcas en la superficie:

- 20
- Marca derecha de tipo Clemens con una presión ejercida de 25 psi (libras por pulgada cuadrada) [186 kPa];
  - Marca izquierda de tipo Couteau, con una presión ejercida de 5 psi (libras por pulgada cuadrada) [34,5 kPa].

El conjunto se sometió a la exposición de una niebla salina (norma ASTM B117) durante 500 horas.

El proceso de anotación es idéntico al explicado en el caso anterior de la resina de PE-melamina.

Los ejemplos comparativos se realizaron sobre pigmentos de la técnica anterior:

- 25
- L203E (cromato de estroncio), Novinox XCA02, Novinox ACE110;

y se comparan de esta forma con un pigmento de la presente invención:

- ATP 94 % / CeO<sub>2</sub> 6 %,

|                                    | Marca izquierda<br>mm <sup>2</sup> | Marca derecha<br>mm <sup>2</sup> | Corte izquierdo<br>mm <sup>2</sup> | Corte derecho<br>mm <sup>2</sup> | Plancha maciza<br>mm <sup>2</sup> | Degradación total mm <sup>2</sup> | Comportamiento anticorrosión, % |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| <b>L203E</b>                       | 69                                 | 68                               | 165                                | 255                              | 0                                 | 557                               | <b>94,3</b>                     |
| <b>ATP94 %/CeO<sub>2</sub> 6 %</b> | 202                                | 455                              | 228                                | 211                              | 0                                 | 1096                              | <b>89,4</b>                     |
| <b>Novinox ACE110</b>              | 236                                | 375                              | 242                                | 218                              | 0                                 | 1071                              | <b>89,0</b>                     |
| <b>Novinox XCA02</b>               | 500                                | 447                              | 250                                | 218                              | 0                                 | 1417                              | <b>85,5</b>                     |

- 30 Estos resultados de los ensayos muestran análogamente los comportamientos completamente satisfactorio y de un nivel comparable a los obtenidos con el L203E (cromato de estroncio tóxico) durante los ensayos anticorrosión para los pigmentos anticorrosión de la invención, exentos de toxicidad en el marco de epoxi primario aplicado sobre acero galvanizado (HDG) esto especialmente con el uso de composiciones que incluyen diferentes especies de tierras raras.

# REIVINDICACIONES

1. Pigmento anticorrosión que comprende un polifosfato de aluminio **caracterizado porque** comprende además al menos un compuesto a base de cerio y/o un compuesto a base de lantano y/o un compuesto a base de praseodimio.
- 5 2. Pigmento anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polifosfato de aluminio es un tripolifosfato de aluminio.
3. Pigmento anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto es un óxido.
4. Pigmento anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto es un carbonato.
- 10 5. Pigmento anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** comprende un óxido de cerio.
6. Pigmento anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** comprende el óxido de cerio  $\text{CeO}_2$ .
7. Pigmento anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** comprende un óxido de lantano.
- 15 8. Pigmento anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** comprende el óxido de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
9. Pigmento anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** comprende un óxido de praseodimio.
10. Pigmento anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** comprende el óxido de praseodimio  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .
- 20 11. Pigmento anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** comprende una mezcla de compuesto a base de cerio y de compuesto a base de lantano.
12. Pigmento anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** comprende una mezcla de compuesto a base de cerio y de compuesto a base de praseodimio.
- 25 13. Pigmento anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** comprende una mezcla de compuesto a base de lantano y de compuesto a base de praseodimio.
14. Pigmento anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** comprende una mezcla de compuesto a base de cerio y de compuesto a base de lantano y de compuesto a base de praseodimio.
15. Pigmento anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** comprende un porcentaje ponderal del uno o más compuestos a base de tierra rara comprendido entre 1 % y 30 %.
- 30 16. Pintura anticorrosión destinada a revestir una superficie metálica, que comprende un pigmento anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
17. Pintura anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada porque** es a base de poliéster-melamina.
18. Pintura anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada porque** es a base de poliuretano.
19. Pintura anticorrosión de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada porque** es a base de epoxi.
- 35 20. Pintura anticorrosión de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 a 19, **caracterizada porque** comprende un porcentaje ponderal de pigmento anticorrosión comprendido entre 1 y 15 %.