

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 981**

51 Int. Cl.:
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 11/10 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04253924 .7**
- 96 Fecha de presentación: **30.06.2004**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1493846**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54 Título: **Composición de revestimiento que inhibe la corrosión que comprende un aditivo inhibidor de la corrosión**

30 Prioridad:
30.06.2003 US 611047

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.08.2012

73 Titular/es:
**UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION
UNITED TECHNOLOGIES BUILDING, 1
FINANCIAL PLAZA
HARTFORD, CT 06101, US**

72 Inventor/es:
**Yu, Xiaomei;
Zhang, Weilong;
Garosshen, Thomas;
Bhatia, Promila;
Jaworowski, Mark;
Lamm, Foster;
Tang, Xia;
Besing, Amy;
Kryzman, Mike A. y
Chang, Xiaoyuan**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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 2 385 981 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento que inhibe la corrosión que comprende un aditivo inhibidor de la corrosión

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones que incluyen un aditivo que inhibe la corrosión y, más particularmente, un aditivo que inhibe la corrosión que es tan efectivo como los compuestos de cromo hexavalente pero que no tiene los peligros para la salud asociados a los compuestos de cromo hexavalente.

10 Los compuestos que inhiben la corrosión se han usado desde hace mucho tiempo, por ejemplo, sobre superficies metálicas para inhibir su corrosión. La patente de EE.UU. No. 2.387.528 describe cromatos de metal alcalinotérreo que contienen cromo trivalente así como hexavalente como aditivo para pigmentos protectores de metales. La
 15 patente de EE.UU. No. 2.430.589 describe pigmentos protectores que comprenden cromato de calcio asociado con adiciones minoritarias de óxidos férricos, mangánicos o crómicos. La patente de EE.UU. No. 2.902.394 describe el uso de compuestos solubles que contienen cromo usados en tratamientos acuosos de metales o disoluciones de lavado aplicadas a superficies metálicas o al revestimiento de conversión sobre superficies metálicas para mejorar la
 20 resistencia a la corrosión. La patente de EE.UU. No. 3.063.877 describe disoluciones acuosas para tratar superficies metálicas para mejorar, en parte, la resistencia a la corrosión, que se preparan reduciendo parcialmente un compuesto de cromo hexavalente disuelto con formaldehído. La patente de EE.UU. No. 3.279.958 describe el lavado de revestimientos de fosfato, cromato y otra conversión química sobre superficies metálicas con una disolución acuosa ácida diluida de un complejo de cromato de cromo seguido de un lavado con agua. El complejo se prepara tratando una disolución acuosa de ácido crómico con un agente reductor orgánico para reducir una porción del cromo hexavalente al estado trivalente.

25 En la industria aeroespacial, las aleaciones de aluminio consiguen su alta relación de resistencia a peso por inclusión de elementos tales como cobre, silicio, cromo, manganeso, cinc y magnesio. La presencia de estos elementos en aleaciones de aluminio de alta resistencia las hace más susceptibles al ataque por corrosión que el aluminio puro. Estas aleaciones de aluminio de alta resistencia, por lo tanto, se protegen generalmente en servicio por el uso de compuestos inhibidores de la corrosión basados en cromo hexavalente. Estos compuestos incluyen partículas de cromato de bario o estroncio usadas como pigmentos inhibidores y adhesivos, pinturas e imprimaciones; ácido crómico, que se usa para producir un revestimiento de conversión rico en cromo; y dicromato de sodio y potasio, que se usan como compuestos de sellado para películas anodizadas.

30 Todas las formas de cromo hexavalente son reconocidas por el United States National Institute of Environmental Health Sciences como carcinógeno humano conocido del Grupo 1. Por consiguiente, el uso de compuestos que inhiben la corrosión que contienen formas de cromo hexavalente está sometido a regulación y control severos. Sería muy beneficioso eliminar el cromo hexavalente como aditivo que inhibe la corrosión en compuestos inhibidores de la corrosión como se describe anteriormente.

35 La patente de EE.UU. No. 5.030.285 describe un pigmento que inhibe la corrosión sustituto de los compuestos de cromo hexavalente. El aditivo que inhibe la corrosión incluye una combinación de fosfato férrico y fosfato ferroso. Aunque el aditivo que inhibe la corrosión propuesto no adolece de los posibles problemas de salud asociados a los compuestos de cromo hexavalente, no ha mostrado ser particularmente efectivo para inhibir la corrosión, particularmente de metales, cuando se usa como aditivo en pigmentos inhibidores en adhesivos, pinturas e imprimaciones, o como revestimiento de conversión.

40 La patente de EE.UU. No. 6.537.678 describe un aditivo no carcinógeno que inhibe la corrosión que comprende un inhibidor de la corrosión anódica y un inhibidor de la corrosión catódica. El aditivo inhibidor proporciona protección frente a la corrosión tanto localizada como general. Aunque el aditivo que inhibe la corrosión es efectivo y no adolece de los problemas de salud asociados a los compuestos de cromo hexavalente, se ha encontrado que el rendimiento del inhibidor de la corrosión anódica y catódica usado en el aditivo inhibidor está limitado por la
 45 solubilidad de los inhibidores de la corrosión anódica y catódica.

El documento EP-A-0244180 describe composiciones de revestimiento que comprenden un pigmento que consiste esencialmente en partículas de rutilo TiO_2 que llevan revestimientos de alúmina o alúmina-sílice. Las superficies de partícula tienen asociadas 0,05-2% en peso del TiO_2 , de cationes cerio y una cantidad asociada de aniones borato o aniones de ácido orgánico polifuncional que tienen una solubilidad en agua ≥ 10 g/l a 25°C.

50 El documento EP-A-0429180 describe un método para inhibir la corrosión y/o el crecimiento de grietas en metales expuestos a un medio acuoso salino aplicando a una superficie metálica una composición no tóxica que comprende molibdato ceroso y/o por lo menos una sal de amonio soluble en agua de un ácido fosforoso mezclada con un polímero líquido.

55 B. Müller et al., Corrosion Science 39(8), 1481-1485 (1997) describen el uso de quelatos solubles de cerio (III) y ácido cítrico como inhibidores de la corrosión no tóxicos para pigmentos de cinc en medio acuoso alcalino, por ejemplo, pinturas anticorrosión (pH de alrededor de 8-9).

Naturalmente, sería muy deseable proporcionar inhibidores de la corrosión que se puedan usar y substituyan a los inhibidores de cromo hexavalente para evitar los peligros potenciales para la salud mientras proporcionen al mismo tiempo protección efectiva de la corrosión sobre superficies metálicas, particularmente, aleaciones de aluminio de alta resistencia usadas en aplicaciones aeroespaciales.

- 5 Por consiguiente, es el principal objetivo de la presente invención proporcionar una composición inhibidora de la corrosión según la reivindicación 1.

Es un objetivo particular de la presente invención proporcionar una composición inhibidora de la corrosión como se expone anteriormente que sea efectiva para prevenir el ataque de corrosión sobre metales.

- 10 Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar una composición inhibidora de la corrosión como se expone anteriormente que sea particularmente efectiva cuando se aplica a aleaciones de aluminio de alta resistencia.

Es un objetivo adicional más de la presente invención proporcionar una composición inhibidora de la corrosión como se expone anteriormente que sea efectiva contra la corrosión tanto general como por picaduras.

Los objetivos y ventajas adicionales de la presente invención aparecerán aquí a continuación.

15 **Sumario de la invención**

Según la presente invención, se obtienen fácilmente los precedentes objetivos y ventajas.

La presente invención se refiere a una composición que comprende.

un vehículo orgánico seleccionado del adhesivos, pinturas, imprimaciones, sellantes y epoxis; y

un aditivo no carcinógeno que inhibe la corrosión que comprende

- 20 un inhibidor de la corrosión anódica que es una sal de un metal de transición;

un inhibidor de la corrosión catódica que es un compuesto de un metal de tierras raras; y

un agente que compleja un metal para incrementar la solubilidad de por lo menos uno del inhibidor de la corrosión anódica y catódica, en el que el agente que compleja el metal se selecciona del grupo que consiste en citrato, gluconato, tartrato, β -dicetonatos, α -hidroxiácidos, D-fructosa, L-sorbosa y sus mezclas;

- 25 en la que el aditivo está presente en una cantidad de entre 5 y 12% en volumen y la cantidad mínima de inhibidor de la corrosión anódica más inhibidor de la corrosión catódica es por lo menos 1% en volumen y el agente que compleja el metal está presente en por lo menos una fracción molar de 0,1 del inhibidor combinado.

El aditivo inhibidor de la presente invención proporciona protección frente a la corrosión tanto general como de picaduras localizadas.

- 30 El aditivo que inhibe la corrosión de la presente invención se usa como aditivo inhibidor en adhesivos, pinturas e imprimaciones, sellantes orgánicos, epoxis y similares, que se aplican a continuación a un substrato por métodos mecánicos conocidos en la técnica.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1a, 1b y 1c son fotografías de resultados de ensayos del Ejemplo.

35 **Descripción detallada**

La presente invención está interesada en un aditivo no carcinógeno que inhibe la corrosión y, más particularmente, a un aditivo no carcinógeno que inhibe la corrosión que es efectivo frente a la corrosión general y a la corrosión por picaduras.

- 40 Según la presente invención, el aditivo no carcinógeno que inhibe la corrosión comprende, en combinación, un inhibidor de la corrosión anódica y un inhibidor de la corrosión catódica. Por inhibidor de la corrosión anódica se entiende la supresión de las reacciones de oxidación del metal. Por inhibidor de la corrosión catódica se entiende la supresión de las reacciones de reducción. Para que sea efectivo, tanto el inhibidor de la corrosión anódica como el de la catódica deben ser inhibidores de la corrosión "fuertes". Por inhibidor de la corrosión anódica fuerte se entiende un compuesto que es soluble en medios alcalinos, precipitando en forma de óxido insoluble reducido en condiciones reductoras neutras y ácidas, es decir, existiendo en forma de óxido insoluble por debajo de -600 mV frente a Ag/AgCl a pH 7, y por debajo de -300 mV frente a Ag/AgCl a pH 2. Por inhibidor de la corrosión catódica fuerte se entiende un compuesto que es soluble en medios ácidos, sufriendo un cambio de valencia para precipitar en forma de óxido insoluble en condiciones neutras y alcalinas y moderadamente oxidantes, es decir, existiendo en forma de óxido insoluble por encima de -300 mV frente a Ag/AgCl a pH 7, y por encima de -900 mV frente a Ag/AgCl a pH 12.

5 El aditivo que inhibe la corrosión requiere tanto un inhibidor de la corrosión anódica como un inhibidor de la corrosión catódica para que sea efectivo frente a la corrosión general y la corrosión por picaduras. La corrosión general quiere decir la disolución uniforme del metal base. Por corrosión por picaduras se entiende la corrosión localizada del metal que da como resultado la formación de picaduras de corrosión. El inhibidor de la corrosión anódica es efectivo frente a la corrosión general mientras que el inhibidor de la corrosión catódica es particularmente efectivo contra la corrosión por picaduras.

10 Los inhibidores de la corrosión catódica apropiados para uso en los aditivos inhibidores de la presente invención son compuestos de metales de tierras raras, particularmente son útiles las sales metálicas de los elementos del Grupo IIIB de la Tabla Periódica (la versión CAS). Todos los elementos precedentes tienen características inhibitoras de la corrosión catódica; sin embargo, se ha encontrado que el cerio, neodimio y praseodimio son inhibidores "fuertes" de la corrosión catódica como se define anteriormente y son por lo tanto los elementos de Grupo IIIB preferidos. Los inhibidores de la corrosión catódica particularmente preferidos son compuestos de cerio, y los más preferidos son compuestos cerosos.

15 Los inhibidores de la corrosión anódica apropiados para uso en el aditivo inhibidor de la presente invención son sales de metales de transición, particularmente las sales de los elementos de los grupos VB y VIB de la Tabla Periódica (versión CAS), con la excepción del cromo hexavalente, y más particularmente incluyen compuestos de vanadio, molibdeno y wolframio y los más particularmente compuestos de wolfrato combinado con molibdato.

20 Según la presente invención se usa un agente que compleja un metal en combinación con los anteriormente descritos inhibidores de la corrosión catódica y anódica. El agente que compleja el metal se selecciona del grupo que consiste en citrato, gluconato, tartrato, β -dicetonatos α -hidroxiácidos, D-fructosa, L-sorbato y sus mezclas. El agente que compleja el metal debe estar presente en una cantidad entre 0,1 y 1,0, preferentemente entre 0,3 y 0,7 con respecto a la fracción molar del inhibidor de la corrosión anódica y catódica combinado.

25 Los aditivos preferidos que son no carcinógenos, tienen un efecto contra la corrosión y exhiben excelente solubilidad incluyen, por ejemplo, citrato de cerio; citrato de cerio con molibdato de cinc, óxido de cinc, y wolfrato de estroncio; citrato de cerio con óxido de molibdeno y wolfrato de estroncio, y sus mezclas.

30 El aditivo que inhibe la corrosión de la presente invención se añade en forma de un pigmento inhibidor en adhesivos, pinturas e imprimaciones, sellantes orgánicos, epoxis y similares (denominado de aquí en adelante vehículo orgánico). Estos productos se pueden aplicar al sustrato que se está protegiendo por cualquier medio conocido en la técnica tal como pulverización, cepillado, o similares. En cualquier caso, es decir, como aditivo para un adhesivo, pinturas e imprimaciones, epoxis y similares, el aditivo que inhibe la corrosión se proporciona en forma de disolución que comprende un vehículo y el aditivo inhibidor de la corrosión. En el caso descrito anteriormente con respecto a las pinturas e imprimaciones, etc., el vehículo puede ser por lo menos un aglomerante orgánico. Los compuestos usados como adhesivos, pinturas e imprimaciones, y epoxis y su preparación son bien conocidos en la técnica como es evidente en las patentes anteriormente referenciadas a las que nos referimos en los antecedentes de la invención.

35 En las composiciones de la invención, el aditivo está presente en una cantidad de entre alrededor de 5 a 12% en volumen y la cantidad mínima de inhibidor de la corrosión anódica más el inhibidor de la corrosión catódica es por lo menos 1% en volumen y el agente que compleja el metal está presente en por lo menos en una fracción molar de 0,1 del inhibidor combinado. Se prefiere que la solubilidad molar en agua del inhibidor de la corrosión anódica y el inhibidor de la corrosión catódica está entre 1×10^{-5} y 1×10^{-4} mol/litro.

40 El aditivo que inhibe la corrosión es particularmente útil para prevenir la corrosión general y la corrosión por picaduras sobre sustratos metálicos, particularmente, aleaciones de aluminio de alta resistencia para uso en la industria aeroespacial. El aditivo se aplica como imprimación, adhesivo, epoxi, pintura, sellante orgánico, sellador para aluminio anodizado. Obviamente el uso del aditivo que inhibe la corrosión de la presente invención se extiende a otros campos fuera del aeroespacial e incluye automoción, arquitectura, envasado, electrónica, HVAC (Alto Vacío) y marino.

45 En otro aspecto, la invención se refiere a un artículo que comprende un sustrato metálico que tiene un revestimiento que inhibe la corrosión que comprende una composición de la invención. Cuando el aditivo que inhibe la corrosión se incorpora en un vehículo orgánico (como se describe anteriormente) y se aplica al sustrato metálico por métodos mecánicos conocidos en la técnica, el revestimiento debe tener un grosor de por lo menos 2,5 μm , preferentemente entre 2,5 y 250 μm .

50 Las propiedades de inhibición de la corrosión de la composición de la presente invención se aclararán ahora con el siguiente ejemplo.

Ejemplo

55 Se prepararon tres muestras para ensayo de corrosión. La muestra I era una probeta de blanco que no tiene aditivo que inhibe la corrosión, la muestra II era una probeta que tiene un aditivo de cromo hexavalente y la muestra III era una probeta con el aditivo según la presente invención. Cada aditivo de pigmento se molió hasta un tamaño de

5 partícula <5 µm. Los pigmentos inhibidores se pesaron individualmente y a continuación se combinaron, se secaron, antes de añadirlos a la base de imprimación. El envase del pigmento inhibidor (véase la Tabla I) se añadió a la base de imprimación en las proporciones adecuadas y se mezcló por agitación mecánica. El componente catalizador se añadió justo previamente a la aplicación. Se pretrataron probetas de ensayo para conseguir una superficie libre de rupturas de la película de agua primero chorreando con arena, limpiando con isopropanol, lavando con agua desionizada, y a continuación secando en aire. Las probetas de ensayo se dejaron secar y curar en aire durante 7 días previamente al ensayo.

10 Después del periodo de curado, las probetas se rayaron usando una herramienta de rayado de carburo de wolframio. Los extremos cortos de las probetas se sujetaron con cinta adhesiva, y las probetas se colocaron en una cámara climática Q-fog CCT-600 para un ensayo de exposición a niebla salina. Los ensayos de exposición a pulverización salina se realizaron durante 2000 horas para la ASTM B117.

15 El rendimiento de cada probeta se evaluó visualmente (raya y campo) y se documentó cada 200 horas a lo largo de las 2000 horas de exposición. Después de que se completó el ensayo de 2000 horas, las probetas se lavaron concienzudamente, se secaron, y se evaluaron visualmente. Las probetas con metal brillante después de 2000 horas se evaluaron adicionalmente con un aumento 30-50X. Los resultados después de 2000 horas se exponen en la Tabla I y se muestran en las Figuras.

Tabla. Valoración de las probetas después de la exposición a pulverización de sal durante 2000 horas.

Formulación	Explicación	Valoración en 2000 horas
III	Ce(III)-citrato/molibdato de Zn + óxidos de Zn/SrWO ₄	80-90% metal brillante; ligera película de decoloración
I	Imprimación sin inhibidor	Depósito negro grueso; producto blanco de corrosión; (1+) punto de corrosión en 600 horas.
II	SrCrO ₄	Metal brillante; 70-80% de película de decoloración.

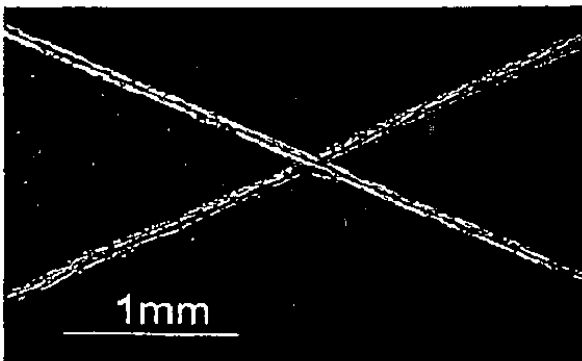
Como se puede ver del Tabla I y las Figuras 1 a 3, el aditivo de la presente invención es efectivo contra la corrosión y superior a los inhibidores de la corrosión de cromo hexavalente.

20 Se debe entender que la invención no está limitada a las ilustraciones descritas y mostradas aquí, que se considera que son meramente ilustrativas de los mejores modos de llevar a cabo la invención, y que son susceptibles de modificación de forma, tamaño, disposición de partes y detalles de operación. La invención por el contrario se pretende que incluya todas de tales modificaciones que están dentro de su alcance como se define por las reivindicaciones.

25

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
un vehículo orgánico seleccionado de adhesivos, pinturas, imprimaciones, sellantes y epoxis; y
un aditivo no carcinógeno que inhibe la corrosión, que comprende
- 5 un inhibidor de la corrosión anódica que es una sal de metal de transición;
un inhibidor de la corrosión catódica que es un compuesto de metal de tierras raras; y
un agente que compleja un metal para incrementar la solubilidad de por lo menos uno del inhibidor de la corrosión anódica y catódica, en el que el agente que compleja al metal se selecciona del grupo que consiste en citrato, gluconato, tartrato, β -dicetonatos, α -hidroxiácidos, D-fructosa, L-sorbosa y sus mezclas;
- 10 en la que el aditivo está presente en una cantidad entre 5 y 12% en volumen y la cantidad mínima de inhibidor de la corrosión anódica más inhibidor de la corrosión catódica es por lo menos 1% en volumen y el agente que compleja el metal está presente en por lo menos una fracción molar de 0,1 del inhibidor combinado.
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el inhibidor de la corrosión catódica se selecciona del grupo que consiste en compuestos cerosos y el inhibidor de la corrosión anódica se selecciona del grupo que
- 15 consiste en molibdato, wolframato, vanadato y sus mezclas.
3. Una composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el agente que compleja el metal está presente en una cantidad entre 0,1 y 1,0 con respecto a la fracción molar del inhibidor de la corrosión anódica y catódica combinado.
4. Una composición según la reivindicación 3, en la que el agente que compleja el metal está presente en una
- 20 cantidad entre 0,3 y 0,7 con respecto a la fracción molar del inhibidor de la corrosión anódica y catódica combinado.
5. Una composición según cualquier reivindicación precedente, en la que el aditivo que inhibe la corrosión está en disolución, y en la que por lo menos un inhibidor de la corrosión anódica y catódica está presente en una cantidad de por lo menos 0,1 gramos/litro y el agente complejante está presente en una cantidad de por lo menos 0,05 gramos/litro.
- 25 6. Una composición según la reivindicación 5, en la que el inhibidor de la corrosión anódica y el inhibidor de la corrosión catódica combinados están presentes en una cantidad entre 0,1 y 100 gramos/litro, y el agente que compleja el metal está presente en una cantidad entre 0,05 y 50 gramos/litro.
7. Un artículo que comprende un substrato metálico que tiene un revestimiento que inhibe la corrosión que comprende una composición según cualquier reivindicación precedente.
- 30



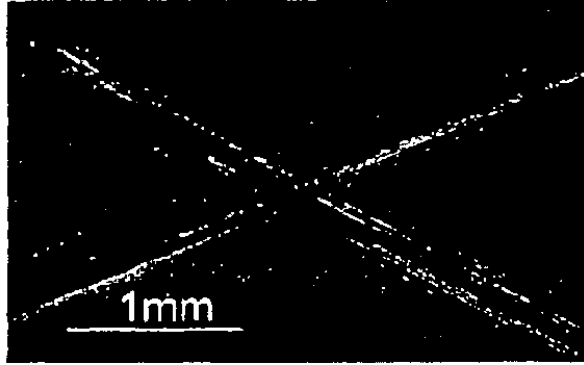
MUESTRA III
PRESENTE INVENCIÓN
imprimación epoxi
2000 horas

FIG. 1a



MUESTRA I
imprimación epoxi como
blanco
200 horas

FIG. 1b



MUESTRA II
imprimación epoxi de
 SrCrO_4
(cromo hexavalente)
2000 horas

FIG. 1c