



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 733**

51 Int. Cl.:
C09D 5/08 (2006.01)
C09D 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04744103 .5**
86 Fecha de presentación : **13.07.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1644451**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

54 Título: **Utilización de itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y/o neodimio como agente de refuerzo para una composición de revestimiento anticorrosión.**

30 Prioridad: **15.07.2003 FR 03 08596**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **Dacral**
120, rue Galilée Zaet de Creil St. Maximin
60100 Creil, FR

72 Inventor/es: **Poulet, Jean-Marie;**
Chesneau, Alain y
Delhalle, Carmen

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 290 733 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).

ES 2 290 733 T3

DESCRIPCIÓN

Utilización de itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y/o neodimio como agente de refuerzo para una composición de revestimiento anticorrosión.

5

La presente invención se refiere al desarrollo de un revestimiento anticorrosión para piezas metálicas, preferentemente libre de cromo hexavalente, que tiene propiedades anticorrosión.

10

La presente invención se aplica a todo tipo de piezas metálicas, particularmente de acero o de fundición, o cuya superficie está formada por una capa de zinc o aleación de zinc, que requieren alta resistencia a la corrosión para su utilización, por ejemplo, en la industria de la automoción. Ya se han recomendado composiciones de revestimiento anticorrosión libres de cromo hexavalente. Algunas de estas composiciones contienen un metal en forma de partículas. El metal en forma de partículas, tal como zinc y/o aluminio, está en suspensión en la composición y proporciona protección a la pieza metálica contra un medio corrosivo. Por ejemplo, se han descrito composiciones acuosas de revestimiento anticorrosión para piezas metálicas que contienen un metal en forma de partículas, un disolvente adecuado, un espesante y un aglutinante formado por un silano. También se han descrito composiciones basadas en metales en forma de partículas cuya estabilidad de almacenamiento y rendimiento anticorrosión mejoran mediante la introducción de óxido de molibdeno (MoO_3) en la composición (FR 2 816 641).

15

20

El resumen del documento JP 03 007785 da a conocer un material de revestimiento de resina de dispersión de partículas metálicas que contiene resina epoxi y uno o más polvos finos seleccionados entre aluminio, Al_2O_3 , nitruro de boro, dióxido de titanio, Cr_2O_3 o Y_2O_3 .

25

El resumen del documento SU 1 049 567 da a conocer una composición de revestimiento de difusión resistente a la corrosión para acero niquelado que contiene óxidos de cromo, molibdeno, magnesio y aluminio, aluminio y cobre en polvo y tetrafluoroborato de potasio.

30

Dentro del alcance de la presente invención, el solicitante ha descubierto que es posible mejorar las propiedades de anticorrosión de composiciones que contienen metal en forma de partículas incorporándoles, por lo menos, un elemento seleccionado de entre itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, en forma de óxidos o sales.

35

La eficacia anticorrosión de las composiciones de revestimiento que contienen metal en forma de partículas ha demostrado mejorar cuando los elementos mencionados anteriormente se asocian con óxido de molibdeno.

Las composiciones que contienen metal en forma de partículas a las que se refiere la presente invención pueden ser composiciones en fase acuosa o en fase orgánica. Son recomendables cuando se requiere alta resistencia a la corrosión.

40

En consecuencia, el objetivo de la presente invención consiste en utilizar, por lo menos, un elemento seleccionado entre itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, en forma de óxidos o sales, como agentes de refuerzo para la anticorrosión de una composición de revestimiento que contiene un metal en forma de partículas, en fase acuosa u orgánica, para piezas metálicas.

45

Otro objetivo de la presente invención consiste en utilizar, por lo menos, de uno de los elementos mencionados anteriormente, opcionalmente asociado con óxido de molibdeno MoO_3 , como agente de refuerzo para las propiedades anticorrosión de una composición de revestimiento anticorrosión que contiene un metal en forma de partículas, en fase acuosa u orgánica, para piezas metálicas.

50

Sin que esta interpretación resulte limitativa, parece que la presencia de, por lo menos, uno de los elementos mencionados anteriormente hace posible el refuerzo de la eficacia de la protección anticorrosión que confiere el metal en forma de partículas de la composición.

55

Preferentemente, el metal en forma de partículas presente en la composición se añade en forma de polvos, con estructuras geométricas diferentes, homogéneas o heterogéneas, particularmente formas esféricas, laminares, lenticulares u otras formas específicas.

60

Generalmente, los óxidos o sales de los elementos mencionados anteriormente que se utilizan como agentes de refuerzo para las propiedades anticorrosión de la composición se encuentran en forma de polvos cuyas partículas tienen un valor de D_{50} menor de $20 \mu\text{m}$ (el valor D_{50} significa que el 50% en número de las partículas tienen un tamaño de partícula inferior a dicho valor, y el 50% en número de las partículas tienen un tamaño de partícula mayor que dicho valor). Durante la preparación de la composición de revestimiento, puede llevarse a cabo una etapa previa de trituración de partículas o de dispersión (a efectos de romper los aglomerados en partículas elementales), de tal modo que la composición contenga partículas con un valor de D_{50} menor de $3 \mu\text{m}$.

65

Estos óxidos o sales pueden ser completamente solubles, parcialmente solubles o completamente insolubles en fase acuosa o fase orgánica. Pueden presentarse en forma dispersada o disuelta en la composición.

Las sales de itrio se seleccionan ventajosamente de entre acetato, cloruro, formiato, carbonato, sulfamato, lactato, nitrato, oxalato, sulfato, fosfato y aluminato de itrio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), y sus mezclas.

ES 2 290 733 T3

Ventajosamente, el óxido de itrio se encuentra en la forma Y_2O_3 .

Preferentemente, el itrio se utiliza en forma de óxido.

5 Generalmente, el óxido de itrio Y_2O_3 utilizado para preparar la composición de revestimiento se encuentra en forma de partículas que presentan un tamaño comprendido entre $1\ \mu m$ y $40\ \mu m$, con un valor de D_{50} comprendido aproximadamente entre $6\ \mu m$ y $8\ \mu m$. Durante la preparación de la composición de revestimiento, puede llevarse a cabo una etapa previa de trituración de partículas o de dispersión (a efectos de romper los aglomerados en partículas elementales), de tal modo que la composición contenga partículas con un valor de D_{50} menor de $3\ \mu m$.

10 Las sales de zirconio se seleccionan ventajosamente de entre carbonato, silicato, sulfato y titanato de zirconio, y sus mezclas.

Ventajosamente, el óxido de zirconio se encuentra en la forma ZrO_2 .

15 Las sales de lantano se seleccionan ventajosamente de entre acetato, oxalato, nitrato, sulfato, carbonato, fosfato y aluminato de lantano ($LaAlO_3$), y sus mezclas.

Ventajosamente, el óxido de lantano se encuentra en la forma La_2O_3 .

20 Las sales de cerio se seleccionan ventajosamente entre cloruro, carbonato, acetato, nitrato, oxalato, sulfato, fosfato, molibdato ($Ce_2(MoO_4)_3$) y tungstato ($Ce_2(WO_4)_3$) de cerio, y sus mezclas.

Ventajosamente, el óxido de cerio se encuentra en la forma CeO_2 .

25 Preferentemente, el cerio se utiliza en forma de cloruro de cerio o CeO_2 .

Las sales de praseodimio se seleccionan ventajosamente entre carbonato, cloruro, nitrato, oxalato y sulfato de praseodimio, y sus mezclas.

30 Ventajosamente, el óxido de praseodimio se encuentra en la forma Pr_6O_{11} .

Las sales de neodimio se seleccionan ventajosamente entre carbonato, cloruro, nitrato y sulfato de neodimio, y sus mezclas.

35 Ventajosamente, el óxido de neodimio se encuentra en la forma Nd_2O_3 .

40 Cuando la composición también contiene óxido de molibdeno MoO_3 asociado con uno de los elementos mencionados anteriormente, utilizado como agente de refuerzo para las propiedades anticorrosión de la composición, el MoO_3 se incorpora ventajosamente en forma cristalina ortorrómbica esencialmente pura, con un contenido en molibdeno mayor de aproximadamente el 60% en peso.

Preferentemente, el óxido de molibdeno MoO_3 se encuentra en forma de partículas con un tamaño comprendido entre $1\ \mu m$ y $200\ \mu m$.

45 Preferentemente, este agente de refuerzo para las propiedades anticorrosión de la composición está asociado con óxido de molibdeno MoO_3 en una relación de pesos de $0,25 <$ agente de refuerzo para propiedad anticorrosión: $MoO_3 < 20$, preferentemente $0,5 <$ agente de refuerzo para propiedad anticorrosión: $MoO_3 < 16$, más preferentemente $0,5 <$ agente de refuerzo para propiedad anticorrosión: $MoO_3 < 14$.

50 Particularmente, dicho agente de refuerzo contiene entre un 0,5% y un 2% en peso de MoO_3 .

55 Preferentemente, se utiliza óxido de itrio Y_2O_3 en asociación con óxido de molibdeno MoO_3 . Otro objetivo de la invención consiste en utilizar el óxido de itrio Y_2O_3 en asociación con óxido de molibdeno MoO_3 en una relación de pesos de $0,25 < Y_2O_3 : MoO_3 < 20$, preferentemente $0,5 < Y_2O_3 : MoO_3 < 16$, más preferentemente $0,5 < Y_2O_3 : MoO_3 < 14$.

Otro objeto de la invención se refiere a composiciones de revestimiento anticorrosión para piezas metálicas, que contienen:

- 60
- por lo menos, un metal en forma de partículas;
 - un agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición seleccionado de entre itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, en forma de óxidos o sales, opcionalmente asociados con óxido de molibdeno MoO_3 ;
 - un aglutinante; y
- 65

ES 2 290 733 T3

- agua, opcionalmente asociada con uno o más disolventes orgánicos, o bien uno o más disolventes orgánicos miscibles entre sí.

5 La composición de revestimiento contiene, por lo menos, un metal en forma de partículas, es decir, uno o más metales en forma de partículas.

Ventajosamente, el contenido en metal en forma de partículas está comprendido entre el 10% y el 40% en peso en relación con el peso de la composición.

10 El metal en forma de partículas puede seleccionarse entre zinc, aluminio, estaño, manganeso, níquel, sus aleaciones y sus mezclas.

15 Preferentemente, el metal en forma de partículas se selecciona entre zinc, aluminio, sus aleaciones y sus mezclas. Preferentemente, las aleaciones se seleccionan entre las aleaciones de zinc y aluminio que contienen, por lo menos, un 3% en peso de aluminio, preferentemente un 7% en peso de aluminio, y las aleaciones de zinc y estaño que contienen, por lo menos, un 10% en peso de estaño.

20 Preferentemente, el contenido de agente de refuerzo de la propiedad anticorrosión en la composición está comprendido entre el 0,5% y el 10% en peso en relación con el peso de la composición, preferentemente entre el 1% y el 8% en peso en relación con el peso de la composición, y más preferentemente entre el 1% y el 7% en peso en relación con el peso de la composición.

25 Ventajosamente, el agente de refuerzo para las propiedades anticorrosión de la composición es itrio, preferentemente en forma de óxido Y_2O_3 o en forma de carbonato de itrio, o cerio, preferentemente en forma de cloruro de cerio o en forma de óxido CeO_2 .

Además, el agente de refuerzo puede seleccionarse de entre La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 y ZrO_2 .

30 Ventajosamente, el agente de refuerzo para las propiedades anticorrosión de la composición está asociado con óxido de molibdeno MoO_3 en una proporción en peso de $0,25 < \text{agente de refuerzo para propiedad anticorrosión: } MoO_3 < 20$, preferentemente $0,5 < \text{agente de refuerzo para propiedad anticorrosión: } MoO_3 < 16$, más preferentemente $0,5 < \text{agente de refuerzo para propiedad anticorrosión: } MoO_3 < 14$.

35 Preferentemente, el contenido en aglutinante está comprendido entre el 3% y el 20% en peso, en relación con el peso de la composición. El aglutinante puede ser de tipo orgánico y/o mineral, en fase acuosa u orgánica. La selección del aglutinante depende de diferentes criterios, entre los cuales se encuentra la temperatura de cocción de la composición de revestimiento.

40 Preferentemente, el aglutinante se selecciona de entre un silano alcoxilado, opcionalmente organofuncionalizado, tal como γ -glicidoxipropil-trimetoxisilano o γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, una resina de silicio, un silicato de sodio y/o potasio y/o litio, un zirconato, un titanato, una resina epoxi, una resina fenoxi, un acrílico y sus mezclas.

45 El aglutinante puede estar asociado con un agente reticulante de tipo fenólico, de tipo aminoplasto o de tipo diciandiamida. También pueden añadirse catalizadores ácidos a efectos de catalizar la reacción de reticulación.

Si la composición se encuentra en fase acuosa, puede utilizarse una sílice coloidal asociada con resinas como aglutinante.

50 Si la composición de revestimiento se encuentra en fase acuosa, la fase líquida está formada por agua y también puede contener hasta un 30% en peso de un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos miscibles en agua.

55 Si la composición de revestimiento se encuentra en fase orgánica, la fase líquida está compuesta en su totalidad por un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos miscibles entre sí.

60 El disolvente o disolventes orgánicos se seleccionan en función del aglutinante, de tal modo que éste último se disuelva o se establezca una dispersión del mismo. Ventajosamente, el disolvente o disolventes orgánicos se seleccionan de entre aguarrás mineral, alcoholes, cetonas, disolventes aromáticos y disolventes glicólicos, tal como glicol éteres, particularmente dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol, acetatos, polietilenglicol y nitropropano, y sus mezclas.

La composición de revestimiento puede asimismo contener un espesante si así lo requiere el tipo de aplicación, por ejemplo, si debe aplicarse por centrifugación por inmersión.

65 Ventajosamente, el contenido de agente espesante es inferior al 7% en peso en relación con el peso de la composición, y está preferentemente comprendido entre el 0,005% y el 7% en peso en relación con el peso de la composición.

ES 2 290 733 T3

Ventajosamente, el agente espesante se selecciona de entre derivados de celulosa, tales como hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, goma xantano, espesantes asociativos de tipo poliuretano o acrílico, sílices, silicatos, tales como silicatos de magnesio y/o litio opcionalmente tratados, o arcillas organofílicas, y sus mezclas.

5

La composición de revestimiento también puede comprender un agente lubricante en una cantidad suficiente para obtener un sistema autolubricado, seleccionado particularmente entre polietileno, politetrafluorometileno, MoS₂, grafito, polisulfonas, ceras y nitruros sintéticos o naturales, y sus mezclas.

10

Si se presenta en fase acuosa, la composición de revestimiento también puede contener otros aditivos compatibles con el aglutinante, seleccionados de entre un agente antiespumante, tal como antiespumante Schwego (hidrocarburo emulsionado), de Schwegman, un agente humectante, tal como nonilfenol etoxilado o un poliacohol etoxilado, un agente tensoactivo, tal como Aerosol TR 70 (sulfosuccinato de sodio), de Cytec, y un biocida, tal como Ecocide D₇₅, de Progiva, y un ácido débil, tal como ácido bórico, con el fin de ajustar el pH de la composición.

15

De manera preferida, la composición de revestimiento contiene los siguientes ingredientes:

20

- entre un 10% y un 40% en peso de, por lo menos, un metal en forma de partículas;
- entre un 0,5% y un 10% en peso de un agente de refuerzo de la propiedad anticorrosión para la composición, seleccionado entre itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, en forma de óxidos o sales, opcionalmente asociado con óxido de molibdeno MoO₃;

25

- hasta un 7% en peso de un espesante;
- entre un 3% y un 20% en peso de un aglutinante;
- hasta un 3% en peso, preferentemente entre un 0,05% y un 2% en peso de un silicato de sodio y/o de potasio y/o de litio;

30

- hasta un 7% en peso de uno o más agentes lubricantes;

35

- entre un 1% y un 30% en peso de un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos;
- opcionalmente, entre un 0,1% y un 10% en peso de un ácido mineral débil, tal como ácido bórico;
- opcionalmente, entre un 0,01% y un 1% en peso de un tensoactivo aniónico; y
- agua hasta llegar al 100%.

40

Si el agente de refuerzo de la propiedad anticorrosión mencionado anteriormente está asociado con óxido de molibdeno, éste último representa preferentemente entre un 0,5% y un 2% en peso de la composición.

Evidentemente, la presente invención se extiende también a revestimientos anticorrosión aplicados a piezas metálicas utilizando las composiciones mencionadas anteriormente.

45

La aplicación puede llevarse a cabo por pulverización, escurrimiento por inmersión o centrifugación por inmersión, sometiéndola a continuación la capa de revestimiento a una operación de cocción (por convección o por infrarrojos, por ejemplo), preferentemente llevada a cabo a una temperatura comprendida entre 70°C y 350°C, durante aproximadamente entre 10 y 60 minutos, por convección.

50

Según una forma de realización ventajosa, el revestimiento anticorrosión deriva de una operación de aplicación que incluye, antes de la operación de cocción, una operación de secado de las piezas metálicas revestidas (por convección o por infrarrojos, por ejemplo), particularmente por convección a una temperatura del orden de 70°C durante aproximadamente entre 10 y 30 minutos sobre una línea.

55

En estas condiciones, el grosor de la película seca aplicada de este modo está comprendido entre 3 μm (11 g/m²) y 15 μm (55 g/m²), preferentemente entre 4 μm (15 g/m²) y 10 μm (40 g/m²), más preferentemente entre 5 μm (18 g/m²) y 10 μm (40 g/m²).

60

La presente invención también se extiende al substrato metálico, preferentemente en acero, provisto de un revestimiento anticorrosión aplicado utilizando las composiciones mencionadas anteriormente.

65

Éste, a su vez, puede estar revestido con otro revestimiento a efectos de reforzar adicionalmente algunas propiedades, tales como la protección anticorrosión o la lubricación. Un revestimiento de refuerzo de la protección anticorrosión puede contener un silicato alcalino, particularmente un silicato de sodio y/o potasio y/o litio, un zirconato, un titanato, una resina epoxi, una resina fenoxi, un acrílico y sus mezclas, estando opcionalmente asociadas dichas resinas con una sílice coloidal. Un revestimiento para la lubricación puede contener un agente lubricante, seleccionado entre polietileno, politetrafluoroetileno, MoS₂, grafito, polisulfonas, ceras y nitruros sintéticos o naturales, y sus mezclas.

ES 2 290 733 T3

Ensayos de corrosión

A) Efecto del óxido de itrio (Y_2O_3) en fase acuosa, opcionalmente asociado con óxido de molibdeno (MoO_3), sobre la eficacia anticorrosión

5

Se llevaron a cabo experimentos comparativos sobre las composiciones de revestimiento indicadas en la tabla 1.

TABLA 1

10

% en peso	Composición			
	1	2	3	4
Y_2O_3 ¹	0	3,0	0	3,0
MoO_3	0	0	0,9	0,9
Zinc ²	23,6			
Aluminio ³	3,0			
Silano A187 ⁴	10,1			
Silicato de sodio 20N32 ⁵	0,9			
Rempcopal [®] N4 100 ⁶	1,4			
Rempcopal [®] N9 100 ⁷	1,6			
Dipropilenglicol	7,5			
Aerosil [®] 380 ⁸	<0,1			
Schwego Foam [®] 8325 ⁹	0,5			
Ácido bórico	0,8			
Agua desionizada	Hasta 100%			

15

20

25

30

¹ Y_2O_3 de 99,9% de pureza (Rhodia)

² Zinc en forma de pasta, aproximadamente 92% en aguarrás mineral (80% Alu Stapa PG Chromal VIII, de Eckart Werke)

³ Aluminio, aproximadamente 80% en dipropilenglicol

⁴ γ -glicidoxipropil-trimetoxisilano (Crompton)

35

⁵ Silicato de sodio (Rhodia)

⁶ Agente humectante de tipo nonilfenol etoxilado (Uniqema)

⁷ Agente humectante de tipo nonilfenol etoxilado (Uniqema)

⁸ Agente antisedimentación de tipo sílice (Degussa)

40

⁹ Agente antiespumante de tipo hidrocarburo

Muestras preparadas

45

- Substrato tratado: tornillos de acero desgrasados, tratados con chorro de arena

- Aplicación de la composición de revestimiento: centrifugación por inmersión

- Cocción: 25 min a 310°C

50

- Peso de la capa de revestimiento: 26 ± 2 g/m²

Los tornillos de acero tratados de este modo se analizaron por pulverización de sal según el estándar NFISO 9227. Los resultados de resistencia a pulverización de sal se indican en la tabla 2.

55

TABLA 2

60

Composición	Y_2O_3 (% en peso)	MoO_3 (% en peso)	Resistencia a pulverización de sal (nº de horas)
1	0	0	140-260
2	3	0	840
3	0	0,9	500
4	3	0,9	1.300

65

ES 2 290 733 T3

La tabla 2 muestra claramente que la adición de óxido de itrio Y_2O_3 a las composiciones de revestimiento aumenta la resistencia a la pulverización de sal en las muestras tratadas con estas composiciones.

Además, cuando el óxido de itrio Y_2O_3 está asociado con óxido de molibdeno MoO_3 , la eficacia anticorrosión mejora adicionalmente. Se observa una interacción o un efecto sinérgico entre Y_2O_3 y MoO_3 , lo que aumenta la eficacia anticorrosión de la composición.

B) *Efecto del zinc aleado con un 7% de aluminio (Stapa Zn_4Al_7 , de Eckhart Werke) sobre la eficacia anticorrosión*

Se llevaron a cabo experimentos comparativos sobre las composiciones de revestimiento indicadas en la tabla 3.

TABLA 3

Composición	
5	Idéntica a la composición nº 3
6	Idéntica a la composición nº 4
7	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el 30% en peso de zinc se sustituye por zinc aleado con un 7% en peso de aluminio (Stapa Zn_4Al_7 , de Eckhart Werke)

Muestras preparadas

- Substrato tratado: tornillos de acero desgrasados, tratados con chorro de arena
- Aplicación de la composición de revestimiento: centrifugación por inmersión
- Cocción: 25 min a 310°C
- Peso de la capa de revestimiento: 26 ± 2 g/m²

Los tornillos de acero tratados de este modo se trataron con las composiciones indicadas en la tabla 3, y a continuación se analizaron por pulverización de sal según el estándar NFISO 9227.

Los resultados de resistencia a pulverización de sal se indican en la tabla 4.

TABLA 4

Composición	Y_2O_3 (% en peso)	MoO_3 (% en peso)	Stapa Zn_4Al_7/Zn (% en peso)	Resistencia a pulverización de sal (nº de horas)
5	0	0,9	0	450
6	3	0,9	0	1.370
7	3	0,9	30	1.900

La tabla 4 muestra que la eficacia anticorrosión de la composición mejora con zinc aleado en comparación con zinc.

C) *Efecto del cloruro de cerio en fase acuosa sobre la eficacia anticorrosión*

Se llevaron a cabo experimentos comparativos sobre las composiciones de revestimiento indicadas en la tabla 5.

TABLA 5

Composición	
8	Idéntica a la composición nº 3
9	Idéntica a la composición nº 1 con la diferencia de que se añade un 0,5% en peso de cloruro de cerio además de los otros ingredientes
10	Idéntica a la composición nº 1 con la diferencia de que se añade un 2% en peso de cloruro de cerio además de los otros ingredientes

ES 2 290 733 T3

Muestras preparadas

- Substrato tratado: tornillos de acero desgrasados, tratados con chorro de arena
- Aplicación de la composición de revestimiento: centrifugación por inmersión
- Cocción: 25 min a 310°C
- Peso de la capa de revestimiento: 26 ± 2 g/m²

Los tornillos de acero tratados de este modo se trataron con las composiciones indicadas en la tabla 5, y a continuación se analizaron por pulverización de sal según el estándar NFISO 9227.

Los resultados de resistencia a pulverización de sal se indican en la tabla 6.

TABLA 6

Composición	Cloruro de cerio (% en peso)	Resistencia a pulverización de sal (nº de horas)
8	0	200
9	0,5	500
10	2	770

La tabla 6 muestra claramente que la adición de cloruro de cerio a composiciones de revestimiento aumenta la resistencia a la pulverización de sal de las muestras tratadas con estas composiciones.

D) Efecto del carbonato de itrio en fase acuosa sobre la eficacia anticorrosión

Se llevaron a cabo experimentos comparativos sobre las composiciones de revestimiento indicadas en la tabla 7.

TABLA 7

Composición	
11	Idéntica a la composición nº 1
12	Idéntica a la composición nº 3 con la diferencia de que en la composición está presente un 0,8% en peso de MoO ₃ en lugar de un 0,9%
13	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que un 3% en peso de Y ₂ O ₃ se sustituyen por un 6,9% en peso de carbonato de itrio
14	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que un 3% en peso de Y ₂ O ₃ se sustituyen por un 6,9% en peso de carbonato de itrio y en la composición está presente un 0,8% en peso de MoO ₃ en lugar de un 0,9%

Los tornillos de acero se prepararon, trataron y analizaron tal como en el ejemplo 1. Los resultados de resistencia a pulverización de sal se indican en la tabla 8.

TABLA 8

Composición	Y ₂ O ₃ (% en peso)	MoO ₃ (% en peso)	Resistencia a pulverización de sal (nº de horas)
11	0	0	288
12	0	0,8	400
13	6,9	0	288
14	6,9	0,8	1.296

ES 2 290 733 T3

La tabla 6 muestra claramente que, cuando el carbonato de itrio está asociado con óxido de molibdeno MoO_3 , mejora la eficacia anticorrosión. Se observa una interacción o un efecto sinérgico entre carbonato de itrio y MoO_3 , lo que aumenta la eficacia anticorrosión de la composición.

5

E) Efecto de diversos óxidos en fase acuosa sobre la eficacia anticorrosión

Se llevaron a cabo experimentos comparativos sobre las composiciones de revestimiento indicadas en la tabla 9.

10

TABLA 9

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Composición	
15	Idéntica a la composición nº 1
16	Idéntica a la composición nº 3
17	Idéntica a la composición nº 2
18	Idéntica a la composición nº 4
19	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que el Y_2O_3 es suministrado por Sogemet
20	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el Y_2O_3 es suministrado por Sogemet
21	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por CeO_2 suministrado por Rhodia
22	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por CeO_2 suministrado por Rhodia
23	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por CeO_2 suministrado por Sogemet
24	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por CeO_2 suministrado por Sogemet
25	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por La_2O_3 suministrado por Rhodia
26	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por La_2O_3 suministrado por Rhodia
27	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por La_2O_3 suministrado por Sogemet
28	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por La_2O_3 suministrado por Sogemet
29	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por Pr_6O_{11}
30	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por Pr_6O_{11}
31	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por Nd_2O_3
32	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por Nd_2O_3
33	Idéntica a la composición nº 2 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por ZrO_2
34	Idéntica a la composición nº 4 con la diferencia de que el Y_2O_3 se sustituye por ZrO_2

65

ES 2 290 733 T3

E-1) Electroquímica

- Substrato tratado: placas de acero desgrasadas y tratados con arena
- Aplicación de la composición de revestimiento: mediante un dispositivo de revestimiento manual
- Cocción: 25 min a 310°C
- Peso de la capa de revestimiento: $26 \pm 2 \text{ g/m}^2$

Se midió la resistencia de polarización de los revestimientos durante una hora con un analizador SOLAR-TRON 1250 (Schlumberger), expuesto al aire, con una velocidad de rastreo de 10 mV a $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los resultados de estas mediciones se indican en la tabla ± 10 . Cuanto mayor es el valor de la resistencia de polarización, mejor se espera que sea la eficacia anticorrosión de los revestimientos.

TABLA 10

Composición	Óxido	Óxido (% en peso)	MoO ₃ (% en peso)	Resistencia a la polarización ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
15	-	0	0	3.300
16	-	0	0,9	9.100
17	Y ₂ O ₃ Rhodia	3	0	n.d.
18	Y ₂ O ₃ Rhodia	3	0,9	12.100
21	CeO ₂ Rhodia	3	0	10.600
22	CeO ₂ Rhodia	3	0,9	12.000
23	CeO ₂ Sogement	3	0	10.000
24	CeO ₂ Sogement	3	0,9	12.000
25	La ₂ O ₃ Rhodia	3	0	n.d.
26	La ₂ O ₃ Rhodia	3	0,9	11.900
27	La ₂ O ₃ Sogement	3	0	9.300
28	La ₂ O ₃ Sogement	3	0,9	10.100
29	Pr ₆ O ₁₁	3	0	9.900
30	Pr ₆ O ₁₁	3	0,9	9.800
31	Nd ₂ O ₃	3	0	9.400
32	Nd ₂ O ₃	3	0,9	10.000
33	ZrO ₂	3	0	9.200
34	ZrO ₂	3	0,9	12.000

La tabla 10 muestra claramente que la adición de óxido de itrio, lantano, praseodimio, neodimio o zirconio a las composiciones de revestimiento aumenta la resistencia de polarización de los revestimientos, lo que indica que la resistencia a la corrosión de los revestimientos aumentará de forma similar.

ES 2 290 733 T3

E-2) Resistencia a la corrosión

Los tornillos de acero se prepararon, trataron y analizaron tal como en el ejemplo 1. Los resultados de resistencia a pulverización de sal se indican en la tabla 11.

TABLA 11

Composición	Óxido	Óxido (% en peso)	MoO ₃ (% en peso)	Resistencia a pulverización de sal (nº de horas)
15	-	0	0	288
16	-	0	0,9	400
17	Y ₂ O ₃ Rhodia	3	0	1.056
18	Y ₂ O ₃ Rhodia	3	0,9	>1.500
19	Y ₂ O ₃ Sogement	3	0	1.296
20	Y ₂ O ₃ Sogement	3	0,9	>1.656
21	CeO ₂ Rhodia	3	0	144
22	CeO ₂ Rhodia	3	0,9	720
23	CeO ₂ Sogement	3	0	144
24	CeO ₂ Sogement	3	0,9	792
25	La ₂ O ₃ Rhodia	3	0	336
26	La ₂ O ₃ Rhodia	3	0,9	552
27	La ₂ O ₃ Sogement	3	0	552
28	La ₂ O ₃ Sogement	3	0,9	864
29	Pr ₆ O ₁₁	3	0	504
30	Pr ₆ O ₁₁	3	0,9	864
31	Nd ₂ O ₃	3	0	288
32	Nd ₂ O ₃	3	0,9	1.560
33	ZrO ₂	3	0	288
34	ZrO ₂	3	0,9	456

La tabla 11 muestra claramente que la adición de óxido de itrio, lantano, praseodimio, neodimio o zirconio a las composiciones de revestimiento aumenta la resistencia a la pulverización de sal de las muestras tratadas con estas composiciones. El mejor óxido parece ser Y₂O₃, aunque neodimio, praseodimio y lantano también dan muy buenos resultados.

Además, cuando el óxido se asocia con óxido de molibdeno MoO₃, la eficacia anticorrosión mejora adicionalmente. Se observa una interacción o un efecto sinérgico entre el óxido y MoO₃, lo que aumenta la eficacia anticorrosión de la composición.

ES 2 290 733 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de por lo menos un elemento seleccionado de entre itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, en forma de óxidos o sales, como agente de refuerzo para la composición de revestimiento anticorrosión que contiene un metal en forma de partículas, en fase acuosa u orgánica, para piezas metálicas.
2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque uno de los elementos mencionados anteriormente como agente de refuerzo de la propiedad anticorrosión está asociado con óxido de molibdeno MoO_3 .
- 10 3. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, para reforzar la eficacia de la protección anticorrosión proporcionada por el metal en forma de partículas, añadiéndose preferentemente éste último a la composición en forma de polvos de una estructura geométrica variable, homogénea o heterogénea, particularmente de una estructura esférica, laminar o lenticular.
- 15 4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el elemento utilizado es itrio, preferentemente en forma de óxido Y_2O_3 , o en forma de carbonato de itrio.
- 20 5. Utilización según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el óxido de itrio Y_2O_3 se utiliza en forma de partículas que presentan un tamaño de entre $1\ \mu\text{m}$ y $40\ \mu\text{m}$, con un D_{50} inferior a $3\ \mu\text{m}$.
6. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el elemento utilizado es cerio, preferentemente en forma de cloruro de cerio o en forma de óxido CeO_2 .
- 25 7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el elemento utilizado es La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 o ZrO_2 .
8. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizada** porque se utiliza óxido de molibdeno MoO_3 en una forma cristalina ortorrómbica esencialmente pura, que presenta un contenido en molibdeno superior al 60% en peso.
- 30 9. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizada** porque el óxido de molibdeno MoO_3 se encuentra en forma de partículas con un tamaño de entre $1\ \mu\text{m}$ y $200\ \mu\text{m}$.
- 35 10. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, **caracterizada** porque dicho agente de refuerzo para anticorrosión está asociado con óxido de molibdeno MoO_3 en una proporción en peso de $0,25 <$ agente de refuerzo para la anticorrosión: $\text{MoO}_3 < 20$, preferentemente $0,5 <$ agente de refuerzo para la anticorrosión: $\text{MoO}_3 < 16$, más preferentemente $0,5 <$ agente de refuerzo para la anticorrosión: $\text{MoO}_3 < 14$.
- 40 11. Composición de revestimiento anticorrosión para piezas metálicas, **caracterizada** porque la misma contiene:
- por lo menos, un metal en forma de partículas;
 - un agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición seleccionado de entre itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, en forma de óxidos o sales;
 - 45 - un aglutinante; y
 - agua, opcionalmente asociada con uno o más disolventes orgánicos, o bien uno o más disolventes orgánicos miscibles entre sí.
- 50 12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición está asociado con óxido de molibdeno MoO_3 .
- 55 13. Composición según la reivindicación 12, **caracterizada** porque la misma contiene de 0,5% a 2% en peso de óxido de molibdeno MoO_3 .
14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizada** porque la misma contiene de 10% a 40% en peso de por lo menos un metal en forma de partículas.
- 60 15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizada** porque el metal en forma de partículas se selecciona de entre zinc, aluminio, estaño, manganeso, níquel, sus aleaciones y sus mezclas.
16. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, **caracterizada** porque el metal en forma de partículas se selecciona de entre zinc, aluminio sus aleaciones y sus mezclas.
- 65 17. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, **caracterizada** porque la misma contiene de 0,5% a 10% en peso de dicho agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición, preferentemente de 1% a 8% en peso, más preferentemente de 1% a 7% en peso, en relación con el peso de la composición.

ES 2 290 733 T3

18. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizada** porque el agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición es el itrio, preferentemente en forma de óxido Y_2O_3 o en forma de carbonato de itrio.

5 19. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizada** porque el agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición es el cerio, preferentemente en forma de cloruro de cerio o en forma de óxido CeO_2 .

10 20. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, **caracterizada** porque el agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición se selecciona de entre La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 y ZrO_2 .

15 21. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19, **caracterizada** porque dicho agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición está asociado con óxido de molibdeno MoO_3 en una relación de pesos de $0,25 < agente\ de\ refuerzo\ para\ la\ anticorrosión:\ MoO_3 < 20$, preferentemente $0,5 < agente\ de\ refuerzo\ para\ anticorrosión:\ MoO_3 < 16$, más preferentemente $0,5 < agente\ de\ refuerzo\ para\ la\ anticorrosión:\ MoO_3 < 14$.

22. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 21, **caracterizada** porque la misma contiene de 3% a 20% en peso de un aglutinante orgánico y/o un aglutinante mineral, en fase acuosa u orgánica.

20 23. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 22, **caracterizada** porque el aglutinante se selecciona de entre un silano alcoxilado, opcionalmente organofuncionalizado, una resina de silicio, una sílice coloidal, un silicato de sodio y/o potasio y/o litio, un zirconato, un titanato, una resina epoxi, una resina fenoxi, un acrílico y sus mezclas, opcionalmente asociados con un agente de reticulación de tipo fenólico, de tipo aminoplasto o de tipo dicianidamida, o con un catalizador ácido.

25 24. Composición según la reivindicación 23, **caracterizada** porque el aglutinante es un silano organofuncionalizado, tal como γ -glicidoxipropil-trimetoxisilano y γ -glicidoxipropiltriethoxisilano.

30 25. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 24, **caracterizada** porque la misma contiene un disolvente orgánico seleccionado de entre aguarrás mineral, alcoholes, cetonas, disolventes aromáticos y disolventes glicólicos, tal como glicol éteres, particularmente dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol, acetatos, polietilenglicol y nitropropano, y sus mezclas.

35 26. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 25, **caracterizada** porque la misma contiene asimismo hasta un 7% en peso de un agente espesante.

40 27. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 26, **caracterizada** porque el agente espesante se selecciona de entre derivados de celulosa, tales como hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, goma xantano, espesantes asociativos de tipo poliuretano o acrílico, sílices, silicatos, tales como silicatos de magnesio y/o litio opcionalmente tratados, o arcillas organofílicas, y sus mezclas.

45 28. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 27, **caracterizada** porque la misma contiene asimismo un agente lubricante con el fin de obtener un sistema autolubricado seleccionado de entre polietileno, politetrafluoroetileno, MoS_2 , grafito, polisulfonas, ceras y nitruros sintéticos o naturales, y sus mezclas.

50 29. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 28, **caracterizada** porque la misma contiene asimismo un aditivo seleccionado de entre un agente antiespumante, un agente humectante, un tensoactivo y un biocida.

55 30. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 29, **caracterizada** porque la misma contiene:

- 50 - de 10% a 40% en peso de por lo menos un metal en forma de partículas;
- 55 - de 0,5% a 10% de un agente de refuerzo para la anticorrosión de la composición seleccionado de entre itrio, zirconio, lantano, cerio, praseodimio y neodimio, en forma de óxidos o sales, opcionalmente asociados con óxido de molibdeno MoO_3 ;
- hasta el 7% en peso de un espesante;
- 60 - de 3% a 20% en peso de un aglutinante;
- hasta el 3% en peso, preferentemente entre 0,05% y 2% en peso, de un silicato de sodio y/o potasio y/o litio;
- 65 - hasta el 7% en peso de uno o más agentes lubricantes;
- de 1% a 30% en peso de un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos, y
- agua hasta el 100%.

ES 2 290 733 T3

31. Composición según la reivindicación 30, **caracterizada** porque la misma contiene asimismo de 0,1 a 10% en peso de un ácido mineral débil, tal como el ácido bórico.

5 32. Composición según la reivindicación 30 ó 31, **caracterizada** porque la misma contiene asimismo de 0,01 a 1% en peso de un tensoactivo aniónico.

10 33. Revestimiento anticorrosión para piezas metálicas, **caracterizado** porque el mismo se obtiene a partir de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 31, mediante pulverización, escurrimiento por inmersión, o centrifugación por inmersión, cociéndose la capa de revestimiento por convección o infrarrojos, por ejemplo, preferentemente llevándose a cabo a una temperatura comprendida entre 79°C y 350°C, durante 10 a 60 minutos, por convección.

15 34. Revestimiento anticorrosión para piezas metálicas según la reivindicación 33, **caracterizado** porque, antes de la operación de cocción, las piezas metálicas revestidas se secan por convección o infrarrojos, por ejemplo, particularmente por convección a una temperatura del orden de 70°C durante 10 a 30 minutos, por convección sobre una línea.

20 35. Revestimiento anticorrosión para piezas metálicas según la reivindicación 33 ó 34, **caracterizado** porque el mismo se aplica a las piezas metálicas que deben protegerse con un grosor de película seca de entre 3 μm (11 g/m^2) y 15 μm (55 g/m^2), preferentemente entre 4 μm (15 g/m^2) y 10 μm (40 g/m^2), más preferentemente entre 5 μm (18 g/m^2) y 10 μm (40 g/m^2).

25 36. Substrato metálico, preferentemente en acero, que presenta un revestimiento anticorrosión según una de las reivindicaciones 3 a 35.

30 37. Substrato según la reivindicación 36, **caracterizado** porque el propio revestimiento anticorrosión está revestido con otro revestimiento que comprende un silicato alcalino, particularmente un silicato de sodio y/o potasio y/o litio, un acrílico, un zirconato, un titanato, un silano, una resina epoxi, una resina fenólica o una de sus mezclas, asociándose opcionalmente estas resinas con una sílice coloidal.

35 38. Substrato según la reivindicación 36, **caracterizado** porque el propio revestimiento anticorrosión está revestido con otro revestimiento que comprende un agente lubricante seleccionado de entre polietileno, politetrafluoroetileno, MoS_2 , grafito, polisulfonas, ceras y nitruros sintéticos o naturales, y sus mezclas.

40

45

50

55

60

65