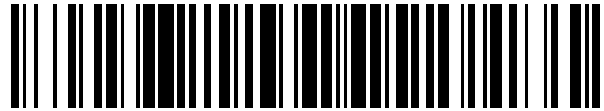


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 770**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2010 E 10788297 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2507324**

54 Título: **Pigmentos de protección contra la corrosión con potencial zeta positivo**

30 Prioridad:

**03.12.2009 US 266184 P**  
**03.12.2009 EP 09177891**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.09.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HÜFFER, STEPHAN;**  
**WITTELER, HELMUT;**  
**NICOLINI, FABIO y**  
**SUGIHARTO, ALBERT BUDIMAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 498 770 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Pigmentos de protección contra la corrosión con potencial zeta positivo

5 La presente invención se refiere al uso de nanopartículas oxídicas con un tamaño de partícula medio de 2 a 2000 nm en combinación con al menos un polímero policatiónico como protección contra la corrosión para superficies metálicas. La presente solicitud de patente reivindica la prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos relacionada N° 61/266.184, presentada el 3 de diciembre de 2009 que, con ello, por referencia en su totalidad es parte de la presente descripción.

10 La protección de superficies metálicas contra la corrosión es un campo examinado ya desde hace mucho tiempo y de forma intensa, ya que los daños causados por la corrosión económicamente son muy significativos y de forma regular se lleva a cabo un gran trabajo para la prevención así como para la eliminación de los daños.

15 A este respecto, la corrosión en metales se puede atribuir en esencia a reacciones de corrosión químicas y electroquímicas. Los pigmentos de protección contra la corrosión intervienen en el proceso de la corrosión por distintas vías. Actúan físicamente mediante prolongación del recorrido de difusión de agua, oxígeno y otras sustancias de efecto corrosivo de la superficie del revestimiento a la superficie de metal. Los pigmentos de protección contra la corrosión de efecto electroquímico pasivizan la superficie de metal.

20 Los pigmentos de protección contra la corrosión particularmente eficaces se basan en compuestos que actualmente, debido a sus propiedades lesivas para la salud humana y cuestionables en cuanto a la toxicología relacionada con el medio ambiente, ya no se emplean o solamente de forma muy limitada, tales como, por ejemplo, pigmentos de protección contra la corrosión que contienen plomo y que contienen cromato. Desde este punto de vista, también la fosfatación de superficies metálicas por motivos ecológicos es menos deseable a causa de los aditivos de níquel necesarios a este respecto para una buena fosfatación.

25 Es sabido que las nanopartículas, por ejemplo, de dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxidos de hierro u óxidos de manganeso muestran un efecto inhibitorio de la corrosión. Sin embargo, este efecto de las nanopartículas no es duradero, el proceso de la corrosión se retrasa solo un cierto tiempo y las nanopartículas empleadas como protección contra la corrosión pierden su efecto de forma relativamente rápida después del inicio del proceso de corrosión.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una protección mejorada contra la corrosión que trabaje sin compuestos conocidos por ser problemáticos en cuanto a la toxicología relacionada con el medio ambiente, por ejemplo, a base de plomo, cromo o níquel.

30 Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante el uso de nanopartículas oxídicas con un tamaño de partícula medio de 2 a 2000 nm (a) en combinación con al menos un polímero policatiónico (b) para la protección de superficies metálicas contra corrosión.

35 Las superficies metálicas protegidas de acuerdo con la invención con una combinación de nanopartículas oxídicas y al menos un polímero policatiónico muestran una mayor resistencia contra la corrosión que las superficies metálicas que están protegidas solamente con las nanopartículas oxídicas. La influencia positiva de los polímeros policatiónicos sobre la protección contra la corrosión de superficies metálicas por nanopartículas oxídicas se basa en el aumento de los potenciales zeta de las nanopartículas debido a la presencia de los polímeros policatiónicos. Como consecuencia de procesos iniciales de corrosión aumenta en muchos sustratos, debido a la reducción de oxígeno catiónica, el valor de pH a aproximadamente de 9 a 13. Las nanopartículas inorgánicas, como consecuencia de la carga negativa, se unen con menor intensidad a las superficies de sustrato metálicas por norma general cargadas asimismo de forma negativa. Los polímeros policatiónicos se acumulan en la superficie de las nanopartículas y aumentan su potencial zeta. Debido a ello se estabiliza la adsorción de las nanopartículas a las superficies del sustrato metálico incluso con aumento del valor del pH como consecuencia de los procesos de corrosión que tienen lugar. Este efecto es independiente de si las nanopartículas o los polímeros policatiónicos se aplican en un medio de dispersión polar, tal como agua, o un medio de dispersión no polar, tal como petróleo. También con el uso en un aglutinante se obtiene una protección claramente mejorada contra la corrosión de superficies metálicas.

A continuación se explica en particular la presente invención.

50 Habitualmente, las nanopartículas oxídicas (a) y el al menos un polímero policatiónico (b) se usan conjuntamente en una formulación que contiene (a) y (b).

Las nanopartículas oxídicas presentan un tamaño de partícula medio de 2 a 2000 nm, preferentemente de 5 a 1000 nm y de forma particularmente preferente de 5 a 200 nm. El tamaño de partícula medio se determina, habitualmente, mediante AFM y TEM.

55 Las nanopartículas oxídicas (a) pueden seleccionarse de los materiales oxídicos que son conocidos como adecuados por el experto para la preparación de nanopartículas. A este respecto se trata, en particular, de óxidos

inorgánicos de metales y semimetales. Preferentemente de acuerdo con la invención las nanopartículas oxídicas (a) se seleccionan de los óxidos dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxidos de hierro incluyendo óxidos mixtos de Fe(II), Fe(III) y Fe(II)-Fe(III), dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de tantalio, óxidos de manganeso de los niveles de oxidación III y IV así como óxidos mixtos y mezclas de los mismos, por ejemplo titanatos tales como BaTiO<sub>3</sub>. De forma particularmente preferente, de acuerdo con la invención se seleccionan nanopartículas de dióxido de silicio, dióxido de titanio y óxido de cinc.

Estas nanopartículas se pueden preparar mediante distintos procedimientos conocidos por el experto. Habitualmente, las nanopartículas se generan mediante etapas de molienda, reacciones en la fase gas, en una llama, mediante cristalización, precipitación, procesos de sol-gel, en el plasma o mediante sublimación. La medición del tamaño de las nanopartículas se realiza, ventajosamente, mediante análisis por microscopía electrónica, por ejemplo, mediante AFM o TEM. Las nanopartículas adecuadas para la invención están disponibles también en el mercado, por ejemplo, dióxido de silicio a nanoescala con el nombre comercial Aerosil<sup>®</sup> de la empresa Evonik.

Las nanopartículas oxídicas a usar de acuerdo con la invención por norma general son compatibles con agua o disolventes polares. Para la aplicación en medios no polares tales como, por ejemplo, petróleo, puede ser ventajoso el tratamiento de las nanopartículas oxídicas con un compuesto que hidrofobice la superficie. El experto conoce sustancias adecuadas para la modificación hidrófoba de las nanopartículas oxídicas. Puede tener lugar, por ejemplo, mediante tratamiento con hexametildisilazano, octametilcloterasiloxano, ácido esteárico o poli(óxido de propileno). Las nanopartículas de sílice modificadas de forma hidrófoba correspondientemente también están disponibles en el mercado, por ejemplo en la empresa Evonik. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención se emplean nanopartículas modificadas de forma hidrófoba. Esto se aplica en particular cuando las nanopartículas oxídicas se emplean en un agente de aplicación o medio de dispersión no polar.

De acuerdo con otra forma de realización preferente de la presente invención se usan las nanopartículas oxídicas de forma no modificada, en particular cuando el agente de aplicación o medio de dispersión es polar, en particular en caso de uso de agua como agente de aplicación o medio de dispersión.

De acuerdo con la invención se usan las nanopartículas oxídicas en combinación con al menos un polímero policatiónico. En el marco de la invención, policatiónico significa que el polímero presenta una densidad de carga mínima mayor de 1 mequ/g; preferentemente de 5 a 25 mequ/g y de forma particularmente preferente de 10 a 20 mequ/g, respectivamente medida a un valor de pH de 4 a 5. De acuerdo con la invención se pueden emplear todos los polímeros que en la cadena de polímero contienen grupos amino libres o sustituidos con alquilo o grupos amonio cuaternario o que llevan grupos amino secundarios o terciarios o grupos amonio cuaternario unidos a la cadena de polímero directamente o a través de miembros intermedios. Estos grupos amino o amonio cuaternario pueden ser también miembros de sistemas de anillo de 5 o 6 miembros, por ejemplo de anillos de morfolina, piperidina, piperazina o imidazol. De acuerdo con la invención, el polímero cationico puede estar seleccionado de poliamidas, poliiminas y poliaminas, cloruro de polidialildimetilamonio, polivinilamina, polivinilpiridina, polivinilimidazol y polivinilpirrolidona así como polímeros naturales y semisintéticos, incluyendo almidón modificado cationicamente.

Los polímeros policatiónicos a usar de acuerdo con la invención presentan, preferentemente, un peso molecular ponderado medio en el intervalo de 500 a 2 000 000 g/mol, preferentemente de 750 g/mol a 100 000 g/mol. Preferentemente se emplea como polímero policatiónico (b) polietilenimina, presentando la polietilenimina preferentemente un peso molecular ponderado medio de 500 g/mol a 125 000 g/mol y, de forma particularmente preferente, de 750 g/mol a 100 000 g/mol.

Los polímeros policatiónicos pueden estar presentes de forma lineal, ramificada o como denominados dendrímeros, preferentemente están presentes como dendrímeros. De forma particularmente preferente se emplea de acuerdo con la invención polietilenimina que está presente como dendrímero. Tales polietilenimas están disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial Lupasol<sup>®</sup> en la BASF SE. Se encuentra una descripción más detallada de tales poliiminas, por ejemplo, en Macromolecules Vol. 2, H.-G. Elias, 2007 Vol. 2, páginas 447 a 456.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferente de la invención se emplea como el al menos un polímero policatiónico polietilenimina con un peso molecular ponderado medio de 500 g/mol a 125 000 g/mol, preferentemente de 750 g/mol a 100 000 g/mol, que está presente como dendrímero.

De acuerdo con la invención se emplea al menos un polímero policatiónico (b), por tanto se puede emplear un polímero policatiónico al igual que mezclas de dos, tres o más polímeros policatiónicos.

La combinación de nanopartículas oxídicas (a) y al menos un polímero policatiónico (b) es una protección muy eficaz contra la corrosión ya con concentraciones reducidas. El al menos un polímero policatiónico (b) a este respecto se emplea preferentemente en defecto en relación con la cantidad de nanopartículas oxídicas. De acuerdo con la invención, preferentemente la proporción en peso del al menos un polímero policatiónico (b) a nanopartículas oxídicas (a) es de 1:1000 a 1:1, preferentemente de 1:100 a 1:2.

Por norma general, especialmente en superficies cincadas o aluminio, el valor de pH aumenta como consecuencia de los procesos de corrosión, habitualmente a valores de pH mayores de 9,5. Por ello se carga de forma negativa la superficie de las nanopartículas, es decir, el potencial zeta de las nanopartículas se hace negativo y se produce la

desorción de las nanopartículas de la superficie de metal asimismo polarizada (cargada) de forma negativa. Gracias al uso de las nanopartículas oxídicas en combinación con al menos un polímero policatiónico se eleva el potencial zeta de las nanopartículas oxídicas en presencia del al menos un polímero policatiónico en el intervalo de valores de pH de 5 a 13, preferentemente en el intervalo de valores de pH de 7 a 11 a al menos -2, preferentemente a al menos -1 y, de forma particularmente preferente, a al menos 0, medido a 25 °C.

Las nanopartículas oxídicas en combinación con el al menos un polímero policatiónico se aplican habitualmente con ayuda de un agente de aplicación sobre la superficie a proteger. Preferentemente, las nanopartículas oxídicas (a) y el al menos un polímero policatiónico (b) se emplean en un agente de aplicación en una concentración total de al menos el 0,1 % en peso, en relación con la cantidad total de agente de aplicación, (a) y (b), preferentemente en una concentración total de al menos el 0,5 % en peso. Habitualmente, las nanopartículas oxídicas (a) y el al menos un polímero policatiónico (b) se emplean en una concentración total de como máximo el 3 % en peso, preferentemente como máximo el 2,5 % en peso, en relación con la cantidad total de agente de aplicación, (a) y (b), ya que no se puede conseguir una mejora del efecto de protección contra la corrosión con aumento de la concentración total de (a) y (b), de tal manera que por motivos económicos no son habituales concentraciones mayores.

De acuerdo con la invención, gracias a las nanopartículas oxídicas (a) en combinación con el al menos un polímero policatiónico (b) se pueden proteger todas las superficies metálicas que habitualmente se pueden dañar por corrosión. A esto pertenecen, por ejemplo, superficies de acero y superficies cincadas, superficies de Al y Mg así como aleaciones, por ejemplo a base de ZnMg.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la protección de superficies metálicas contra la corrosión que comprende las etapas:

- i) facilitación de una formulación que contiene nanopartículas oxídicas (a) y al menos un polímero policatiónico (b), tal como se ha descrito anteriormente, y un agente de aplicación,
- ii) aplicación de la formulación sobre la superficie metálica a proteger y
- iii) dado el caso, secado y/o tratamiento térmico de la superficie.

En la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención se facilita una formulación que contiene nanopartículas oxídicas (a) así como al menos un polímero policatiónico (b), tal como se han descrito de forma exhaustiva anteriormente. La proporción en peso del al menos un polímero policatiónico (b) a nanopartículas oxídicas (a) se encuentra, preferentemente, en 1:1 000 a 1:1, de forma particularmente preferente en 100:1 a 1:2. Además, la formulación contiene un agente de aplicación. El agente de aplicación sirve como un medio para aplicar las nanopartículas oxídicas (a) y el al menos un polímero policatiónico (b) sobre la superficie a proteger. Este agente de aplicación preferentemente es fluido. En el caso del agente de aplicación se puede tratar de disolventes sencillos, tales como agua, petróleo, alcoholes y similares, sin embargo, como agente de aplicación se pueden emplear también sistemas de revestimiento que ya contienen aglutinantes y, dado el caso, otros aditivos habituales para este fin.

Las nanopartículas oxídicas así como el al menos un polímero policatiónico se disuelven o dispersan en el agente de aplicación. La elección del agente de aplicación para la preparación de la formulación se realiza según las especificaciones de la aplicación final y se extiende a sistemas basados en disolventes/oleófilos y basados en agua. En este sentido, se pueden usar todos los disolventes conocidos tales como agua, alcoholes, glicoles, ésteres, cetonas, amidas, hidrocarburos tales como aceites y ceras sintéticos, al igual que sistemas naturales tales como aceite de linaza, aceites de linaza modificados (resinas alquídicas) y ceras naturales. A este respecto se depositan los polímeros policatiónicos sobre la superficie de las nanopartículas oxídicas. En caso del uso de un sistema de aglutinante como agente de aplicación, también es posible preparar en primer lugar una mezcla de las nanopartículas oxídicas y el al menos un polímero policatiónico en un disolvente e introducir esta mezcla a continuación en el sistema de aglutinante.

En la etapa ii) se aplica la formulación sobre la superficie metálica a proteger. La formulación se puede aplicar mediante procedimientos conocidos, tales como inmersión, pulverización, aplicación con rasqueta, extensión, aplicación con cilindros, etcétera.

Otro objeto de la presente invención es un agente de protección contra la corrosión que contiene:

- del 0,1 al 3 % en peso de nanopartículas oxídicas con un tamaño de partícula medio de 1 a 2000 nm (a) y al menos un polímero policatiónico (b), encontrándose la proporción en peso de (b) a (a) en 1:1000 a 1:1,
  - del 0,1 al 30 % en peso de al menos un emulsionante,
  - del 5 al 90 % en peso de medio de dispersión líquido,
  - del 0 al 5 % en peso de al menos una sal inorgánica seleccionada de fosfatos y fluoruros de Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Mn, Fe, Ti y/o Zr
- en relación con la cantidad total del agente de protección contra la corrosión.

En caso de que la al menos una sal inorgánica esté contenida en el agente de protección contra la corrosión, su concentración mínima asciende al 0,1 % en peso en relación con la cantidad total del agente de protección contra la corrosión.

Las nanopartículas oxídicas (a) contenidas en el agente de protección contra la corrosión y el al menos un polímero policatiónico (b) contenido en su interior se han descrito anteriormente. Preferentemente, el agente de protección contra la corrosión de acuerdo con la invención contiene dióxido de silicio como nanopartículas oxídicas y polietilenimina como polímero policatiónico. De forma particularmente preferente se emplea polietilenimina con un peso molecular ponderado medio de 500 g/mol a 125000 g/mol, de forma particularmente preferente de 750 g/mol a 100 000 g/mol. De forma muy particularmente preferente se emplea polietilenimina que está presente como dendrímero.

Como medio de dispersión líquido se pueden emplear los compuestos y sistemas que se han mencionado anteriormente como agente de aplicación.

Otro objeto de la presente invención son superficies metálicas que, con el uso de acuerdo con la invención de nanopartículas oxídicas (a) en combinación con al menos un polímero policatiónico (b), tal como se ha descrito anteriormente, están protegidas contra la corrosión, que se pueden preparar de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención para la protección de superficies metálicas contra la corrosión, que comprende tres etapas como se ha explicado anteriormente.

A continuación se explica exhaustivamente la invención mediante ejemplos.

#### Ejemplos 1 a 7

Como nanopartículas oxídicas se usaron partículas hidrofobizadas de dióxido de silicio con un tamaño de partícula medio de 8 a 10 nm (indicación del fabricante, nombre comercial Aerosil® R 106 de la empresa Evonik). Como polímero policatiónico se empleó polietilenimina con un peso molecular Mn de 800, 2000, 25.000 g/mol y una densidad de carga catiónica de 16 a 17 mequ/g (Lupasol® FG, G 35 y WF de BASF SE).

Se dispusieron 1000 g de aceite de parafina (Tudalen® 3036, H&R Vertrieb GmbH, con una densidad de 0,86 g/ml y una viscosidad cinemática de 17 mm<sup>2</sup>/s (40 °C, DIN 51562)) en un recipiente de 2 l y se añadieron 50 g de partículas hidrofobizadas de dióxido de silicio. Con agitación se calentó a 60 °C hasta que se obtuvo una solución clara o una dispersión.

Para los Ejemplos 2 a 7 se mezclaron, respectivamente, 150 g de la solución/dispersión a 40 °C con diferentes cantidades del polímero catiónico.

#### Ejemplos 8 a 10

Como nanopartículas oxídicas se emplearon partículas de óxido de cinc (VP AdNano Z 805 de la empresa Evonik) con un tamaño de partícula medio de 12 nm y una superficie de BET > 20 m<sup>2</sup>/g. Como polímero policatiónico se usó polietilenimina con un peso molecular Mn de 800 o 2000 g/mol. Se calentaron 25 g de partículas de óxido de cinc con 500 g de aceite de parafina (de forma correspondiente al Ejemplo 1) con agitación a 60 °C y se obtuvo una dispersión.

#### Ejemplos 11 a 16

Como nanopartículas oxídicas se usaron partículas de dióxido de silicio (Aerosil® 200 de la empresa Evonik) con un tamaño de partícula medio de 12 nm y una superficie de BET de 170 +/- 125 m<sup>2</sup>/g (indicaciones del fabricante), como polímero policatiónico se emplearon las polietileniminas descritas en los Ejemplos 1 a 7. Por ejemplo se introdujeron 10 g de nanopartículas en 100 ml de agua desionizada. Las dispersiones se mezclaron respectivamente con 0,5 g, 0,75 g, 1,0 g o 2,0 g de polietilenimina, tal como se describe en el Ejemplo 1.

#### Ejemplos 17 a 22

Respectivamente 60 g de las mezclas de los Ejemplos 11 a 16 se introdujeron a TA con agitación por porciones en, respectivamente, 120 ml de una dispersión al 50 % de poli(acrilato de estireno) (Acronal® S 760 de BASF SE) y se agitaron durante 20 minutos.

Las indicaciones mencionadas acerca de cantidades empleadas y pesos moleculares de la respectiva polietilenimina están resumidas en las Tablas 1 a 3 para los Ejemplos 1 a 16. La densidad de carga de la polietilenimina se determinó respectivamente con un valor de pH de 4 a 5 y para todas las PEI empleadas fue de 16 a 17 mequ/g.

#### B) Determinación de los potenciales zeta

Para los Ejemplos 1 a 7 y 11 a 16 se determinaron los potenciales zeta. La determinación de los potenciales zeta se realizó con el Zetasizer nano de la empresa Malvern, obteniéndose el potencial de las formulaciones no acuosas en deducción de analogía en relación con las formulaciones acuosas al partir, con las mismas concentraciones, de revestimientos de superficie idénticos. La medición del potencial se realizó de forma constante, es decir, también con las nanopartículas hidrofobizadas, en un medio acuoso. En primer lugar se introdujeron las muestras en agua. Para esto se mezclaron los pigmentos con agua en proporción 1:3, seguido de las cantidades indicadas en la Tabla 1 de polietilenimina (mg de PEI/g de nanopartícula para los Ejemplos 1 a 7 y 11 a 16). En el caso de las muestras de los

Ejemplos 1 a 7, el procedimiento requirió un entremezclado más intenso a lo largo de un periodo de tiempo de 30 minutos. Pero también en el caso de los pigmentos modificados en la superficie se obtuvieron dispersiones adecuadas.

5 Para las mediciones individuales entonces respectivamente 1 g de esta preparación se diluyó en 40 ml de 10 mmol/KCl. De estas muestras se determinó entonces el valor del pH y se midió la movilidad.

Las mediciones se iniciaron al valor de pH que presentaban las muestras después de la dilución. El ajuste del valor del pH se realizó mediante HCl o NaOH para poder llevar a cabo las mediciones a pH 7, 9 y 11.

En las Tablas 1 y 3 están indicadas las polietileniminas usadas, sus concentraciones así como los potenciales zeta medidos de los Ejemplos 1 a 7 (Tabla 1) y 11 a 16 (Tabla 3).

10

**Tabla 1: nanopartículas de SiO<sub>2</sub> hidrofobizadas en aceite de parafina**

	PEI, Mn [g/mol]	Conc. de PEI [g/l]	Nanopartículas	mg PEI/g nanopartícula	Potencial zeta [(µm/s)/(V/cm)]		
					pH 7	pH 9	pH 11
Ejemplo 1 (comp.)	-	0	SiO <sub>2</sub> , Aerosil R 106	0	-0,8	-2,1	-3,8
Ejemplo 2	800	0,86	SiO <sub>2</sub> , Aerosil R 106	20	+2,1	+1,0	-1,7
Ejemplo 3	800	4,3	SiO <sub>2</sub> , Aerosil R 106	100	+2,8	+2,6	-0,2
Ejemplo 4	800	8,53	SiO <sub>2</sub> , Aerosil R 106	200	+3,4	+3,0	+0,3
Ejemplo 5	800	16,9	SiO <sub>2</sub> , Aerosil R 106	400	+3,5	+3,0	+0,5
Ejemplo 6	2.000	8,53	SiO <sub>2</sub> , Aerosil R 106	200	+3,1	+2,9	+0,2
Ejemplo 7	25.000	8,53	SiO <sub>2</sub> , Aerosil R 106	200	+2,9	+2,6	+0,1

**Tabla 2: partículas de dióxido de cinc en aceite de parafina**

	PEI, Mn [g/mol]	Conc. de PEI [g/l]	Nanopartículas	mg PEI/g nanopartícula	Potencial zeta [(µm/s)/(V/cm)]
Ejemplo 8	800	4,3	ZnO VP AdNano Z 805		-
Ejemplo 9	2000	4,3	ZnO VP AdNano Z 805		-
Ejemplo 10	-	0	ZnO VP AdNano Z 805		-

**Tabla 3: partículas no modificadas de dióxido de silicio en agua**

	PEI, Mn [g/mol]	Conc. de PEI [g/l]	Nanopartículas	mg PEI /g nanopartícula	Potencial zeta [( $\mu\text{m/s}$ )/(V/cm)]		
					pH 7	pH 9	pH 11
Ejemplo 11	-	0	SiO <sub>2</sub> , Aerosil 200	0	-1,8	-3,0	-3,8
Ejemplo 12	800	2,27	SiO <sub>2</sub> , Aerosil 200	50	+2,3	+1,0	-1,1
Ejemplo 13	800	3,41	SiO <sub>2</sub> , Aerosil 200	75	+3,1	+2,6	+0,2
Ejemplo 14	800	4,55	SiO <sub>2</sub> , Aerosil 200	100	+3,6	+3,0	+0,3
Ejemplo 15	800	9,1	SiO <sub>2</sub> , Aerosil 200	200	+3,9	+3,4	+0,6
Ejemplo 16	2000	4,55	SiO <sub>2</sub> , Aerosil 200	200	+3,7	+3,3	+0,7

5 Tanto para las partículas hidrofobizadas de dióxido de silicio como las partículas no modificadas de dióxido de silicio, la adición de diferentes polietileniminas en diferentes concentraciones conduce a un aumento del potencial zeta a al menos -1,7 en un intervalo de valores de pH de 7 a 11 en comparación con el potencial zeta de las partículas de dióxido de silicio en ausencia de la polietilenimina de -0,8 a -3,8.

### C) Ensayos de corrosión

10 Las formulaciones de los Ejemplos 1 a 22 se aplicaron, respectivamente, sobre 4 chapas Gardobond<sup>®</sup> OC (chapas de acero) y Gardobond<sup>®</sup> OMBZ (chapas de acero cincadas electrolíticamente) con un tamaño de 10,5 x 19 cm de la empresa Chemetall por rasqueta en un lado. La aplicación se controló gravimétricamente (en húmedo), manteniéndose un intervalo de 0,9-1,4 g/m<sup>2</sup>. Las chapas con las formulaciones acuosas se secaron a 60 °C. Las chapas revestidas con dispersión de parafina se sometieron al mismo tratamiento térmico que las chapas revestidas con dispersión acuosa.

15 La protección contra la corrosión se examinó después de dos procedimientos diferentes. Respectivamente dos chapas se ensayaron según el ensayo de cambio de clima (DIN ISO 9227, 3 semanas) y con el ensayo de pulverización con niebla salina de acuerdo con DIN 50017. En el examen en la cámara salina se anotó en las chapas de acero el momento hasta la aparición de corrosión (herrumbre roja) y se efectuó una valoración de acuerdo con el índice de herrumbre IH según ISO 10289 después de 6 h. En las chapas cincadas electrolíticamente se determinó el índice de herrumbre IH en la cámara salina después de 3 días. El grado de valoración para el índice residual según ISO 10289 está indicado en la Tabla 4.

20 En las Tablas 5 a 8 están indicados, respectivamente, los valores promediados de las dos chapas.

**Tabla 4: índice de herrumbre IH según ISO 10289**

Superficie defectuosa %	Grado de valoración R <sub>B</sub> o R <sub>A</sub>	Superficie defectuosa %	Grado de valoración R <sub>B</sub> o R <sub>A</sub>
ningún defecto	10	2,5 < A ≤ 5,0	5
0 < A ≤ 0,25	9	5,0 < A ≤ 10	4
0,25 < A ≤ 0,5	8	10 < A ≤ 25	3
0,5 < A ≤ 1,0	7	25 < A ≤ 50	2
1,0 < A ≤ 2,5	6	50 < A ≤ 75	1
2,5 < A ≤ 5,0	5	75 < A	0

**Tabla 5: resultados de los ensayos de corrosión para los Ejemplos 1 a 7 (partículas hidrofobizadas de dióxido de silicio en aceite de parafina)**

	IH después de ensayo de cambio de clima, chapa de acero	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina, chapa de acero tiempo hasta la corrosión [h]	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina (6 h), chapa de acero	IH después de ensayo de cambio de clima, chapa de acero cincada	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina (72 h), chapa de acero cincada
Ejemplo 1 (comparación)	1,5	0,5	0	3,5	1
Ejemplo 2	3	1	1	4	3,5
Ejemplo 3	3,5	1,5	1	5	4
Ejemplo 4	4	1,5	2	6	4
Ejemplo 5	4,5	2,5	2	5,5	5
Ejemplo 6	4,5	2	2	6	4
Ejemplo 7	3,5	2	2,5	5	4

5

**Tabla 6: resultados de los ensayos de corrosión para los Ejemplos 8 a 10 (partículas de óxido de cinc en aceite de parafina)**

	IH después de ensayo de cambio de clima, chapa de acero	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina, chapa de acero tiempo hasta la corrosión [h]	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina (6 h), chapa de acero	IH después de ensayo de cambio de clima, chapa de acero cincada	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina (72 h), chapa de acero cincada
Ejemplo 8	3	2	3	4	3,5
Ejemplo 9	3	2	2,5	3	3
Ejemplo 10 (comparación)	1,5	0,5	1	2	1,5

**Tabla 7: resultados de los ensayos de corrosión para los Ejemplos 11 a 16 (partículas no modificadas de dióxido de silicio en agua)**

	IH después de ensayo de cambio de clima, chapa de acero	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina, chapa de acero tiempo hasta la corrosión [h]	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina (6 h), chapa de acero	IH después de ensayo de cambio de clima, chapa de acero cincada	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina (72 h), chapa de acero cincada
Ejemplo 11 (comparación)	1	1	1	2,5	1,5
Ejemplo 12	2,5	2,5	2	4	2,5
Ejemplo 13	3	2	2	4	3,5
Ejemplo 14	2,5	3	3	5	4
Ejemplo 15	3	3	2	5	5
Ejemplo 16	4	3	2,5	5,5	5



**Tabla 8: resultados de los ensayos de corrosión de los Ejemplos 17 a 26 (partículas no modificadas de dióxido de silicio como dispersión acuosa en aglutinante)**

	IH después de ensayo de cambio de clima, chapa de acero	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina, chapa de acero tiempo hasta la corrosión [h]	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina (6 h), chapa de acero	IH después de ensayo de cambio de clima, chapa de acero cincada	IH después de ensayo de pulverización con niebla salina (72 h), chapa de acero cincada
Ejemplo 17 (del Ej. 12)	4,5	3,5	3	6	4
Ejemplo 18 (del Ej. 13)	5	3	3,5	6	5
Ejemplo 19 (del Ej. 14)	6	4	3,5	7,5	5,5
Ejemplo 20 (del Ej. 15)	5,5	4	4	8	5
Ejemplo 21 (del Ej. 16)	6	4	5	9	4,5
Ejemplo 22 (del Ej. 11, comparación)	2,5	1,5	1,5	3,5	1,5

5 La protección contra la corrosión de las chapas aumenta inequívocamente mediante el uso de las nanopartículas oxídicas en combinación con un polímero policatiónico. Esto es independiente del tipo de las partículas (dióxido de silicio, modificado y no modificado así como óxido de cinc) y del agente de aplicación. La invención se puede emplear también en sistemas ya conocidos para la protección de superficies, tales como lacas, y contribuye a un aumento adicional del efecto de protección contra la corrosión de tales revestimientos.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de nanopartículas oxídicas con un tamaño de partícula medio de 2 a 2000 nm (a) en combinación con al menos un polímero policatiónico (b) para la protección de superficies metálicas contra la corrosión.
- 5 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el potencial zeta de las nanopartículas oxídicas (a) en presencia del al menos un polímero policatiónico (b) en el intervalo de valores de pH de 4 a 13 es al menos -2, medido en fase acuosa a 25 °C.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la proporción en peso del al menos un polímero policatiónico (b) a nanopartículas oxídicas (a) se encuentra en 1:1000 a 1:1.
- 10 4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** las nanopartículas oxídicas (a) están seleccionadas de dióxido de silicio, óxidos de hierro, óxido de cinc, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de tantalio, óxidos de manganeso así como óxidos mixtos y mezclas de los mismos.
5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** las nanopartículas oxídicas (a) están modificadas de forma hidrófoba.
- 15 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el al menos un polímero policatiónico (b) está seleccionado de poliaminas, poliiminas, poliamidas, cloruro de polidialildimetilamonio, polivinilamina, polivinilpiridina, polivinilimidazol y polivinilpirrolidona así como polímeros naturales y semisintéticos, incluyendo almidón modificado catiónicamente, y mezclas de los mismos.
7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el al menos un polímero policatiónico (b) es polietilenimina.
- 20 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el al menos un polímero policatiónico (b) presenta un peso molecular ponderado medio de 500 g/mol a 2 000 000 g/mol.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el al menos un polímero policatiónico (b) es un dendrímero.
- 25 10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** las nanopartículas oxídicas (a) y el al menos un polímero policatiónico (b) se emplean en un agente de aplicación en una concentración total de al menos el 0,1 % en peso en relación con la cantidad total de (a), (b) y agente de aplicación.
11. Procedimiento para la protección de superficies metálicas contra la corrosión que comprende las etapas:
- 30 i) facilitación de una formulación que contiene nanopartículas oxídicas (a) y al menos un polímero policatiónico (b), tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, y un agente de aplicación,  
 ii) aplicación de la formulación sobre la superficie metálica a proteger y  
 iii) dado el caso, secado y/o tratamiento térmico de la superficie.
12. Superficies metálicas que están protegidas contra la corrosión con nanopartículas oxídicas (a) en combinación con al menos un polímero policatiónico (b), tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, que se pueden preparar según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.
- 35 13. Agente de protección contra la corrosión que contiene:
- del 0,1 al 3 % en peso de nanopartículas oxídicas con un tamaño de partícula medio de 1 a 2 000 nm (a) y al menos un polímero policatiónico (b), tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, encontrándose la proporción en peso de (b) a (a) en 1:1000 a 1:1,  
 del 0,1 al 30 % en peso de al menos un emulsionante,  
 40 del 5 al 90 % en peso de medio de dispersión líquido,  
 del 0 al 5 % en peso de al menos una sal inorgánica seleccionada de fosfatos o fluoruros de Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Mn, Fe, Ti y/o Zr
- en relación con la cantidad total del agente de protección contra la corrosión.
- 45 14. Agente de protección contra la corrosión de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** las nanopartículas oxídicas (a) son dióxido de silicio y el al menos un polímero policatiónico (b) es polietilenimina.