

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 381**

51 Int. Cl.:

**B05D 7/16** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04011507 .3**

96 Fecha de presentación: **14.05.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1479736**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2004**

54 Título: **Recubrimientos inhibidores de la corrosión**

30 Prioridad:  
**21.05.2003 GB 0311639**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.07.2012**

73 Titular/es:  
**Tata Steel UK Limited  
30 Millbank  
London SW1P 4WY, GB**

72 Inventor/es:  
**Bohm, Sivasambu;  
Longdon, Peter John;  
English, Timothy Harold;  
Bohm, Hennegama Liyanage Mallika y  
Williams, Byron**

74 Agente/Representante:  
**Lazcano Gainza, Jesús**

**ES 2 384 381 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

## Recubrimientos inhibidores de la corrosión

5 La presente invención se refiere a recubrimientos, y en particular, a recubrimientos que se usan en la prevención o inhibición de la corrosión de productos basados en metal tales como acero blando, acero recubierto de zinc, aluminio o magnesio, por ejemplo. La invención encuentra una aplicación particular en la protección contra la corrosión de material de bobinas de acero blando recubiertas y productos alargados.

10 Se debe entender que el término bobina recubierta o acero blando incluye una banda de acero, o productos a base de acero que tienen un calibre en el intervalo de 0,4 a 2 mm, ya sea con o sin recubrimientos metálicos a base de zinc o aleaciones de zinc/aluminio. Una composición de la aleación aplicada a la superficie de acero comprende de 100% de zinc a 100% de aluminio.

15 De manera similar se debe entender que el término producto alargado incluye los productos de base placa, perfiles laminados en caliente que tienen un calibre de hasta 25 mm, que se usan en aplicaciones tales como la industria de la construcción, construcción de puentes, industrias de ferrocarril y marítima, formación de tuberías e industrias de pilares.

20 La protección contra la corrosión de los productos basados en metal se logra actualmente por múltiples recubrimientos aplicados a estos. Así, una banda de acero blando protegida contra la corrosión, por ejemplo, comprende generalmente una banda de acero que tiene un calibre de aproximadamente 1 mm, que tiene una película delgada de zinc (20µm, por ejemplo) aplicada a ambos lados de esta. Las capas metálicas se tratan previamente después con un recubrimiento que comprende una capa delgada (0,1µm) de éter, una base de cromato o una composición libre de cromato para proporcionar una buena adherencia entre el sustrato metálico subyacente y una capa de imprimación superpuesta. Los sistemas típicos libres de cromato incluyen los compuestos a base de silano, zirconio o titanio. Debido a que la capa de pre-tratamiento es tan delgada, se apreciará que la capa de imprimación se aplica efectivamente casi a la superficie del metal. La capa de imprimación puede comprender un recubrimiento delgado (5 µm) de un poliéster o una resina basada en poliuretano con pigmento de cromato de estroncio o un pigmento libre de cromato derivado de fosfato, por ejemplo. Se proporciona protección adicional mediante la provisión de una capa posterior relativamente delgada (10 - 50 micras) en un lado de la banda y una capa superior más gruesa (20 a 300µm) en el otro lado de la banda.

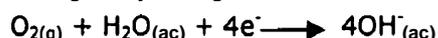
30 Los productos de metal recubiertos generalmente demuestran buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, si la integridad del producto se ve comprometida por el corte o arañazo del producto durante el transporte o la construcción, por ejemplo, la exposición de la superficie de metal subyacente resulta en la corrosión del producto en la superficie del metal, lo que eventualmente conduce a la deslaminación del recubrimiento orgánico adyacente a cualquier borde de corte tal como se describe más abajo. Tal corrosión de la superficie y el borde de corte deterioran aún más la integridad del producto comprometiendo así la vida útil de este.

40 Cuando las superficies recubiertas de la banda de acero blando recubierta con zinc descrita anteriormente se exponen a los agentes corrosivos atmosféricos como un resultado de un corte o arañazo, por ejemplo, el zinc se disuelve preferentemente para producir electrones e iones de zinc catódico. El oxígeno y el agua reaccionan con los electrones producidos en el sitio de zinc catódico para producir iones hidroxilo. Como resultado se produce un aumento en el pH local dentro del recubrimiento, lo que conduce a la degradación del recubrimiento. La incorporación de iones cromato o fosfato en el recubrimiento reduce la velocidad de la degradación del recubrimiento al inhibir la disolución de los iones de zinc y la consiguiente producción de iones hidroxilo en los sitios catódicos. Los iones de zinc reaccionan con cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) o fosfato en el imprimador para producir un cromato de zinc ( $\text{ZnCrO}_4$ ) o fosfato de zinc ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) precipitado. El zinc metálico se sacrifica por lo tanto para producir una capa protectora de cromato o fosfato y para inhibir, por lo tanto, la pérdida de hierro de la superficie del acero. Los mecanismos de la corrosión se detallan más abajo:

El zinc se disuelve para producir iones de zinc y electrones en un sitio anódico

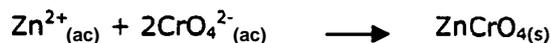
$$\text{Zn}_{(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

El oxígeno y el agua reaccionan con los electrones en el sitio catódico para producir iones hidroxilo.

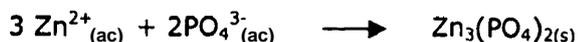


50

Los iones de zinc reaccionan con los iones cromato en el imprimador o se tratan previamente para producir un precipitado de cromato de zinc.



Alternativamente, los iones de zinc reaccionan con los iones de fosfato para producir un precipitado de fosfato de zinc:



5

Las dispersiones de cromato difícilmente solubles y las sales de fosfato se han usado ampliamente como pigmentos inhibidores para este propósito. El cromato se considera generalmente como un agente oxidante y un inhibidor anódico pero también hay evidencia de que, en su forma reducida ( $\text{Cr}^{3+}$ ) puede inhibir los procesos catódicos.

10

Por lo tanto, se apreciará que los recubrimientos usados actualmente que rodean la superficie de acero expuesta cortada o arañada proporcionan alguna protección temporal a la superficie de acero subyacente hasta que se consume el zinc en la capa de zinc expuesta.

15

Hay varias desventajas con este sistema. En primer lugar, los inhibidores de la corrosión a base de cromato son conocidos por ser tóxicos y muchos compuestos de Cr (VI) son cancerígenos. En segundo lugar, muchos de los inhibidores de fosfato forman compuestos que son solubles en ambientes ácidos que conducen al ampollamiento osmótico del recubrimiento. En tercer lugar, la provisión de inhibición de la corrosión consiste en la aplicación de capas múltiples a las superficies de la banda de acero galvanizado o suave, que es costoso y consumidor de tiempo y, además, las diferencias de grosor entre la capa posterior y la capa superior en los materiales de bobina recubierto conducen a la corrosión diferencial de las superficies superior e inferior de la banda de acero en los bordes cortados del mismo, lo que resulta en la deslaminación de la capa de recubrimiento orgánico. Para la corrosión en los bordes cortados, en particular, ya que la capa superior es más gruesa que la capa posterior, la velocidad de difusión del oxígeno a través de la capa superior es más lenta y como consecuencia llega menos oxígeno a la superficie superior del metal. Esto significa que la corrosión por debajo de la capa superior es predominantemente anódica por naturaleza lo que conduce a la producción de iones de zinc y la corrosión por debajo de la capa posterior es predominantemente catódica por naturaleza lo que conduce a la producción de iones hidroxilo. Los productos de corrosión del borde cortado incluyen hidróxido de zinc en forma de un gel, que es poroso y conduce a la deslaminación y pérdida de la capa protectora.

20

25

Se debe entender que el término "superficie superior" cuando se usa en relación a la superficie de metal se refiere a aquella superficie del metal a la que típicamente se aplicaría la capa superior, es decir, el grosor de los recubrimientos de protección. De manera similar, el término "superficie posterior" debe entenderse la superficie del metal a la que típicamente se aplica la capa posterior o más delgada de los recubrimientos de protección.

30

Por consiguiente, existe una necesidad de un recubrimiento inhibidor de la corrosión, que es libre de inhibidores de la corrosión a base de cromato o fosfato y es ambientalmente más aceptable. Existe además una necesidad de recubrimientos que comprendan menos capas.

35

El uso de recubrimientos de imprimadores inhibidores de la corrosión libres de cromato para la protección de sustratos de acero usados en la industria de la construcción se describe en WO 02/08345 A1. Los inhibidores de la corrosión libres de cromato comprenden minerales naturales de arcilla en los cuales se neutraliza la carga aniónica de las capas de aluminosilicato por cationes intercalados, que son capaces de formar un precipitado insoluble con los iones hidroxilo formados en el sitio catódico. Los cationes son además capaces de intercambiar con los iones de zinc de sacrificio producidos en el sitio catódico. Los inhibidores de la corrosión de WO 02/08345 A1 típicamente se aplican al sustrato en forma de una pintura, barniz o laca. Dichos recubrimientos son adecuados cuando la velocidad de los mecanismos de corrosión catódico y anódico es comparable en ambos lados de la banda de metal. Sin embargo, su capacidad para proporcionar resistencia a la corrosión en los bordes cortados se ve comprometida cuando el mecanismo predominante de corrosión en un lado de la banda de metal difiere de la del otro lado.

40

Por lo tanto existe una necesidad adicional de recubrimientos que proporcionen una buena resistencia a la corrosión contra los mecanismos de corrosión por aireación diferencial que ocurren adyacentes a las superficies superior y posterior de la banda de acero recubierta de zinc como resultado de la corrosión en los bordes cortados de la misma (corrosión del borde cortado). La presente invención se dirige a esta necesidad y las necesidades mencionadas anteriormente.

45

Los presentes inventores encontraron que al proporcionar un recubrimiento que comprende una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio aniónico (entrega de inhibidor anódico) en la superficie superior del producto

de metal y un recubrimiento que comprende una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio catiónico (entrega de inhibidor catódico) en la superficie posterior del producto de metal es posible evitar o inhibir los mecanismos de corrosión diferencial que ocurren en las superficies superior y posterior. De esta manera, es posible proteger de la corrosión los productos en banda de acero blando o de bobina recubierta.

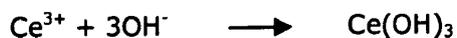
5

Un primer aspecto de la presente invención proporciona un producto de metal inhibidor de la corrosión que comprende un producto de metal que tiene una superficie superior y una posterior, la superficie posterior del mismo está provista de un recubrimiento que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio catiónico que comprende cationes, que forman un precipitado insoluble con los iones hidroxilo formados como resultado de la reacción de corrosión; el producto proporciona sobre la superficie superior de la misma un recubrimiento que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio aniónico que comprende aniones, que forman un precipitado insoluble con cationes formado en la superficie del metal, como resultado del proceso de corrosión.

10

15

Por ejemplo, los iones de cerio proporcionados en el recubrimiento proporcionado sobre la superficie posterior reaccionan con los iones hidroxilo producidos en el sitio catódico para producir un precipitado de hidróxido de cerio insoluble, como se ilustra más abajo:



20

Los recubrimientos aplicados a las superficies superior y posterior del producto de metal son adecuadamente capaces de reemplazar las capas de imprimación que se aplican actualmente en la protección contra la corrosión del producto de metal.

25

Sin querer estar limitados, se cree que los precipitados insolubles formados por los iones en las matrices de intercambio iónico, tanto de los recubrimientos aplicados a las superficies superior y posterior del producto proporcionan una capa protectora sobre la superficie del metal, que inhibe la corrosión adicional de la superficie del metal cuando el producto se corta o araña. La provisión de la matriz de intercambio catiónico en la superficie posterior del producto inhibe los mecanismos de corrosión predominantemente catódicos que ocurren en esa superficie. De manera similar, la provisión de la matriz de intercambio aniónico en la superficie superior del producto inhibe los mecanismos de corrosión predominantemente anódicos que ocurren allí.

30

Por el término "precipitado insoluble" debe entenderse que la constante de solubilidad en agua del precipitado es inferior a  $10^{-32}$ .

35

El recubrimiento proporcionado en la superficie posterior del producto de metal de acuerdo con el primer aspecto de la invención en adelante se referirá como imprimación de la superficie posterior. De manera similar, el recubrimiento proporcionado en la superficie superior de la banda de acero blando mencionado anteriormente en adelante se referirá como imprimación de la superficie superior. Se apreciará que los imprimadores aplicados a las superficies superior y posterior de acuerdo con el primer aspecto de la invención se distinguen de los imprimadores convencionales de la técnica anterior en virtud de la presencia de las matrices de intercambio iónico en las capas de imprimación de la superficie superior y posterior.

40

Los imprimadores de la superficie superior y posterior del primer aspecto de la invención se pueden aplicar a la superficie de metal tratada previamente y se caracterizan por una buena adherencia al mismo.

45

Los imprimadores se pueden formar también como un laminado con su capa posterior y superior suprayacente respectiva y este recubrimiento laminado se puede aplicar directamente a la superficie de metal obviando así la necesidad de aplicar las capas de imprimación y las capas superior o posterior en etapas separadas. Además, se encontró sorprendentemente que la composición del recubrimiento es capaz de proporcionar los productos de metal con resistencia a la corrosión durante un período prolongado de tiempo. El uso de fosfato e inhibidores que contienen cromato tóxico convencional pueden ser eliminados o reducidos significativamente. Además la corrosión acelerada asociada con la aireación diferencial en las superficies superior y posterior del producto de metal como resultado de la corrosión de borde de corte puede evitarse o reducirse significativamente.

50

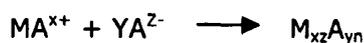
55

Los presentes inventores encontraron que cada uno de los recubrimientos comprende adecuadamente una mezcla homogénea del portador y la matriz de intercambio iónico. Otros ingredientes adecuados presentes en los recubrimientos de acuerdo con la presente invención pueden incluir agentes de suspensión, y extendedores (tal como sílice), agentes de flujo (típicamente acrílicos), reticuladores (típicamente aminas) y cualquier otro componente adicional del tipo adecuado para su inclusión en recubrimientos inhibidores de la corrosión como los proporcionados por la presente invención, que son compatibles con las matrices de intercambio iónico presentes en el mismo.

60

Los portadores adecuados incluyen cualquier polímero usado típicamente en la formulación de imprimadores

- 5 convencionales para productos de metal. El portador proporciona un vehículo para las matrices de intercambio iónico y facilita la adherencia de los imprimadores de las superficies superior y posterior de la invención al sustrato de metal subyacente. Los compuestos portadores adecuados incluyen los seleccionados del grupo que comprende cloruros de polivinilo, poliuretanos, resinas de poliéster, resinas epoxi, poliacetales (tales como polivinil butiral) y resinas alquídicas y similares.
- 10 El imprimador de la superficie posterior comprende adecuadamente de 5 a 15% en peso de una matriz de intercambio catiónico, preferentemente de 5 a 10% en peso y el resto comprende el portador y otros ingredientes adecuados.
- 15 La carga de cationes de la matriz de intercambio catiónico en el recubrimiento está típicamente en el intervalo de 60 a 90% en peso, preferentemente de 80 a 90% en peso. Se puede usar cualquier catión que sea capaz de formar hidróxidos insolubles. Sin embargo, los cationes preferidos incluyen calcio, cerio, estroncio, lantano, itrio, aluminio y magnesio. El cerio es particularmente preferido.
- 20 La matriz de intercambio catiónico se incorpora generalmente en la formulación final en forma de un polvo liofilizado o dispersión coloidal en un solvente polar que tiene un tamaño de partícula del orden de 0,025 a 5 µm en el estado exfoliada. Los solventes polares adecuados incluyen dioles y etilenglicol. Un estado totalmente exfoliado de pigmentos liofilizados de catión intercambiado se logra usando el siguiente procedimiento. Los pigmentos liofilizados se empapan en solventes hidroxilo funcionales, tales como etilenglicol que contiene 0,1% de sal de amonio cuaternario (por ejemplo cloruro de dimetil amonio dioctadecil) en una relación de solvente a pigmento de 5:1. La mayor parte del solvente se separa por filtración al vacío hasta que queda aproximadamente una relación 1:1 de solvente a pigmento. El pigmento húmedo se dispersa después en las resinas de base molidas usando una agitación a alta velocidad (3000 rpm / m) durante 30 minutos y luego 90 minutos en molino de bolas.
- 25 La matriz de intercambio catiónico se forma preferentemente a partir de nano-arcillas naturales o sintéticas tales como el grupo de esmectita de intercambio iónico (arcillas de bentonita). Se prefiere el uso del grupo de la esmectita de las arcillas de nano partículas sintéticas. Las dispersiones coloidales de arcillas sintéticas comprenden partículas de un tamaño del orden de 0,025 a 0,1µm de diámetro. Típicamente la forma exfoliada es un cristal individual en forma de disco con un grosor de 1 nm y un diámetro de 25 nm. Las arcillas de origen natural, por otro lado, comprenden partículas en forma de disco que tienen un grosor de 1 nm y un diámetro de 1µm en forma exfoliada. Se encontró sorprendentemente que estas diferencias físicas significan que el proceso de exfoliación de las arcillas sintéticas es mucho más fácil que el de las arcillas naturales. Las arcillas sintéticas son, por lo tanto, mucho más fáciles de incorporar en una matriz de polímero, tienen una capacidad aumentada de intercambio iónico, propiedades de barrera mejoradas y una mayor estabilidad térmica en comparación con las arcillas naturales. Además, las arcillas sintéticas proporcionan adhesión mejorada contra los materiales de origen natural, ya que el tamaño de partícula más pequeño proporciona un contacto más íntimo entre el polímero y el sustrato.
- 30 Las matrices de intercambio catiónico tienen una constante de solubilidad en agua de menos de  $10^{-30}$  y por lo tanto se pueden considerar que son esencialmente insolubles en agua. Los cationes inhibidores de la corrosión solamente se liberan cuando la matriz entra en contacto con los iones de metal producidos durante el proceso de corrosión en la superficie del metal. Esto evita la pérdida prematura de los cationes inhibidores de la corrosión a través de la degradación o lixiviación con agua de lluvia, por ejemplo. Tal insolubilidad en agua evita sustancialmente además la formación de ampollas osmóticas, y de este modo simplifica la formulación de los recubrimientos.
- 35 El imprimador de la capa superior comprende adecuadamente de 5 a 15% en peso de una matriz de intercambio aniónico y preferentemente de 5 a 10% en peso de una matriz de intercambio aniónico, el resto es del portador y opcionalmente otros compuestos adecuados. La matriz de intercambio aniónico comprende aniones que son capaces de formar precipitados insolubles con los iones metálicos generados como resultado del proceso de corrosión en la superficie del metal.
- 40 Sin querer estar limitados, se cree que la producción de iones hidroxilo y el posterior aumento del pH después de la exposición de la superficie del metal a los elementos corrosivos libera aniones ( $A^{z-}$ ) de la matriz de intercambio aniónico, que después forman precipitados de metal mixto y metal insoluble con los iones metálicos formados en la superficie del metal del proceso de corrosión de acuerdo con el siguiente mecanismo. Además, también se cree que la matriz de intercambio aniónico atrapa cualquier ión de cloruro libre presente en el imprimador de la superficie superior, ya sea como resultado de su difusión desde el medio ambiente o por la degradación del material de la propia capa superior.
- 45
- 50
- 55



- 60 Los aniones ( $A^{z-}$ ) liberados aumentan la polarización del ánodo por la reacción con los iones de los metales corrosivos para producir ya sea películas delgadas pasivas o capas mixtas de metal, que cubren el ánodo (superficie de metal activo) y disminuyen la transferencia de electrones. Típicamente, los aniones liberados conducen a un cambio en el

potencial electroquímico del potencial de corrosión libre de la superficie del metal activo a valores más positivos, lo que va acompañado por una reducción en la corriente de corrosión libre.

El grosor del imprimador de la superficie superior es, en general, del orden de 5 a 10 micras.

La carga aniónica de la matriz de intercambio aniónico en el imprimador de la superficie superior está típicamente en el intervalo de 10 a 20%, preferentemente de 10 a 12%. La carga de aniones puede, sin embargo, aumentarse mediante síntesis hidrotérmica. Se puede usar cualquier anión que sea capaz de formar precipitados insolubles con los iones metálicos. Sin embargo, los aniones preferidos incluyen pirofosfato ( $P_2O_7^{2-}$ ), cromato ( $CrO_4^{2-}$ ), silicato ( $SiO_4^{2-}$ ) y molibdato ( $MoO_4^{2-}$ ). Los iones de pirofosfato ( $P_2O_7^{2-}$ ) son particularmente preferidos.

La matriz de intercambio aniónico se proporciona generalmente en forma de un polvo o dispersión coloidal que tiene un tamaño de partícula del orden de 0,1 a 1 micrómetro en la forma exfoliada.

Las matrices de intercambio aniónico tiene una constante de solubilidad en agua de menos de  $10^{-30}$  y por lo tanto se pueden considerar que son esencialmente insolubles en agua. Los aniones inhibidores de la corrosión sólo se liberan cuando la matriz entra en contacto con los electrolitos corrosivos de la atmósfera. Esto evita la pérdida prematura de los aniones inhibidores de la corrosión a través de la lixiviación del agua de lluvia, por ejemplo. Tal insolubilidad en agua también evita sustancialmente la formación de ampollas osmóticas, simplificando de este modo la formulación de los recubrimientos de imprimación.

La matriz de intercambio aniónico se forma preferentemente a partir de nano-arcillas catiónicas naturales o sintéticas tales como las arcillas hidrotalcita de intercambio iónico. Las arcillas aniónicas de hidrotalcita son un hidróxido de doble capa, con la fórmula general  $[M^{2+}_x M^{3+}_{1-x} (OH)_2]^{x+}_{intra} [A^{n-}_{x/n} zH_2O]^{x-}_{inter}$  donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes metálicos, A es el anión e intra e inter denotan el dominio de capa intra y el espacio de capa inter respectivamente. Las capas huéspedes se cargan positivamente por la sustitución de los cationes metálicos divalentes con los trivalentes. La carga positiva se compensa por los aniones de las capas intermedias. Los aniones de las capas intermedias  $A^{n-}$  son intercambiables, y la inserción de diversos aniones inhibidores de la corrosión en capas intermedias (intercalación) puede dar hidrotalcitas con nuevas funciones. Las hidrotalcitas cuyos aniones de las capas intermedias son el carbonato ( $CO_3$ -hidrotalcita) se descomponen en óxido a 500°C, liberando  $CO_2$  y  $H_2O$ , y se transforman en un  $MgO-Al_2O_3$  sólido; [(Ref-A. Viccari, Applied Clay Science, 14 161 (1999)]. Las hidrotalcitas exhiben una capacidad de intercambio aniónico de ~ 3 meq/g [S. Mitaya, *Clays and Clay Minerals*, 31,305, (1983) y T. Kameda, T. Yoshioka, Uchida M. y Okuwaki A., *Chem. Lett.*, 1136, (2000).

La hidrotalcita exhibe una estructura de capas similar a la brucita ( $Mg(OH)_2$ ), pero la sustitución aleatoria de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  en las posiciones octaédricas resulta en una capa cargada positivamente.

Como se indicó anteriormente, se prefiere el uso de nano-arcillas sintéticas. Las arcillas aniónicas sintéticas comprenden partículas de un tamaño del orden de 0,025 a 0,1µm de diámetro. Típicamente la forma exfoliada es un disco en forma de cristal individual con un grosor de 0,92nm y un diámetro de 25 nm. Las arcillas de origen natural, por otro lado, comprenden partículas en forma de disco que tienen un grosor de 1 nm y un diámetro de 1µm en forma exfoliada. Como se indicó anteriormente, esto significa que el proceso de exfoliación de arcillas sintéticas es mucho más fácil que la de las arcillas naturales. Las arcillas aniónicas sintéticas son por lo tanto mucho más fácil de sintetizar con aniones inhibidores de corrosión deseables y de incorporar en una matriz de polímero, tienen una capacidad de intercambio iónico aumentada, propiedades barrera mejoradas y una mayor estabilidad térmica en comparación con las arcillas naturales. Además, las arcillas sintéticas proporcionan una mejor adhesión contra los materiales de origen natural, ya que el tamaño de partícula más pequeño proporciona un contacto más íntimo entre el polímero y el sustrato.

De lo anterior se apreciará que los recubrimientos de la banda de acero blando de inhibidores de la corrosión de acuerdo con el primer aspecto de la invención son por lo tanto capaces de exhibir propiedades de "liberación y almacenamiento inteligentes", ya que los cationes inhibidores de la corrosión en la matriz de intercambio catiónico solamente se liberan en respuesta a su contacto con el electrolito corrosivo una vez que se han consumido las partículas de zinc en el área que rodea la superficie de acero expuesta. De manera similar, los aniones inhibidores de la corrosión en la matriz de intercambio aniónico solamente se liberan en respuesta al aumento del pH y la producción asociada con los iones hidroxilo derivada del proceso de corrosión que ocurre en la superficie del metal.

La formación de la capa insoluble en la superficie del metal proporciona por lo tanto una barrera a la corrosión adicional de la superficie del metal. Además, la inclusión de las matrices de intercambio catiónico en los recubrimientos de la invención reduce la cantidad de inhibidores de corrosión tóxicos que normalmente se requieren para proteger el producto de metal de la corrosión. Además, la protección a la corrosión se puede lograr mediante la aplicación de un recubrimiento laminado que comprende el imprimador de la invención y su capa superior o posterior asociada a la superficie de metal en una sola etapa ahorrando así el tiempo y los gastos asociados con las etapas implicadas en la formación de ambos, una imprimación y la capa superior.

Mediante el uso de una combinación adecuada de matrices de intercambio aniónico y catiónico en los recubrimientos

del primer aspecto de la invención, puede eliminarse el uso de inhibidores de corrosión más tóxicos o reducirse significativamente. Adicionalmente, ya que las matrices de intercambio iónico son insolubles, se elimina o se reduce significativamente el potencial de fallo del recubrimiento resultante del ampollamiento osmótico.

5 De lo anterior se apreciará que mediante la inclusión de las matrices de intercambio iónico en un recubrimiento protector de la corrosión, puede lograrse la sustitución total o parcial de los inhibidores de la corrosión existentes por las matrices de intercambio iónico.

10 Un segundo aspecto de la invención proporciona un método para evitar o inhibir la corrosión de un producto de metal que comprende las etapas de aplicar a la superficie superior de pre-tratada del mismo un recubrimiento que comprende una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio aniónico que comprende aniones, que forman un precipitado insoluble con cationes formados en la superficie del metal como resultado del proceso de corrosión y aplicar a la superficie posterior pre-tratada del mismo un recubrimiento que comprende una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio catiónico que comprende cationes, que forman un precipitado insoluble con los iones hidroxilo formados como resultado de la reacción de corrosión.

Como se indicó anteriormente, los recubrimientos aplicados a las superficies superior y posterior del producto de metal son adecuadamente capaces de reemplazar las capas de imprimación de la técnica anterior.

20 Las superficies superior y posterior pueden pre-tratarse superficial o químicamente antes de la aplicación de las capas de imprimación. El producto de metal se limpia preferentemente antes de la etapa de pre-tratamiento. Si el producto de metal está en forma de una banda, preferentemente se limpia con una pintura primaria reactiva de álcali o plasma antes del pre-tratamiento. Si el producto de metal es un producto alargado como se describió anteriormente, se limpia más convenientemente mediante limpieza por chorro abrasivo.

25 Cuando los productos de metal son productos en banda a base de acero, estos se recubren preferentemente con aluminio o zinc o una aleación de zinc aluminio antes de la aplicación de los imprimadores de la superficie superior y posterior descritos anteriormente.

30 Los imprimadores de la superficie superior y posterior pueden aplicarse a la superficie de metal mediante técnicas de recubrimiento de la bobina, pintura, pulverización o laminación, las que son bien conocidas por un experto.

Se apreciará que la invención también proporciona el uso de una primera composición que comprende un vehículo y una resina de intercambio catiónico y una segunda composición que comprende un vehículo y una resina de intercambio aniónico para prevenir o inhibir la corrosión de una banda de acero blando.

35 Un tercer aspecto de la invención proporciona una composición inhibidora de la corrosión para un producto de metal que comprende un vehículo y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio aniónico que comprende aniones, que forman un precipitado insoluble con los iones metálicos formados en la superficie del metal a partir del proceso de corrosión y de ese modo prevenir o inhibir la corrosión de la superficie de metal subyacente.

40 La composición de acuerdo con el tercer aspecto se usa adecuadamente como un imprimador de la superficie superior y se puede formar como una capa laminada con su respectiva capa superior, que puede aplicarse después directamente a la superficie superior del producto de metal, eliminando así la necesidad de aplicar la capa superior y de imprimación en etapas separadas. Tal laminado puede ser usado para reemplazar tanto la imprimación y acabado de productos metálicos recubiertos convencionalmente.

45 Los portadores adecuados para usar en las composiciones del tercer aspecto de la invención incluyen, como se indicó anteriormente, cualquiera de los polímeros usados típicamente en la formulación de las capas superior y posterior convencionales para productos de bandas de acero blando o bobinas recubiertas. El portador proporciona un vehículo para las matrices de intercambio iónico y facilita la adherencia de ambas capas superior y posterior de la invención al sustrato metálico subyacente. Los compuestos portadores adecuados incluyen los seleccionados del grupo que comprende cloruros de polivinilo, poliuretanos, resinas de poliéster, resinas epoxi, poliacetales (tales como polivinil butiral) y resinas alquídicas. Las resinas de poliéster son particularmente preferidas. Otros ingredientes adecuados presentes en los recubrimientos de acuerdo con la presente invención pueden incluir agentes de suspensión, extendedores (tal como sílice), agentes de flujo (típicamente acrílico), reticuladores (típicamente aminas) y otros componentes adicionales del tipo adecuado para su inclusión en los recubrimientos inhibidores de corrosión como los proporcionados por la presente invención, que son compatibles con las matrices de intercambio iónico presentes en el mismo.

50 Como se indicó anteriormente, la matriz de intercambio aniónico comprende adecuadamente de 5 a 15% en peso de una matriz de intercambio aniónico y preferentemente de 5 a 10% en peso de una matriz de intercambio aniónico matriz, y el resto es el portador y los ingredientes adecuados y opcionalmente otros como se indicó anteriormente. La matriz de intercambio aniónico comprende aniones, que son capaces de formar precipitados insolubles con los iones metálicos generados como resultado del proceso de corrosión en la superficie del metal.

5 La carga aniónica de la matriz de intercambio aniónico en el recubrimiento está típicamente en el intervalo de 10 a 22%, preferentemente de 10 a 12%. La carga de aniones puede, sin embargo, ser aumentado mediante síntesis hidrotérmica. Cualquier anión que sea capaz de formar precipitados insolubles con los iones metálicos puede ser usado. Sin embargo, los aniones preferidos incluyen pirofosfato ( $P_2O_7^{2-}$ ), silicato ( $SiO_4^{2-}$ ) Y molibdato ( $MoO_4^{2-}$ ). Los iones pirofosfato ( $P_2O_7^{2-}$ ) son particularmente preferidos.

10 La matriz de intercambio aniónico se proporciona generalmente en forma de un polvo que tiene un tamaño de partícula del orden de 0,1 a 1 micra en la forma exfoliada.

15 Las matrices de intercambio aniónico tiene una solubilidad en agua constante de menos de  $10^{-30}$  y por lo tanto se puede considerar que son esencialmente insolubles en agua. Los aniones del inhibidor de corrosión solamente se libera cuando la matriz entra en contacto con los electrolitos corrosivos de la atmósfera. Esto evita la pérdida prematura de los aniones inhibidores de la corrosión a través de la lixiviación con el agua de lluvia, por ejemplo. Tal insolubilidad en agua también evita sustancialmente la formación de ampollas osmóticas, simplificando de este modo la formulación de recubrimientos de imprimación.

20 La matriz de intercambio aniónico se forma preferentemente de nano-arcillas catiónicas naturales o sintéticas tales como arcillas hidrotalcita de intercambio iónico. Las arcillas aniónicas de hidrotalcita son un hidróxido de doble capa, con la fórmula general  $[M^{2+}_x M^{3+}_{1-x} (OH)_2]^{x+}_{intra} [A^{n-}_{x/n} z H_2O^{1-x}]^{x-}_{inter}$  donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes metálicos, A es el anión e intra e inter denotan el dominio de capa intra y el espacio de capa inter respectivamente. Las capas huéspedes se cargan positivamente por la sustitución de los cationes metálicos divalentes con los trivalentes. La carga positiva se compensa por los aniones de la intercapa. Los aniones de la intercapa  $A^{n-}$  son intercambiables, y la inserción de diversos aniones inhibidores de corrosión en las capas intermedias (intercalación) puede dar hidrotalcitas con nuevas funciones. Las hidrotalcitas cuyos aniones de la capa intermedia son carbonato ( $CO_3$ -hidrotalcita) se descomponen en óxido a 500 °C, liberando  $CO_2$  y  $H_2O$ , y se transforman a un  $MgO-Al_2O_3$  sólido como se indicó anteriormente.

30 La hidrotalcita exhibe una estructura de capas similar a la brucita ( $Mg(OH)_2$ ), pero la sustitución de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  en las posiciones octaédricas resulta en una capa de carga positiva [(Ref-A. Viccari, *Applied Clay science*, 14 161 (1999)]. Las hidrotalcitas exhiben una capacidad de intercambio aniónico de ~ 3 meq/g [S. Mitaya, *Clays and Clay Minerals*, 31,305, (1983) y T.Kameda, T.Yoshioka,Uchida M. yOkuwaki A., *Chem..Lett.*,1136, (2000).

35 Como se indicó anteriormente, se prefiere el uso de nano-arcillas sintéticas. Las arcillas aniónicas sintéticas comprenden partículas de un tamaño del orden de 0,025 a 0,1µm de diámetro. Típicamente la forma exfoliada es un disco en forma de cristal individual con un grosor de 0,92nm y un diámetro de 25 nm. Las arcillas de origen natural, por otro lado, comprenden partículas en forma de disco que tienen un grosor de 1 nm y un diámetro de 1µm en forma exfoliada. Como se indicó anteriormente, esto significa que el proceso de exfoliación de arcillas sintéticas es mucho más fácil que la de las arcillas naturales. Las arcillas aniónicas sintéticas son por lo tanto mucho más fáciles de sintetizar con aniones inhibidores de corrosión deseables y de incorporar en una matriz de polímero, tienen una capacidad de intercambio iónico aumentada, propiedades barrera mejoradas y una mayor estabilidad térmica en comparación con las arcillas naturales. Además, las arcillas sintéticas proporcionan adhesión mejorada contra los materiales de origen natural, ya que el tamaño de partícula más pequeño proporciona un contacto más íntimo entre el polímero y el sustrato.

45 Se apreciará de lo anterior que las composiciones del tercer aspecto de la invención son por lo tanto capaces de exhibir las propiedades de "almacenamiento y liberación inteligente", ya que los aniones inhibidores de la corrosión en la matriz de intercambio aniónico solamente se liberan en respuesta al aumento del pH y la producción asociada de iones hidroxilo derivados del proceso de corrosión que ocurre en la superficie del metal.

50 Se apreciará que las composiciones de acuerdo con el tercer aspecto de la invención se pueden aplicar a un producto de metal para prevenir o inhibir la corrosión de los mismos. Un cuarto aspecto de la invención proporciona un método para prevenir o inhibir la corrosión de un producto de metal que comprende aplicar a la superficie pre-tratada del mismo una capa de una composición de acuerdo con el tercer aspecto de la invención. Las superficies metálicas se limpian preferentemente como se describió anteriormente y se someten a un pre-tratamiento químico o de superficie antes de la aplicación de la capa de imprimación.

55 Si el producto de metal se forma a partir de acero blando, las superficies se revisten preferentemente con zinc o aluminio o una aleación de aluminio y zinc antes de la aplicación de los imprimadores de la superficie superior y posterior descritos anteriormente.

60 Los imprimadores de la superficie superior y posterior pueden aplicarse a la superficie de metal mediante técnicas de recubrimiento de la bobina, pintura, pulverización, extrusión o moldeo por inyección o laminación, las que son bien conocidas por un experto. Las técnicas de laminación son particularmente preferidas.

Un quinto aspecto de la invención proporciona un producto de metal al que se le proporciona un recubrimiento que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio aniónico que comprende

aniones, que forman un precipitado insoluble con cationes formados en la superficie del metal como resultado del proceso de corrosión.

5 Un sexto aspecto de la invención proporciona una composición inhibidora de la corrosión para un producto de metal que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio catiónico que comprende cationes, que forman un precipitado insoluble con los iones hidroxilo formados en la superficie del metal a partir del proceso de corrosión y de ese modo prevenir o inhibir la corrosión de la superficie de metal subyacente, en donde la matriz de intercambio catiónico comprende una o más arcillas sintéticas. Como se indicó anteriormente, se encontró que el uso de arcillas sintéticas hace que el proceso de exfoliación sea más fácil que para las arcillas naturales. Sin querer estar limitados, se cree que las propiedades superiores de las arcillas sintéticas se pueden atribuir a su tamaño de partícula más pequeño. Las arcillas sintéticas son por lo tanto mucho más fáciles de incorporar en una matriz de polímero, tienen una capacidad aumentada de intercambio iónico, propiedades de barrera mejoradas y una mayor estabilidad térmica en comparación con las arcillas naturales. Además, las arcillas sintéticas proporcionan una adhesión mejorada contra los materiales de origen natural, ya que el tamaño de partícula más pequeño proporciona un contacto más íntimo entre el polímero y el sustrato.

20 Un séptimo aspecto de la invención proporciona un método para prevenir o inhibir la corrosión de un producto de metal que comprende aplicar a la superficie pre-tratada del mismo, una capa de una composición de acuerdo con el sexto aspecto de la invención. Como se indicó anteriormente, preferentemente las superficies metálicas se limpian y pre-tratan antes de la aplicación de los recubrimientos.

25 Como se indicó anteriormente, cuando el producto de metal se forma a partir de acero blando, las superficies preferentemente pueden recubrirse con zinc o aluminio o una aleación de aluminio y zinc antes de la aplicación de las capas superior y posterior descritas anteriormente. La aplicación del recubrimiento metálico no es, sin embargo, un requisito previo e igualmente las capas posterior y superior pueden aplicarse a las superficies pre-tratadas y limpias de acero reducido en frío.

30 Los imprimadores de la superficie superior y posterior pueden aplicarse a la superficie de metal mediante técnicas de recubrimiento de la bobina, pintura, pulverización o laminación, las que son bien conocidas por un experto. Las técnicas de laminación son particularmente preferidas.

35 Un octavo aspecto de la invención proporciona un producto de metal al que se le proporciona un recubrimiento que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio catiónico que comprende cationes, que forman un precipitado insoluble con los iones hidroxilo formados en la superficie del metal como resultado del proceso de corrosión.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Las variaciones en estos ejemplos que caen dentro del alcance de la invención serán evidentes para una persona experta en la técnica.

## EJEMPLOS

### 40 Ejemplo 1

#### Preparación de un pirofosfato o cromato que contiene una matriz de intercambio aniónico

45 Una arcilla de hidrotalcita sintética se preparó calentando cantidades de 100g de hidrotalcita a 550 °C durante 18 horas en una atmósfera inerte para producir óxidos mixtos de metales. Esto se añadió a dos litros de 0,5 M de la solución de la sal del anión respectivo que se desgasificó antes de la dispersión a temperatura ambiente y se agitó durante 60 min. Posteriormente las arcillas HT de intercambio iónico preparadas se lavaron por ciclos repetidos de centrifugación a 1000 rpm y de re-dispersaron en agua fresca diluida hasta que los cationes ( $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ ) no se detectaron mediante ICP-AES.

50 La capacidad de intercambio aniónico de la matriz preparada se determina midiendo la concentración del anión pertinente (en este caso cromato o pirofosfato) en la solución de retro intercambio exhaustivo de un gramo de la matriz y se encontró que era 70 miliequivalentes/100g.

#### Preparación de un imprimador que contiene una matriz de intercambio aniónico

55 Una matriz de intercambio aniónico que contiene pirofosfato o cromato preparada como se describió anteriormente se mezcló con una base que comprende un sistema de imprimación de base patentada usando un mezclador de cizallamiento Dispermat™ bajo agitación constante a 1000 rpm a temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido por ciclos repetidos a través de un mini molino de bolas horizontal Eiger 50ml™ para producir una dispersión homogénea de un imprimador modificado que contiene 12% en peso de la matriz de intercambio aniónico que tiene un diámetro de partícula de 1 a 5µm. El nivel de dispersión de partículas se midió usando un calibrador de Hegman.

5 El imprimador modificado así preparado se aplicó a un sustrato de chapa de acero previamente limpio (0,5 a 0,7 mm de calibre), que había sido tratado previamente con un sistema a base de cromato patentado o un sistema libre de cromato tal como un sistema patentado que contiene silano o fosfato. Los sistemas basados en zirconio o titanio también pueden usarse. El imprimador se aplica a un grosor de  $5 \pm 1 \mu\text{m}$  de película seca al sustrato y se cura de acuerdo con las recomendaciones patentadas.

10 El imprimador modificado se aplica al sustrato preparado a un grosor típico de entre  $5 \pm 1 \mu\text{m}$  por el método de arrastre usando barras de recubrimiento calibradas enrolladas de alambre proporcionadas por Sheen instruments de conformidad con la norma ASTM D4147 y como se describe en C. Lowe, "Test methods for UV and EB curable coatings", Sita Technology, 1982. Los recubrimientos se curaron a su temperatura máxima del metal recomendada para la capa de base usada en un Mathis Labdryer™, un secador de horno con bandeja horizontal.

15 El grosor del recubrimiento se determinó usando un campo magnético de inducción Fisher Permascope (Sigma Duplex MMS). Las mediciones se realizaron mediante la colocación de una sonda eléctrica en el recubrimiento y el desarrollando un campo electromagnético en el metal base. La variación en el campo electromagnético determinada por la sonda es una función de la distancia entre la sonda y el metal de base, proporcionando así una indicación del grosor de la capa.

20 El imprimador se puede usar para cubrir ambos productos a base de bandas y productos alargados como se describió anteriormente.

## Ejemplo 2

### Preparación de una matriz de intercambio catiónico

25 Una matriz de bentonita de intercambio de cerio se preparó mediante la sustitución de los iones de calcio de origen natural en la arcilla de bentonita con  $\text{Ce}^{3+}$ , siguiendo un procedimiento de intercambio estándar como se describe en JM Adams et al, Journal of Catalysis, 58, 1979, 238. Cantidades 200g de la bentonita "en bruto" se agitaron en volúmenes de 1 litro de soluciones 1M de  $\text{CeCl}_3$  (99,9% de pureza, Aldrich) en agua destilada durante 24 horas. La matriz se separó del líquido usando una centrifuga Hertz a 2000 rpm. Las matrices se lavaron después en agua destilada fresca hasta que se eliminaron todos los iones residuales no intercambiados, antes de someterse a un lavado final con etanol para eliminar el agua. La matriz resultante se secó en una estufa a  $70^\circ\text{C}$  durante cuatro horas. La preparación de los pigmentos se completó por trituración y molienda de los polvos secos para alcanzar un tamaño de partícula adecuado ( $<2\mu\text{m}$  diámetro) para su inclusión en las formulaciones de imprimación.

35 La composición de la bentonita antes y después del intercambio iónico se investigó por digestión ácida de la matriz inorgánica en agua regia seguido por análisis de plasma acoplado inductivamente/espectrometría de masas. Esto indicó que el nivel de sodio intercambiable y cationes de calcio presentes en la arcilla natural era 10700 y 7000 mg / kg, respectivamente. Después del intercambio iónico, estos cationes parecen haber sido reemplazados con 31500 mg/kg de  $\text{Ce}^{3+}$  con 4700 m/kg de iones de calcio permaneciendo no intercambiables.

40 Este procedimiento se puede usar en la preparación de matrices de intercambio catiónico que contienen calcio, estroncio, lantano, itrio, aluminio y magnesio mediante la sustitución de las soluciones 1M de  $\text{CeCl}_3$  con soluciones adecuadas de sales adecuadas de dichos cationes.

### Preparación de un imprimador que contiene una matriz de intercambio catiónico

45 La naturaleza de las composiciones de imprimación preparadas depende de los productos a los que se van a aplicar. Cuando el producto de metal es un producto alargado, el imprimador podría, por ejemplo, basarse en silicato de zinc. La preparación de imprimadores adecuados para los productos basados en banda y en productos alargados se describe más abajo.

### (A) Preparación de un imprimador de pre-fabricación de silicato de zinc que contiene una matriz de intercambio catiónico para su aplicación a los productos alargados

50 Un imprimador de pre-fabricación comercialmente disponible que contiene 122,7g de zinc metálico, 138 g de caolín y 222,8 g de un silicato basado en aditivos solventes líquidos inorgánicos, que contenía 1% de HCl y otros aditivos dispersados en etanol se preparó añadiendo los componentes en polvo al líquido bajo agitación constante a 500 rpm usando un mezclador de cizallamiento Dispermat™. Este producto se usó como control.

55 Una matriz de intercambio catiónico que contiene cerio preparada como se describió anteriormente (5% en peso) se mezcló sustituyendo una cantidad de zinc metálico de la formulación de referencia tal que la concentración volumétrica

5 del pigmento es constante en todos los casos, con una base líquida que comprende un sistema imprimación de silicato patentado que utiliza un mezclador de cizallamiento Dispermat™ bajo agitación constante a 500 rpm a temperatura ambiente, seguido por ciclos repetidos a través de un mini molino de bolas horizontal de 50ml Eiger™ para producir una dispersión homogénea de un imprimador modificado que contiene 5% en peso de matriz de intercambio catiónico que tiene un diámetro de partícula de 5 a 15µm. El nivel de dispersión de partículas se midió usando un calibrador de Hegman.

10 El imprimador modificado que contiene 104,6g de zinc metálico, 18 g de arcilla natural de intercambio iónico, 127,67 g de caolín y 222,8 g de un silicato basado en aditivos solventes líquidos inorgánicos, que contenía 1% de HCl y otros aditivos en etanol se preparó añadiendo el componente en polvo al líquido bajo agitación constante a 500 rpm usando un mezclador de cizallamiento Dispermat™. El iniciador modificado se aplicó a un sustrato placa de acero (3 a 30 mm de calibre), que había sido limpiada con material abrasivo o chorros de arena BS7079 (parte A) SA 2 ½ antes del recubrimiento.

15 El imprimador modificado se aplicó al sustrato previamente preparado para dar un grosor típico de película seca de entre 10 y 30 µm por pulverización convencional o una técnica de pulverización sin aire, como se describe en CG Munger, "Zinc Silicate Coatings, 40 years experience, Corrosion Conference 1984", Londres, 12 - 14 de noviembre. Los recubrimientos se curaron a temperatura ambiente.

20 **(b) Preparación de un imprimador de recubrimiento de la bobina que contiene una matriz de intercambio catiónico para su aplicación a los productos en bandas**

25 Un estado totalmente exfoliado de los pigmentos liofilizados de intercambio catiónico se consigue mediante el siguiente procedimiento. Los pigmentos liofilizados se empapan en solventes hidroxilo funcionales, tales como etilenglicol que contienen 0,1% de sal de amonio cuaternario (por ejemplo, cloruro de dimetil dioctadecil amonio) en una relación de solvente a pigmento 5:1. La mayor parte del solvente se separa después por filtración al vacío hasta que queda aproximadamente una relación de solvente a pigmento 1:1. El pigmento húmedo se dispersa a continuación en las resinas de base molidas usando agitación a alta velocidad (3000 rpm / m) durante 30 minutos y después 90 minutos para el molino de bolas, por ejemplo. Una matriz de intercambio catiónico que contiene cerio (5% en peso) se mezcló con una base que comprende un sistema de imprimación basado en poliuretano o poliéster patentado usando un mezclador de cizallamiento Dispermat™ bajo agitación constante a 500 rpm a temperatura ambiente durante 60 minutos en un solvente polar, seguido por ciclos repetidos a través de un mini molino de bolas horizontal Eiger 50ml™ para producir una dispersión homogénea de un iniciador modificado que contiene 5 a 12% en peso de la matriz de intercambio catiónico que tiene un diámetro de partícula de 5 a 15µm. El nivel de dispersión de las partículas se midió usando un calibrador de Hegman.

35 El imprimador de recubrimiento de la bobina modificado así preparado se aplicó a un sustrato de placa de acero de superficie limpia (0,5 a 07mm de calibre), que había sido pre-tratado con una composición de acero galvanizado por inmersión en caliente (en un zinc/aluminio (99,85% de zinc y 0,15% aluminio) antes del recubrimiento.

40 El imprimador recubrimiento de bobina modificado se aplicó al sustrato preparado a un grosor de película seca típica de entre 5 a 10 µm por el método de arrastre usando barras de recubrimiento calibradas enrolladas de alambre proporcionadas por Sheen instruments. Los recubrimientos se curaron a su temperatura máxima del metal recomendado para la capa de base utilizada en un Mathis Labdryer™, un secador de horno con bandeja horizontal.

### Ejemplo 3

#### Prueba de pulverización con sal

45 Paneles Q de acero blando laminado en frío previamente limpios separados (material de acero de calibre delgado) o placas de acero limpiadas con material abrasivo o chorros de arena, se recubrieron con imprimadores de pre-fabricación de silicato de zinc por pulverización convencional o técnicas de pulverización sin aire (como se describió anteriormente) hasta un grosor de recubrimiento de la película seca de 15 a 20 µm en un solo lado con, respectivamente, el imprimador de control o el imprimador de silicato de zinc modificado de acuerdo con la invención. Esto se llevó a cabo para el imprimador de prefabricación descrito en el Ejemplo 2a. El imprimador de recubrimiento de bobina modificado se aplicó a un sustrato de acero galvanizado pre-tratado con cromo (0,7 mm de calibre) hasta un grosor de película seca típica de entre 5 a 10 µm por el método de arrastre usando las barras de recubrimiento calibradas enrolladas de alambre proporcionadas por Sheen instruments, descritas en el Ejemplo 2b. La cinta adhesiva se aplicó a la parte posterior y los bordes de las muestras preparadas para evitar que el agua alcanzara directamente el metal subyacente en los bordes.

55 La parte frontal de cada muestra se marcó con una cruz para proporcionar información sobre el comportamiento de la corrosión del recubrimiento alrededor de los defectos. Las muestras se colocaron en los bastidores en un armario con la superficie frontal inclinada hacia la boquilla de pulverización. Las pruebas aceleradas estándares de pulverización de sal se llevaron a cabo sobre las muestras de ensayo durante 1000 horas de acuerdo con ASTM B117/97. Las pruebas se

llevan a cabo básicamente en armarios de temperatura y pH regulados (35°C, pH = 6,5 a 7,2) en la que los chorros de cloruro de sodio al 5% se pulverizaron continuamente sobre las muestras bajo prueba.

#### Pruebas de humedad

5 Las pruebas estándar de humedad (BS3900 F2) se usan para examinar el comportamiento de las muestras en ambientes calientes y húmedos, como los que se encuentran en países con clima cálido y húmedo. Las muestras se colocan en unos armarios cerrados en los cuales se mantuvo la humedad relativa a aproximadamente 95 a 100% y la temperatura del espacio de aire se realiza un ciclo continuo entre 42°C a 48°C durante un período de 60 ± 5 minutos. El aire se hace circular por medio de un ventilador.

#### Resultados

10 Una mayor resistencia a la corrosión se muestra por los imprimadores de zinc post-fabricación de la invención en comparación con los imprimadores comerciales del control. Los imprimadores post-fabricación tienen alto porcentaje de la carga de zinc y se aplican después de la fabricación de las estructuras de acero que se están llevando a cabo.

15 Una mayor resistencia a la corrosión se muestra por el imprimador de silicato de zinc pre-fabricación de la invención (Ejemplo 2a anterior) en comparación con el imprimador comercial del control. Los imprimadores de pre-fabricación tienen bajo porcentaje de carga de zinc (alrededor de 35 % en peso de sólidos), una capa delgada de 15 a 25 micras de un imprimador sobre el acero, sólo para lograr la protección durante el transporte y almacenamiento de los aceros de nueva fabricación. Los niveles inferiores de carga de zinc proporcionan la capacidad de soldar y cortar durante la fabricación de la estructura. El imprimador de pre-fabricación puede / no puede eliminarse antes de pintar con un nuevo sistema de recubrimiento después de la fabricación de la estructura. Las fotografías se tomaron después de las pruebas de humedad estándar (BS 3900 F2) que se llevaron a cabo tanto para el control como para la muestra revestida con el imprimador de la invención. La prueba de humedad estándar es una prueba útil para determinar cómo se comportarán las muestras en ambientes calientes y húmedos, como los proporcionados por los países con clima cálido y húmedo. La temperatura del espacio de aire se cicla continuamente de 42°C a 48°C y de nuevo cada 60 ± 5 minutos. El aire se hace circular por medio de un ventilador.

25 La superficie expuesta de la muestra revestida con el imprimador de control (en cada caso) sufrió corrosión por la exposición al medio ambiente caliente y húmedo. Sin embargo, la superficie expuesta de la muestra revestida con el imprimador de la invención (en cada caso) está limpia y permanece sustancialmente libre de corrosión.

#### 30 Electroquímica de pruebas

Las mediciones del potencial de circuito abierto (OCP) se llevaron a cabo en una célula que contiene un electrodo contador de platino y un electrodo de referencia (electrodo de calomel saturado, SCE:  $E^0 \approx 0,241$  V vs. NHE). Las muestras se sumergieron en solución de NaCl 0,1 M como una función del tiempo durante 60 horas. Las mediciones espectroscópicas de impedancia electroquímica (EIS), se llevaron a cabo utilizando un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1250 acoplado a una interfaz electroquímica Solartron 1286 en el intervalo de frecuencia de 60 kHz - 0,01 Hz con 5 mV de amplitud de corriente alterna frente a la OCP.

#### Resultados

40 La figura 1 ilustra gráficamente la mayor resistencia a la corrosión mostrada por el imprimador de silicato de zinc de pre-fabricación del Ejemplo 2a de la invención en comparación con el imprimador comercial del control. Los resultados mostrados en la Figura 1 son de ensayos de corrosión electroquímica llevados a cabo tanto para el control (b) y la muestra (a) del recubrimiento con el imprimador de la invención (5% de Zn sustituido con IE - arcilla natural).

#### Ejemplo 4

##### Preparación de bandas de acero blando de bobinas recubiertas

45 Una matriz de intercambio catiónico que contiene cerio o lantano o una matriz de intercambio aniónico que contiene pirofosfato o cromato se mezcló con una base que comprende un sistema de recubrimiento posterior basado en poliéster o poliuretano patentado usando un mezclador de cizallamiento Dispermat™ bajo agitación constante a 5000 rpm a temperatura ambiente durante 60 minutos, seguido por ciclos repetidos a través de un mini molino de bolas horizontal Eiger 50ml™ para producir una dispersión homogénea de un imprimador modificado que contiene 5 o 10% en peso de la matriz de intercambio aniónico o catiónico que tiene un diámetro de partícula de 5 ± 1 µm. El nivel de dispersión de las partículas se midió usando un calibrador de Hegman.

- 5 El iniciador modificado así preparado se aplicó a la superficie superior de un sustrato de acero galvanizado previamente limpio (0,5 a 07mm de calibre) que había sido pre-tratado con un pre-tratamiento de óxidos mezclados tal como Bonderite 1303 y después sellado con un sistema basado en cromato patentado (Deoxylite 41™ o Parcolene 62™) o un sistema libre de cromato basado en un sistema patentado que contiene silano o fosfato. Los sistemas basados en zirconio o titanio también se pueden usar. El imprimador se aplica al sustrato a un grosor de  $5 \pm 1 \mu\text{m}$  de película seca y curada de acuerdo con las recomendaciones patentadas.
- 10 Un imprimador modificado como se describe en el Ejemplo 2a se aplicó a la superficie posterior a un grosor de película seca de  $5 \pm 1 \mu\text{m}$  usando el método de arrastre. El recubrimiento se curó a la temperatura máxima recomendada del metal para la capa posterior base usando una Mathis Labdryer™, un secador de horno con bandeja horizontal.
- 15 El imprimador modificado se aplicó al sustrato preparado a un grosor típico de entre  $5 \pm 1 \mu\text{m}$  por el método de arrastre que utiliza barras de recubrimiento calibradas enrolladas de alambre proporcionadas por Sheen instruments. Los recubrimientos se curaron a su temperatura máxima recomendada del metal para la capa de base usada en un Mathis Labdryer™, un secador de horno con bandeja horizontal.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un producto de metal con inhibición de la corrosión que comprende una banda de acero que se proporciona sobre la superficie posterior del mismo, un imprimador que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio catiónico que comprende cationes, que forman un precipitado insoluble con los iones hidroxilo formados como resultado de la reacción de corrosión; la banda se proporciona en la superficie superior del mismo, un imprimador que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio aniónico que comprende aniones, que forman un precipitado insoluble con cationes formados en la superficie del metal, como resultado del proceso de corrosión.
- 10 2. Un producto de metal con inhibición de la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las constantes de solubilidad de la precipitados insolubles en agua es inferior a  $10^{-30}$ .
- 15 3. Un producto de metal de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado porque el recubrimiento proporcionado en la superficie posterior de la misma comprende de 5 a 15 % en peso de una matriz de intercambio catiónico.
- 20 4. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el recubrimiento proporcionado en la superficie posterior comprende de 10 a 15% en peso de una matriz de intercambio catiónico.
- 25 5. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la carga del catión de la matriz de intercambio iónico es de 60 a 90% en peso.
- 30 6. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la matriz de intercambio catiónico comprende uno o más cationes seleccionados del grupo que comprende calcio, cerio, estroncio, lantano, itrio, aluminio y magnesio.
- 35 7. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la matriz de intercambio catiónico es una nano-arcilla natural o sintética.
- 40 8. Un producto de metal de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la matriz de intercambio catiónico es una arcilla esmectita.
- 45 9. Un producto de metal de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que la matriz de intercambio catiónico es una arcilla sintética.
- 50 10. Un producto de metal de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la arcilla sintética comprende partículas que tienen un diámetro de 0,25nm en forma exfoliada.
11. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la matriz de intercambio catiónico tiene una constante de solubilidad menor que  $10^{-30}$ .
12. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el recubrimiento proporcionado en la superficie superior de la misma comprende de 5 a 15% en peso de una matriz de intercambio aniónico.
13. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el recubrimiento proporcionado en la superficie superior de la misma tiene una carga aniónica de 10 a 22% en peso.

14. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la matriz de intercambio aniónico comprende uno o más aniones seleccionados del grupo que comprende pirofosfato ( $P_2O_7^{2-}$ ), silicatos ( $SiO_4^{2-}$ ), molibdato ( $MoO_4^{2-}$ ) y borato ( $BO_4^{3-}$ ).
- 5 15. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la matriz de intercambio aniónico tiene una constante de solubilidad en agua menor que  $10^{-30}$ .
- 10 16. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la matriz de intercambio aniónico comprende una nano-arcilla catiónica natural o sintética.
17. Un producto de metal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la matriz de intercambio aniónico comprende una arcilla hidrotalcita.
- 15 18. Un método para prevenir o inhibir la corrosión de un producto de metal que comprende las etapas de aplicar a la superficie superior previamente limpia del mismo, un imprimador que comprende una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio aniónico que comprende aniones, que forman un precipitado insoluble con cationes formados en la superficie de metal como resultado del proceso de corrosión y aplicar a la superficie posterior previamente limpia del mismo, un imprimador que comprende una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio catiónico que comprende cationes, que forman un precipitado insoluble con los iones hidroxilo formados como resultado de la reacción de corrosión.
- 20 19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que los imprimadores se aplican a las superficies superior y posterior del producto de metal por técnicas de recubrimiento de bobinas, pintura, pulverización o laminación.
- 25 20. Una composición inhibidora de la corrosión para un producto de metal que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio aniónico tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende aniones que forman un precipitado insoluble con los iones de metal formados en la superficie del metal a partir del proceso de corrosión y de ese modo prevenir o inhibir la corrosión de la superficie del metal sometida.
- 30 21. Un producto de metal inhibidor de la corrosión que comprende un producto de metal al que se proporciona el mismo un recubrimiento que comprende una matriz de intercambio aniónico tal como se define en la reivindicación 20.
- 35 22. Un método para prevenir o inhibir la corrosión de un producto de metal que comprende aplicar a la superficie previamente limpia del mismo, una composición de acuerdo con la reivindicación 20.
- 40 23. Una composición inhibidora de la corrosión para un producto de metal que comprende un portador y una cantidad inhibidora de la corrosión de una matriz de intercambio catiónico que comprende cationes, que forman un precipitado insoluble con los iones hidroxilo formados en la superficie del metal a partir del proceso de corrosión y de ese modo prevenir o inhibir la corrosión del la superficie del metal subordinado, en donde la matriz de intercambio catiónico comprende uno o más arcillas sintéticas.
- 45 24. Una composición de acuerdo con la reivindicación 23, en donde la matriz de intercambio catiónico comprende de 5 a 15%, preferentemente de 5 a 10% en peso de la composición.
25. Una composición de acuerdo con la reivindicación 23 o reivindicación 24, que incluye zinc.
- 50 26. Un método para prevenir o inhibir la corrosión de un producto de metal que comprende aplicar a la superficie previamente limpia del mismo, una capa de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25.

27. Un producto de metal al que se proporciona el mismo un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25.