



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 965**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08832271 .4**

96 Fecha de presentación : **16.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2195373**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **Material inhibidor de la corrosión a base de sodalita de permanganato, composición de imprimador y metal revestido.**

30 Prioridad: **18.09.2007 US 973237 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73 Titular/es: **THE SHEPHERD COLOR COMPANY**
4539 Dues Drive
Cincinnati, Ohio 46527, US

72 Inventor/es: **Boocock, Simon**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

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

Material inhibidor de la corrosión a base de sodalita de permanganato, composición de imprimador y metal revestido.

La invención se refiere a composiciones pigmentarias inhibidoras de la corrosión libres de cromo. Más particularmente, dichas composiciones se encuentran esencialmente libres de cromo hexavalente {Cr(VI)}. Las composiciones inventivas resultan útiles en revestimientos aplicados a modo de componente de imprimación de un sistema de revestimiento destinado a prevenir la corrosión de material en bobina de aluminio (2024-T3) o galvanizado en caliente o revestido con Zn-Al (Galvalume).

El cromo en forma de cromato (CrO_4^{2-}) es un pigmento preventivo de la corrosión muy utilizado y muy efectivo. Es el estándar *de facto* para la prevención de la corrosión en imprimaciones aplicadas sobre aluminio, en particular material de aluminio para la industria aeroespacial (2024-T3 y determinadas aleaciones de la serie 7000, por ejemplo). Además, el cromato hexavalente en forma de cromato de estroncio es la referencia para la prevención de la corrosión en imprimaciones sobre bobinas (tanto las basadas en epoxi-melamina, en poliéster o en otros sistemas de ligantes) aplicadas a cinc, cinc-aluminio o material en bobina galvanizado o electrogalvanizado similar.

Se ha investigado mucho con el fin de eliminar el cromo hexavalente de dichos sistemas de imprimación, estando impulsados estos esfuerzos por dos motivos relacionados. En primer lugar, el cromo hexavalente es tóxico; de esta manera se entienden los esfuerzos para identificar un sustituto para el cromato de estroncio que presente un rendimiento equivalente. En segundo lugar existen directivas europeas que imponen un límite al contenido de cromo, de manera que el producto manufacturado pueda reciclarse con mayor facilidad.

Por los motivos mencionados anteriormente se han llevado a cabo numerosos proyectos académicos de investigación (Progress in Organic Coatings 47(2003)174-182; Buchheit *et al.*), y un número incontable de desarrollos de producto en la industria dedicados a encontrar un sustituto para el cromato de estroncio. También existe una literatura de patentes sustancial que describe algunos de estos esfuerzos de la industria.

Sin embargo, en prácticamente todos los casos examinados se presenta uno o más problemas en los beneficios que se enuncian para los compuestos inventivos. Típicamente, el inhibidor libre de cromato que se reivindica no ha sido probado de hecho en un sistema de revestimiento sino únicamente en un imprimador. Esto podría ocultar un defecto del rendimiento, por ejemplo que el pigmento inhibidor conduzca a la formación de ampollas. En ocasiones, la composición enunciada se ofrece basándose en datos referidos a un sistema de revestimiento que se aplica únicamente sobre superficies de metal ferroso. Aunque se encuentre libre de cromo, el pigmento anticorrosivo proporciona un sobrepotencial electroquímico insuficiente para prevenir la corrosión de metales altamente reactivos tales como el aluminio o el cinc.

Finalmente, con frecuencia se defienden los beneficios de los pigmentos anticorrosivos libres de cromo basándose en ensayos acelerados de corta duración poco realistas, lo que el experto en la materia considera poco fiable. En efecto, muchas ofertas patentadas, al ser sometidas a ensayos independientes no consiguen mostrar la larga duración de la excelente prevención de la corrosión que se espera del cromato de estroncio en ensayos acelerados de referencia.

La presente invención supera dichas deficiencias, presentes en los pigmentos anticorrosivos libres de cromo de la técnica anterior. Evidencia que las composiciones inventivas pueden proporcionar un rendimiento equivalente al del cromato de estroncio al evaluarlas directamente y en paralelo frente al mismo en sistemas de revestimiento realistas, apropiados para el sustrato y para la aplicación final. La presente invención en una forma preferida utiliza una proporción de elementos en su composición que ya ha sido dada a conocer con anterioridad, aunque en un campo de aplicación totalmente diferente. Difiere de los sistemas dados a conocer en la técnica anterior en que esta proporción de elementos se utiliza para preparar un aluminato-silicato muy cristalino que cristaliza en forma de sodalita y que contiene a modo de aniones internos equilibradores de carga el permanganato (MnO_4^-). Esta composición general de materia ha sido muy publicada en revistas internacionales revisadas por homólogos y típicamente se representa mediante la fórmula siguiente: $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{MnO}_4)_{2-x}\text{OH}_x$, en la que x es un valor entre 0,1 y 0,9, y típicamente 0,5. Todas las publicaciones sobre la síntesis de dichas composiciones de sodalita equilibradas con permanganato se han centrado en las propiedades de color del pigmento acabado. Ninguna ha examinado la utilidad de dichos pigmentos como pigmentos anticorrosivos (ver Weller, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 4227-4240).

La presente invención proporciona composiciones acabadas comprendidas dentro de los intervalos anteriormente indicados que se encuentran, gracias al método sintético utilizado, esencialmente libres de sales solubles. Además, las composiciones dadas a conocer resultan más adecuadas para la utilización en aplicaciones de anticorrosión debido a que se ha ajustado su estabilidad frente a los ácidos mediante la utilización del encapsulado parcial o completo en sílice. Además, debido a la falta de contaminantes traza de sales, se mejora en gran medida su resistencia a la formación de ampollas de los sistemas de revestimiento típicos.

Breve resumen de la invención

La presente invención comprende la química, los procedimientos y los medios de aplicación de un pigmento anticorrosivo sustancialmente libre de cromo hexavalente. Dichos pigmentos pueden utilizarse sustituyendo directamente al cromato de estroncio en imprimadores destinados a material en bobina revestido con cinc o con aleación de cinc. Dichos pigmentos pueden utilizarse sustituyendo directamente al cromato de estroncio en imprimadores destinados a superficies de aleación de aluminio. Químicamente implica la reacción del aluminato sódico y del silicato sódico o del sílice coloidal con hidróxido sódico y permanganato sódico a una temperatura de entre 100°C y 110°C en un recipiente sellado bajo presión autógena. El producto intermediario resultante se lava para eliminar las sales no reaccionadas y opcionalmente se trata con ácido fosfórico diluido. Este segundo producto intermediario se somete a continuación a un procedimiento de deposición de Iler, en el que crece una vaina protectora de sílice amorfo en torno a los cristales de sodalita.

Esta forma preferida de la invención proporciona un pigmento de color violeta profundo que se encuentra esencialmente libre de sales solubles extrañas.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con el resumen proporcionado anteriormente, a continuación se proporciona una descripción detallada de las formas de realización preferentes de la presente invención.

Ejemplo 1 - se mezclaron intensivamente los ingredientes siguientes en un recipiente revestido de teflón: aluminato sódico, sílice coloidal, hidróxido sódico, permanganato sódico y agua. La proporción elemental de aluminio a silicio a manganeso en el lote de reacción era de 6:6:2; la proporción de sodio a sílice era de entre 8:6 y 10:6. La masa relativa de sólidos a agua era de entre 80:100 y 50:100. Se cerró herméticamente el recipiente y se elevó la temperatura del lote de reacción hasta 110°C, manteniéndolo a esta temperatura durante por lo menos 24 horas, y típicamente durante no más de 72 horas.

Tras el enfriamiento, se recupera el producto cristalino mediante filtración, se lava a continuación repetidamente para eliminar el exceso de hidróxido sódico o el permanganato no reaccionado. A continuación, puede secarse el producto y molerse hasta obtener el tamaño de partícula deseado utilizando cualesquier medios comunes de molienda.

Ejemplo 2 - se formó una suspensión del producto del Ejemplo 1 en agua a una proporción de 40% p/p. Se realizó un seguimiento del pH de la suspensión y se añadió gota a gota ácido fosfórico al 10% hasta que el pH de la suspensión se había estabilizado en un valor de entre 8,0 y 8,5. A continuación, la suspensión se agitó durante por lo menos una hora, recuperando seguidamente el pigmento mediante filtración. El producto se lavó repetidamente para eliminar las cantidades traza de sales y después se secó, proporcionando un sólido de flujo libre de color violeta profundo.

Ejemplo 3 - se formó una suspensión en agua de los pigmentos preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 ó 2, en una proporción en peso de aproximadamente entre 15% y 20% p/p. A la suspensión se añadió silicato sódico (grado N-40, PQ Corp.) en una proporción de 15 partes (en peso) por cada 100 partes de pigmento. Se calentó la suspensión hasta una temperatura de entre 80°C y 100°C bajo agitación constante. A la suspensión resultante se coañadió una solución al 10% de ácido sulfúrico y una solución al 10% de silicato sódico durante un periodo de 3 horas. La suspensión resultante se mantuvo a una temperatura de entre 65°C y 80°C durante la noche. Se recuperó el pigmento violeta mediante filtración y se lavó repetidamente hasta eliminar el sulfato sódico, se secó y después se molió hasta obtener un tamaño de partícula fino.

Ejemplo 4 - los pigmentos preparados de acuerdo con los ejemplos 1 a 3 se incorporaron en imprimadores para bobinas de acuerdo con la fórmula en la Tabla 1. A modo de control positivo se utilizó un imprimador pigmentado con cromato de estroncio. A modo de control negativo se utilizó una composición de imprimador en la que se habían sustituido todos los materiales anticorrosivos por pigmentos inertes (TiO_2 y talco). A continuación, cada superficie imprimada se recubrió externamente con un sistema compatible de revestimiento de bobinas, tal como se muestra en la tabla 2. En la Tabla 4 se ilustra el rendimiento relativo de deslaminación marginal y en la incisión de estos sistemas tras 1.000 horas de exposición a niebla salina.

Ejemplo 5 - los pigmentos preparados de acuerdo con los Ejemplos 1 a 4 se incorporaron en un revestimiento epoxi de 2 componentes aplicado en paneles de aluminio 2024-T3. La fórmula general del imprimador utilizado se ilustra en la Tabla 3. A modo de control positivo se utilizó un imprimador pigmentado de cromato de estroncio. A modo de control negativo se utilizó una composición de imprimador en el que todos los materiales anticorrosivos se habían sustituido por pigmentos inertes (TiO_2 y talco). A continuación, cada superficie imprimada se recubrió externamente con una capa final de epoxi compatible. En la Tabla 5 se ilustra el rendimiento relativo de deslaminación en bordes y en la incisión de estos sistemas tras 1.000 a 3.000 horas de exposición a niebla salina.

Tabla 1 - Sistema de imprimación para el revestimiento de bobinas

Componente de control positivo	Peso	Sólidos	
Dynapol LH820-04	50	0,5	25
CarboSil M-5	0,4	1	0,4
<i>Relleno - talco</i>	4	1	4
Tiona 696	8	1	8
<i>SrCrO4</i>	6,2	0,65	4,03
MPA	7,6	0	0
Molido en molino Eiger hasta 7 grados Herman			
Epikote 1004	6	0,5	3
Vestanat EP-B 1481	6	0,65	3,9
Dabco T12N	1	0,1	0,1
Nacure 1953 (al 5% en IPA)	2	0,05	0,1
Cymel 303 (al 80% en IPA)	2,5	1	2,5
Byk 355 (al 20% en nafta)	3	0,1	0,3
Nafta 150	3,3	0	0
Con un disco Cowles se dispersaron los componentes mencionados anteriormente			

- 5 Se prepararon muestras utilizando ejemplos de los pigmentos inventivos de los Ejemplos 1 y 2, mediante sustitución del cromato de estroncio peso por peso. Para mantener la proporción de volumen crítico de pigmento a concentración en volumen de pigmento dentro de los límites definidos por la fórmula anteriormente indicada también se realizaron ajustes de la carga de talco o de TiO₂ (Kronos 2059) en la fórmula anterior.
- 10 Se aplicaron películas de imprimación sobre paneles galvanizados en caliente o de Galvalume, sobre los que se había aplicado un pretratamiento de Henkel 1421, a una distancia de la diana (DFT) de 7 micrómetros utilizando un dosificador helicoidal. Las películas se curaron durante 35 a 40 segundos a una temperatura del horno de 343°C con el fin de alcanzar una temperatura pico del metal de 225°C.
- 15 Tabla 2 - Fórmula de capa final de poliéster

Molienda	CL	Gramos
Kronos 2310	5706	650
Bayferox M130		65
Dynapol LH530-02	4376	321,75
Solvesso 200	4533	125,6

Base aglutinante	Gramos	Sólidos
Dynapol LH530-02	300	60%
Cymel 303	105	99%
Solvesso 200	150	0%
BYK 392	10	50%
	565	

20

	Gramos
Molienda	31,0
Base aglutinante	36,0

Grados Herman 5-6

Molienda en molino Eiger continuamente a 3.500 rpm con perlas SEPR 1,0-1,2.

Nº 30wwr, 50 s de curado a 343º

Tabla 3 - Fórmula de imprimador epoxi de 2 componentes

Material	Parte A	
Epon 828	157,95	17,02
Modificador 8 Heloxi	30,01	3,23
Suspensio 201-NBA	5,48	0,59
Talco Nicron 503	43,63	4,70
Acetato de n-butilo	322,30	34,73
Gel de sílice Gasil 23F	27,05	2,91
Kronos 2310	21,16	2,28
Pigmento	300,50	32,38
Disperbyk 111	20,000	2,15
Molido hasta 5-6 grados Hegman		
Material	Parte B	
Epikure 3155 HY282	711,03	86,28%
Amina terciaria K54	55,22	6,70%
NBA	57,85	7,02%

Mezcla de las partes A y B en una proporción de 5:1 en peso.

5 Aplicación con dosificador helicoidal a una DFT a la diana de entre 1,0 y 1,5 mils

La fórmula genérica mencionada anteriormente se utilizó para la generación de todas las muestras de imprimador, incluyendo cromato de estroncio, en los Ejemplos 1 y 2 anteriormente, y un control negativo en el que se había sustituido todo el cromato de estroncio por TiO₂ Tiona 696. También se utilizó esta misma versión de control negativo a modo de capa final para todas las muestras.

10

Tabla 4 - Deslaminado marginal de revestimientos de bobina de poliéster LH820 sobre material en bobina galvanizado en caliente y tratado con Henkel 1421

Nombre	Ejemplo	101h	147h	218h	334h	406	482h	1016h
144-A	3	0	0	0	1	2	2	2
144-B	3	0	0	0	1	2	2	2
140-1								8
A1		0	0	0	1	1	3	
140-1								9
A2		0	2	2	7	>10	>10	
140-2								30
A1		0	0	1	3	6	6	
140-2								10
A2		0	2	2	3	4	5	
140-3								13
A1		0	0	1	2	3	4	
140-3								14
A2		0	0	2	3	5	9	
140-4								9
A1		0	2	3	5	6	7	
140-4								10
A2		0	0	3	9	8	8	
140-5								6
A1		0	1	3	8	6	7	
140-5								7
A2		0	0	0	3	4	8	
140-6								8
A1		0	0	0	2	2	6	
140-6								10
A2		0	1	1	2	3	6	
140-7								8
A1		0	1	2	2	3	3	
140-7								9
A2		0	2	2	7	8	10	

Las pruebas 140-1 a 140-7 corresponden a pigmentos anticorrosivos comerciales.

5 140-1 corresponde a cromato de estroncio. En 140-2 se utiliza el mismo peso de Halox 400 en sustitución de cromato de estroncio (es decir, 100% de Halox 400). En 140-3 se utiliza el mismo peso de la mezcla siguiente: Halox 400 (95%) y Halox 650 (5%) en lugar de cromato de estroncio. En 140-4 se utiliza el pigmento Heucophos SAPP a modo de sustituto 1:1 del cromato de estroncio (es decir, 100% de Heucophos SAPP).

10 En 140-5 se utiliza Heucophos SRPP en lugar de cromato de estroncio, 1:1 en peso (es decir, 100% de Heucophos SRPP). En 140-6 se utiliza el mismo peso de la mezcla siguiente en lugar de cromato de estroncio: Heucorin RZ (5%), Heucophos SAPP (95%). En 140-7 se utiliza el mismo peso de la mezcla siguiente en lugar de cromato de estroncio: Heucorin RZ (5%), Heucophos SRPP (95%).

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un material de sodalita-permanganato cristalino como un pigmento anticorrosivo.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que el material se encuentra sustancialmente libre de sales de traza.
3. Utilización según la reivindicación 1, en la que la proporción de elementos es $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{MnO}_4)_{2-x}\text{OH}_x$, en la que "x" puede encontrarse entre 0,1 y 0,9.
4. Utilización según la reivindicación 3, en la que $x=0,5$.
5. Utilización según la reivindicación 3, cuya estabilidad frente a los ácidos se incrementa mediante la deposición sobre el material de un revestimiento de sílice amorfa.
6. Composición metálica revestida que comprende un material en bobina revestido con cinc o aleación de cinc-aluminio depositado sobre el que se ha depositado una composición de imprimador que comprende un material de sodalita-permanganato cristalino en el que la proporción de elementos es $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{MnO}_4)_{2-x}\text{OH}_x$, en la que "x" puede encontrarse entre 0,1 y 0,9.
7. Composición metálica revestida que comprende una aleación de aluminio de calidad aeroespacial, con una capa final con un revestimiento de color, y que presenta depositada sobre la misma una composición de imprimador epoxi que comprende un material de sodalita-permanganato cristalino en el que la proporción de elementos es $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{MnO}_4)_{2-x}\text{OH}_x$, en la que "x" puede encontrarse entre 0,1 y 0,9.
8. Composición de imprimador que comprende un material de sodalita-permanganato cristalino en el que la proporción de elementos es $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{MnO}_4)_{2-x}\text{OH}_x$, en la que "x" puede encontrarse entre 0,1 y 0,9.
9. Composición de imprimador según la reivindicación 8, en la que el imprimador es un imprimador epoxi.