

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 446**

51 Int. Cl.:

**C01G 31/00** (2006.01)

**C09C 1/00** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

**C23F 11/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2008 PCT/US2008/058250**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2008 WO08118950**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2008 E 08799690 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2132141**

54 Título: **Fórmulas de inhibidor de la corrosión sin cromato a base de óxido/hidróxido de zirconio-vanadio**

30 Prioridad:

**27.03.2007 US 908197 P**

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

**11.07.2017**

73 Titular/es:

**THE SHEPHERD COLOR COMPANY (100.0%)  
4539 DUES DRIVE  
CINCINNATI, OH 46527, US**

72 Inventor/es:

**BOOCOCK, SIMON**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

ES 2 623 446 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

Fórmulas de inhibidor de la corrosión sin cromato a base de óxido/hidróxido de zirconio-vanadio

5 **Campo técnico**

Esta solicitud se refiere a, y reivindica, la prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos N.º 60/908.197, presentada el 27 de marzo de 2007, incorporada en el presente documento por referencia.

10 Esta invención se refiere a composiciones pigmentarias inhibidoras de la corrosión sin cromo. Más específicamente, estas composiciones están esencialmente exentas de cromo hexavalente {Cr(VI)}. Las composiciones de la invención son útiles en revestimientos aplicados como el componente de imprimación de un sistema de revestimiento destinado a evitar la corrosión de las bobinas de aluminio (2024-13) o galvanizadas por inmersión en caliente o recubiertas con Zn-Al (Galvalume).

15

**Antecedentes de la invención**

El cromo en la forma de cromato (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) es un pigmento ampliamente utilizado que previene la corrosión y es muy eficaz. De hecho es el estándar para la prevención de la corrosión en imprimaciones aplicadas al aluminio, en particular al aluminio aeroespacial (2024-T3, y ciertas aleaciones de la serie 7000, por ejemplo). Además, el cromato hexavalente en forma de estroncio-cromato es el material de referencia para la prevención de la corrosión en las imprimaciones para el revestimiento de bobinas (ya sea basado en epoxi-melamina, poliéster u otros sistemas de aglutinante) cuando se aplica a bobinas de zinc, zinc-aluminio o bobinas electrolgalvanizadas o galvanizadas de manera similar.

25

Se han hecho grandes esfuerzos para eliminar el cromo hexavalente de estos sistemas de imprimación, esfuerzos que vienen impulsados por dos circunstancias relacionadas. En primer lugar, el cromo hexavalente es tóxico, por lo tanto, los esfuerzos para identificar un sustituto con igual rendimiento al cromato de estroncio son fáciles de entender. En segundo lugar, existen directivas promovidas en Europa que requieren un límite en el contenido de cromo, de tal manera que un artículo fabricado pueda ser más fácilmente reciclado.

30

Por las razones anteriores se han llevado a cabo numerosos proyectos de investigación académica<sup>1</sup> y un número incalculable de ejercicios de desarrollo de productos en la industria destinados a la búsqueda de un reemplazo para el cromato de estroncio. También hay una importante historia en la bibliografía de patentes donde se describen algunos de estos esfuerzos de la industria.

35

<sup>1</sup> Progress in Organic Coatings 47 (2003) 174-182 - Buchheit et al.

En casi todos los casos examinados, sin embargo, parece que hay uno o más defectos en los beneficios promocionados de los compuestos de la invención. Generalmente, el inhibidor sin cromatos reivindicado de hecho no ha demostrado su eficacia en un sistema de revestimiento, sino más bien solo en una imprimación. Esto puede disimular un defecto de funcionamiento, por ejemplo, que el pigmento inhibidor conduce a la formación de ampollas. La formación de ampollas puede ser el resultado de sales traza solubles en agua que son los subproductos de la síntesis del pigmento o de la intrínsecamente alta solubilidad de la propia composición promocionada.

40

45 A veces, la composición promocionada se ofrece basándose en datos para un sistema de revestimiento que se aplica únicamente a las superficies metálicas ferrosas. A pesar de que puede estar exento de cromo, el pigmento anticorrosivo proporciona sobre-potencial electroquímico insuficiente para evitar la corrosión de metales altamente reactivos, tales como aluminio o zinc. Finalmente, a menudo se da el caso de que el beneficio de un pigmento anticorrosivo sin cromo se hace basándose en la prueba acelerada poco realista, la cual se considera poco fiable por los expertos en la materia. De hecho, muchas ofertas patentadas, cuando se ensayan de forma independiente, no demuestran la larga duración de prevención de la corrosión excepcional esperada del cromato de estroncio en las pruebas en condiciones aceleradas de laboratorio.

50

La presente invención supera estas deficiencias en los pigmentos anti-corrosivos sin cromo previas. Se prevé que las composiciones de la invención son capaces de ofrecer un rendimiento a la par con el cromato de estroncio cuando se evalúan directamente junto con sistemas de revestimiento realistas, adecuados para el sustrato y la aplicación de uso final. La presente invención en una forma preferida usa una relación de elementos en su composición que se ha divulgado anteriormente, aunque en un campo de aplicación completamente diferente, como un catalizador<sup>2</sup>. Se diferencia de los sistemas divulgados anteriores en que esta relación de elementos se usa para producir una solución sólida amorfa de óxidos o hidróxidos de zirconio y vanadio. El intervalo aproximado de la composición incluida en esta invención está entre Zr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.nH<sub>2</sub>O y Zr<sub>3</sub>V<sub>4</sub>O<sub>16</sub>.nH<sub>2</sub>O, donde n está entre 0 y 6.

55

60

<sup>2</sup> Journal of Catalysis: 177, 343-351, (1998); Khodakov et al.

La presente invención proporciona composiciones terminadas dentro de los intervalos anteriores, que en virtud del método sintético empleado, están esencialmente exentas de sales solubles. Además, debido a la falta de contaminantes de sales traza, se ha mejorado en gran medida su resistencia a la formación de ampollas en los

65

sistemas de revestimiento típicos.

El uso de compuestos que contienen vanadio como un componente de un tratamiento superficial anti-corrosivo en metales reactivos, como el aluminio 2024-T3 no es en sí mismo novedoso. De hecho, una solicitud previa de Buchheit et al describe el uso de vanadato en un revestimiento de conversión sin cromato. Estos se diferencian de las presentes composiciones de la invención en que no se utilizan como pigmentos en la fórmula de imprimación, sino que más bien proporcionan una base sólida sobre el aluminio que mejorará la adherencia de una imprimación anticorrosiva aplicada posteriormente y de cualquier capa de acabado.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Patente US-7.135.075 - Corrosion resistant coating with self-healing characteristics, Buchheit et al, expedida el 14 de noviembre de 2006.

Las sales o compuestos de vanadio en una fórmula de revestimiento de imprimación también se han divulgado en solicitudes de patente anteriores, tal como por Hager et al. en la patente US-6.077.885. La divulgación en la patente 885 es distinta de la de la presente solicitud por los siguientes motivos. La patente '885 describe explícitamente el uso de sales de vanadato de metal alcalino relativamente solubles, tales como metavanadato de sodio, con o sin la adición de otros compuestos tales como acetato de cerio u oxalato de cerio como adiciones directas a una fórmula de imprimación. A pesar de que se afirma que existe una buena resistencia a la formación de ampollas después de la prueba de niebla salina acelerada, hay que señalar que la reivindicación se hace solo para una imprimación, en la cual la probabilidad de formación de ampollas se reduce considerablemente. Por otra parte, no se proporciona el rendimiento comparativo frente a un control positivo en el que el cromato de estroncio es el pigmento anticorrosivo. Por lo tanto, no se puede evaluar el beneficio real en el uso de las imprimaciones preparadas de acuerdo con la patente 885 respecto al producto comercial estándar.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Patente US-6.077.885 - Chromate-free protective coatings, Hager et al, expedida el 20 de junio de 2000.

Los compuestos de zirconio también se han empleado en imprimaciones anticorrosivas en sustitución de pigmentos anticorrosivos de cromato. Un ejemplo es la patente US-6.716.370, que divulga compuestos con anión oxo supramoleculares que contienen zirconio que pueden ser usados como un componente imprimador. Estos materiales no contienen sin embargo ningún ion vanadato o vanadio. Las composiciones divulgadas en la patente US-6.716.370 se basan en compuestos de complejos de molibdeno y/o tungsteno y/o fósforo con silicio y son, por lo tanto, claramente diferentes de la presente invención.<sup>5</sup>

<sup>5</sup> Patente US-6.716.370 - Supramolecular oxo-anion corrosion inhibitors, Kendig, expedida el 6 de abril de 2004.

En la patente US-6.403.826 o en las referencias incorporadas en la misma, concedida a Ciba Geigy, se divulgan diversos compuestos orgánicos, basados ya sea en complejos de ácidos carboxílicos o ácidos organo-fosfónico y sus sales con zirconio, bismuto, metales alcalinotérreos y similares. Como era el caso de la anterior citada patente de Kendig, la naturaleza de éstos es claramente diferente de la de las composiciones de zirconio vanadio divulgadas en la presente memoria.<sup>6</sup>

En Susanta Lahiria, Kamalika Roy, Soumya Bhattacharyab, Samir Majic, S. Basuc, Applied Radiation and Isotopes 63 (2005) 293-297 se divulga un proceso para la fabricación de vanadato de zirconio mediante la reacción de una solución de vanadato de sodio con una solución de oxiclورو de zirconio en HCl, seguido de lavado del precipitado amarillo fino. El documento EP0606592 A divulga composiciones de pigmentos de óxido de zirconio-vanadio de color amarillo. El documento WO03076521 A divulga colorantes cerámicos en los cuales las partículas de colorante tienen dimensiones nanométricas. Chemical Abstracts Online, N.º Acceso 71:56368 & Saxena, Ram S.; Jain, M. C., Journal of the Institution of Chemists (India) (1969), 41(Pt. 2), 73 8 divulga estudios sobre las reacciones de Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, Na<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y NaVO<sub>3</sub> con Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mediante valoración conductimétrica y potenciométrica.

### Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere a la química, procesos y medios de aplicación de pigmentos anticorrosivos sustancialmente exentos de cromo hexavalente. Dichos pigmentos pueden ser usados en sustitución directa del cromato de estroncio en imprimaciones destinadas a su aplicación a bobinas recubiertas con zinc o recubiertas con una aleación de zinc. Dichos pigmentos pueden ser usados en sustitución directa del cromato de estroncio en imprimaciones destinadas a superficies de aleaciones de aluminio.

La química implica la reacción de hidróxidos de zirconio o carbonatos básicos con óxido de vanadio en suspensión acuosa mantenidos a una temperatura entre 65 °C y 130 °C y una presión entre la presión ambiental y 5 MPa. En concreto, el óxido de vanadio ácido digiere las fuentes de zirconio y auto-ensambla el marco zeolítico (del hidrato de zirconio) o solución sólida (de carbonato básico de zirconio u oxi-hidróxido de zirconio). Una fuente de zirconio (hidrato de zirconio) da un producto final coloreado de un color naranja intenso, junto con un aumento en el volumen del sólido. Esto puede ser considerado como una realización preferida de la invención. Un segundo tipo de materia prima de zirconio, el oxi-hidróxido o carbonato zirconio básico, en reacción con pentóxido de vanadio, da como producto un polvo amarillo fluido de color beige. La intensidad del color depende de la relación entre zirconio y vanadio empleada. Esos productos producidos a partir de una reacción en la que la proporción entre zirconio y vanadio es inferior se divulgan en la patente US-6.403.826 - Corrosion-inhibiting coating composition for metals, Braig et al, expedida el 11 de junio de 2002 concretamente, 1:2 tienden a ser de color amarillo. Los productos de las

reacciones en las que la proporción entre zirconio y vanadio es mayor que 1:2 son característicamente de color beige. El punto preciso en el que el color del producto terminado cambia de amarillo a beige no se define en la presente memoria.

- 5 En principio, puede contemplarse el uso de otras materias primas de partida diferentes a las empleadas en los ejemplos siguientes y sería evidente para los expertos en la técnica, basándose en la divulgación de esta solicitud. En la mayoría de los casos, sin embargo, existen deficiencias en el uso de vías de síntesis alternativas a las definidas en la presente memoria que resultan de tales métodos.
- 10 Por ejemplo, puede ser posible obtener una relación simple entre zirconio y vanadio de 1:2 mediante la reacción de vanadatos de metal alcalino, tales como los vanadatos de sodio con oxiclورو de zirconio. El principal subproducto de una reacción de este tipo es probable que sea  $ZrV_2O_7$ . El subproducto de una metátesis tal es el cloruro de sodio, el cual es una sal muy soluble que, si se elimina de manera incompleta a partir del producto primario, tendrá un impacto negativo en la formación de ampollas cuando el producto primario se emplee en un sistema de revestimiento. Además, la presencia de cloruro como contaminante actuaría por sí misma como promotora de la corrosión.<sup>7</sup>
- 15

El efecto perjudicial del ion cloruro sobre el rendimiento del revestimiento y su capacidad para promover la corrosión se puede evitar mediante el uso de materias primas de zirconio alternativas, tales como oxinitrato de zirconio. Aunque el subproducto está ahora exento de cloruro, la mezcla de reacción todavía seguiría conteniendo una cantidad importante de sal soluble, lo que conduciría, si no completamente eliminaría, la formación de ampollas en un sistema de revestimiento.<sup>8</sup>

20

<sup>7</sup> B. P. Alblas, et al., The Effect of Chloride Contamination on the Corrosion of Steel Surfaces: A Literature Review., Jr. PCE, Feb., 1997, p.16

- 25 <sup>8</sup> Progress in Organic Coatings, Volume 36, Número 3, Julio de 1999, Páginas 137-147.

Por otra parte, independientemente de la elección particular de los reactantes en una reacción de metátesis tal, es probable que sea menos fácil de llegar a la clase de los productos acabados con una amplia gama de relaciones Zr:V, como las proporcionadas por la presente invención. Esto es debido en parte al carácter único del pentóxido de vanadio como un reactante. En condiciones de calor suave, comenzará a disolverse en la solución, disminuyendo el pH de la suspensión. Debido a este cambio a un pH ácido, los grupos oxo-metalatos polinucleares dominarán como la forma disuelta de ion vanadio. Tales grupos polinucleares tienen una mayor relación entre el ion vanadio y la carga que la existente en los orto y meta vanadatos. De hecho, la relación entre átomo y recuento de iones en la especie dominante formada como un intermedio en nuestra reacción preferida podría ser de hasta 10:6. (para el ion decavanadato). En comparación, la relación entre átomo y recuento de iones para el ortovanadato es 1:3, mientras que para el ion metavanadato es 1 a 1. Esta diferencia tiene un impacto sobre la reacción de la solución entre el oxiclورو de zirconio o el oxinitrato y los vanadatos de metal alcalino. Estos por lo general tienden a formar productos acabados que son productos de reacción por unidad de carga 1:1 para los aniones desplazados presentes en las materias primas de zirconio alternativas. Cabe destacar que, mientras que algunos de estos productos se incluirán dentro de la gama de composición definida dentro de esta memoria descriptiva, estos llevarán los subproductos de sal anteriormente mencionados que están ausentes cuando se practican las realizaciones preferidas.

30

35

40

Por último, otra materia prima de zirconio alternativa podría ser el dióxido de zirconio ampliamente disponible,  $ZrO_2$ . Sin embargo, la capacidad del pentóxido de vanadio en suspensiones calentadas para digerir los polvos de óxido de zirconio es limitada. De hecho, para obtener una solución sólida de óxido de vanadio en óxido de zirconio generalmente se requiere el uso de calcinación a alta temperatura de una mezcla íntima de los polvos sólidos. Como es conocido para los expertos en la materia, la solubilidad del óxido de vanadio en un pigmento calcinado de este tipo es significativamente menor que las relaciones conseguidas en la presente memoria.

45

50

Los materiales de la presente invención están preferiblemente exentos de sales traza seleccionadas a partir de sales de cromo hexavalente, cloruros de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos, sulfatos de metales alcalinos y mezclas de los mismos. Además, los materiales de la presente invención preferiblemente son tales que la conductividad de una suspensión al 10 % (en peso) del pigmento en agua es inferior a aproximadamente 160 micro-siemens.

55

El proceso es, como se ha descrito anteriormente, un proceso hidrotérmico, que se puede llevar a cabo a presión ambiental a temperaturas de hasta el punto de ebullición del fluido portador en el que se prepara la suspensión, o a presión, como en un reactor hidrotermal, a temperaturas por encima del punto de ebullición del fluido portador a temperatura y presión estándar, STP.

60

Una forma preferida de la invención, que usa hidrato de zirconio de alta actividad, proporciona un pigmento de color naranja intenso que está esencialmente exento de sales solubles extrañas. Una realización alternativa de la invención, que emplea oxihidróxido de zirconio y/o carbonato básico de zirconio produce un polvo fluido de color amarillo a beige, dependiendo el color de la relación precisa Zr:V.

65

**Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 es un patrón de XRD de un material fabricado de acuerdo con el Ejemplo 1 en una relación Zr:V cercana a 3:4.

La Figura 2 muestra un patrón de XRD para una muestra CPO935-133 fabricada de acuerdo con el Ejemplo 1.

La Figura 3 muestra un patrón de XRD para la muestra CPO935-T-1-1 fabricada de acuerdo con el Ejemplo 2 en una relación Zr:V de 0,9.

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

De acuerdo con el resumen anterior, la siguiente representa una descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención.

**Ejemplo 1** - Se forma una suspensión de hidrato de zirconio recién preparado ( $Zr(OH)_4$ ) y pentóxido de vanadio en agua en una relación elemental de Zr:V de aproximadamente 3:4. La relación entre la masa de agua y la masa total de los óxidos e hidróxidos de precursores no es menos de aproximadamente 4:1. La suspensión se homogeneiza mediante agitación mecánica y luego se eleva la temperatura por cualquier medio conveniente a entre aproximadamente 65 °C y 80 °C. A esta temperatura, la solubilidad del óxido de vanadio en el líquido de reacción aumenta lo suficiente como para que predominen los oxoaniones de vanadio polinucleares, tales como el ion decavanadato ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ ). Durante un período de varias horas, pero menos de un día, la reacción entre los óxidos e hidróxidos precursores individuales procede hasta la finalización. Este proceso se acompaña de un aumento tanto de la temperatura como de la viscosidad de la suspensión. Se forma una torta sólida de color naranja-rojo ladrillo. Cuando se recupera y se seca, la masa de producto es normalmente 96 % del teórico para un material que tiene una estequiometría de  $Zr_3V_4O_{16}$ . El producto puede ser reducido a una forma pigmentaria adecuada para la incorporación en fórmulas de imprimaciones anti-corrosivas, por cualquier medio común de trituración.

**Ejemplo 2** - Se forma una suspensión de carbonato básico de zirconio y pentóxido de vanadio en agua. La relación elemental de Zr:V en dicha suspensión varía de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 3:4. La relación entre la masa de agua y la masa total de los óxidos e hidróxidos precursores no es menos de aproximadamente 4:1. La suspensión se homogeneiza mediante agitación mecánica y luego se eleva la temperatura por cualquier medio conveniente hasta aproximadamente 80 °C. Durante un período de al menos 18 horas, pero menos de 2 días, la reacción entre los óxidos e hidróxidos precursores individuales procede hasta la finalización. Se forma un precipitado, cuyo color se oscurece desde amarillo pálido hasta un amarillo beige a medida que aumenta la relación Zr:V desde 3:1 hasta 3:4. Para el caso en el que la relación Zr:V es 3:4, cuando se recupera y se seca, la masa del producto es normalmente 96 % de la teórica para un material que tiene una estequiometría de  $Zr_3V_4O_{16}$ . El producto puede ser reducido a una forma pigmentaria adecuada para la incorporación en fórmulas de imprimaciones anti-corrosivas, por cualquier medio común de trituración.

**Ejemplo 3** - Los pigmentos fabricados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 se incorporan en imprimaciones de bobina de acuerdo con la fórmula en la Tabla 1. Como control positivo, se emplea una imprimación de cromato de estroncio pigmentada. Como control negativo, se emplea una composición de imprimación en la cual todos los materiales anti-corrosivos son sustituidos por pigmentos inertes ( $TiO_2$  y talco). A cada superficie imprimada se aplica una capa de acabado con un sistema de revestimiento de bobinas compatible, como se muestra en la Tabla 2. La socavación del borde y la socavación en la marca del gramil de estos sistemas después de 1.000 horas de niebla salina se muestra en la Tabla 4.

El ensayo de exposición a la niebla salina se realiza de acuerdo con la norma ASTM B 117 "Práctica estándar para la utilización de cámaras de niebla salina".

Las muestras se evaluaron para determinar la formación de ampollas de acuerdo con la norma ASTM D714, "Método de ensayo estándar para la evaluación del grado de formación de ampollas de pinturas exteriores".

El grado de socavación en la marca del gramil deliberadamente colocada se evalúa de acuerdo con la norma ASTM D1654, "Método de prueba estándar para evaluar muestras pintadas o revestidas expuestas a ambientes corrosivos".

Para aquellas muestras con un borde de corte pelado, la socavación del borde se evalúa de acuerdo con la norma ASTM D1654, "Método de prueba estándar para evaluar muestras pintadas o revestidas expuestas a ambientes corrosivos".

**Ejemplo 4** - Los pigmentos fabricados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 se incorporan en un revestimiento de epoxi de 2 componentes aplicado a paneles de aluminio 2024-T3. La fórmula de imprimación general usada se muestra en la Tabla 3. Como control positivo, se emplea una imprimación pigmentada de cromato de estroncio. Como control negativo se emplea una composición de imprimación en la cual todos los materiales anti-corrosivos son sustituidos por pigmentos inertes ( $TiO_2$  y talco). A cada superficie imprimada se aplica una capa de acabado con un sistema de revestimiento epoxi compatible. En la Tabla 5 se muestra la socavación relativa del borde y la socavación en la marca del gramil de estos sistemas después de 1.000 horas de niebla salina.

Tabla 1

<u>Sistema de imprimación de revestimiento de bobinas – Control positivo</u>			
Componente	Peso	Sólidos	
Dynapol LH820-04 (Resina de poliéster - Degussa Corp.)	50	0,5	25
Cab-O-Sil M-5 (sílice amorfo - Cabot Corporation)	0,4	1	0,4
Carga-Talco (División Luzenac de Rio Tinto Corp.)	4	1	4
Tiona 696 (Dióxido de titanio rutilo - Millenium Chemical Corp.)	8	1	8
SrCrO <sub>4</sub> (HM Habich AG - Grado ATG)	6,2	0,65	4,03
MPA (Disolvente - Sherwin-Williams)	7,6	0	
<b>Moler lo anterior en un molino Eiger hasta un grado Hegman de 7</b>			
Epikote 1004 (Resina epoxi de alto peso molecular - Resolutions Corp.)	6	0,5	3
Vestanat EP-B 1481 (Endurecedor - Degussa Corp.)	6	0,65	3,9
DabcoT12N (catalizador a base de estaño - Degussa Corp.)	1	0,1	0,1
Nacure 1953 (5 % en IPA) (Catalizador ácido - King Industries)	2	0,05	0,1
Cymel 303 (80 % en IPA) (resina de hexametoximetilmelamina - Cytec)	2,5	1	2,5
Byk 355 (20 % en nafta) (aditivo para nivelado - BYK Corp.)	3	0,1	0,3
Nafta 150 (Disolvente - Ashland)	3,3	0	0
<b>Diluir agitando en un agitador con cuchilla Cowles a &lt;3.000 RPM con los componentes anteriores</b>			

5 Las muestras que utilizan los ejemplos de los pigmentos de la invención de los Ejemplos 1 y 2 se preparan por sustitución del cromato de estroncio en una base de peso a peso. Para mantener la relación crítica entre el volumen de pigmento y la concentración en volumen de pigmento dentro de los límites definidos por la fórmula anterior, los ajustes también se hacen en la carga de talco o TiO<sub>2</sub> (Kronos 2059) de la fórmula anterior.

10 Se aplican películas de imprimación en paneles galvanizados por inmersión en caliente o Galvalume, a los que se había aplicado un tratamiento previo con Henkel 1421, a 7 micrómetros de espesor de la película seca objetivo utilizando una varilla de alambre enrollado. Las películas se curaron durante 35-40 segundos con una temperatura del horno de 343 °C para lograr una temperatura máxima del metal de 225 °C.

Tabla 2

<u>Fórmula de capa de acabado de poliéster</u>		
Moler	CL	Gramos
Kronos 2310 (dióxido de titanio rutilo = Kronos)	5706	650
Bayferrox M 130 (óxido de hierro rojo Bayer)		65
Dynapol LH530-02 (resina de poliéster - Dyanpol)	4376	321,75
Solvesso 200 (VMP Nafta 200 - Exxon)	4533	125,6
<b>Moler lo anterior en un molino Eiger hasta un grado Hegman de 6</b>		
Base de dilución	Gramos	Sólidos
Dynapol LH530-02 (resina de poliéster - Dynapo)	300	60 %
Cymel 303 (resina de hexametoximetilmelamina - Cytec)	105	99 %
Solvesso 200 (VMP Nafta 200 - Exxon)	150	0 %
BYK 392 (aditivo desespumante BYK Corporation)	10	50 %
<b>Molido continuo en un Eiger a 3.500 rpm usando perlas SEPR 1.0-1.2</b>		
Molido – Proporción usada en la mezcla final	31,0	
Dilución – Proporción usada en la mezcla final	36,0	
<b>Aplicar al sustrato usando un wwr N.º 30, 50 seg de curado a 343°</b>		

Tabla 3

<u>Fórmula de la imprimación epoxi de 2 componentes</u>		
<b>Parte A</b>		
<u>Material</u>	<u>Peso</u>	<u>Porcentaje</u>
Epon 828 (resina epoxi – Resolutions)	157,95	17,02 %
Modificador Heloxy 8 (Resolutions)	30,01	3,23 %
Suspeno 201-NBA (Modificador de la reología, Resina de poliéster)	5,48	0,59 %
Talco Nicron 503 (Luzenac / Rio Tinto)	43,63	4,70 %
Acetato de n-butilo (Diluyente – Sherwin Williams)	322,30	34,73 %
Gasil 23F Gel de sílice (Carga – Agente de mateado – Ineos Silica)	27,05	2,91 %
Kronos 2310 (TiO <sub>2</sub> rutilo – Kronos)	21,16	2,28 %
Pigmento (Varía con la prueba)	300,50	32,38 %
Disperbyk 111 (Aditivo humectante – BYK Corp)	20,000	2,15 %
<b>Moler los ingredientes anteriores hasta un grado Hegman de 5-6 en un molino Eiger</b>		
<b>Parte B</b>		
<u>Material</u>	<u>Peso</u>	<u>Porcentaje</u>
Epikure 3155 HY283 (Reticulante - Resolutions)	711,03	86,28 %
Amina terciaria K54 (Agente de curado de amina - Resolutions)	55,22	6,70 %
NBA (Disolvente / Diluyente - Sherwin Williams)	57,85	7,02 %

5 Los ingredientes para la Parte B se mezclan usando dispersión de alta velocidad con una cuchilla Cowles. Los componentes A y B se mezclan con la dispersión de baja velocidad en una relación de 5:1 en peso. Aplicar mediante la varilla de alambre enrollado para conseguir un espesor de capa seca de 1,0-1,5 milésimas de pulgada.

10 La fórmula genérica anterior se utiliza para la generación de todas las muestras de imprimaciones incluyendo cromato de estroncio, los Ejemplos 1 y 2 anteriores y un control negativo en el que todo el cromato de estroncio está sustituido por Tiona 696 TiO<sub>2</sub>. Esta misma versión de control negativo se utilizó también como la capa de acabado para todas las muestras.

Tabla 4

<u>Socavación del borde de revestimientos de bobinas de poliéster LH820 en bobinas galvanizadas con inmersión profunda tratadas con Henkel 1421</u>								
Nombre	Ejemplo	101 h	147 h	218 h	334 h	406 h	482 h	1.016 h
131-1 D1		0	0	0	2	5	5	5
131-ID2		0	0	0	2	3	3	2
132 D1	2	0	0	0	0	1	2	4
132 D2	2	0	0	0		2	3	4
140-1 A1		0	0	0	1	1	3	8
140-1 A2		0			7	>10	>10	9
140-2 A1		0			3	6	6	30
140-2 A2		0			3	4	5	10
140-3 A1		0			2	3	4	13
140-3 A2		0	0		3	5	9	14
140-4 A		0		3	5	6	7	9
140-4 A2		0	0		9	8	8	10
140-5 A1		0		3	8	6	7	6
140-5 A2		0	0	0	3	4	8	7
140-6 A		0	0	0	2	2	6	8
140-6 A2		0			2	3	6	10

<u>Socavación del borde de revestimientos de bobinas de poliéster LH820 en bobinas galvanizadas con inmersión profunda tratadas con Henkel 1421</u>								
Nombre	Ejemplo	101 h	147 h	218 h	334 h	406 h	482 h	1.016 h
140-7 A1		0			2	3	3	8
140-7 A2		0			7	8	10	9
<b>Los ensayos 140-1 a 140-7 son pigmentos anti-corrosivos comerciales.</b>								

Los ensayos 131-1 y 132 representan muestras de imprimaciones producidas con la fórmula de imprimación descrita en el Ejemplo 3, utilizando pigmentos sintetizados de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, respectivamente. Estos se comparan en cuanto al rendimiento con una serie de pigmentos anticorrosivos “exentos de cromo” disponibles en el mercado y cromato de estroncio. A todas las muestras se aplica una capa de acabado con la capa de acabado de pintura de poliéster preparada usando la fórmula representada en la Tabla 2.

140-1 es el cromato de estroncio tal como es suministrado por Heubach. El ensayo 140-2 utiliza un peso igual de Halox 400 en lugar de cromato de estroncio. 140-2 utiliza un peso igual de la mezcla, Halox 400 (95 %) Halox 650 (5 %) en lugar de cromato de estroncio. 140-3 utiliza pigmento Heubach SAPP como un sustituto 1:1 del cromato de estroncio. 140-4 utiliza Heubach CPSR en lugar de cromato de estroncio: 1:1 en peso. 140-5 utiliza un peso igual de la mezcla siguiente en lugar de cromato de estroncio, Heucorin RZ0407 (5 %) Heubach SAPP (95 %). 140-6 utiliza un peso igual de la mezcla siguiente en lugar de cromato de estroncio: Heucorin RZ 0407 (5 %) Heubach CPSR (95 %). 140-7 utiliza la siguiente mezcla a igualdad de peso en lugar de cromato de estroncio, Halox 400 (75 %) Shieldex C303 (25 %).

Halox 400 es un pigmento anticorrosivo, exento de cromo, que en gran parte consta de boro-fosfato de bario. Es fabricado por Halox Corp.

Halox 650 es un inhibidor orgánico de la corrosión, recomendado por Halox para su uso, en combinación con inhibidores inorgánicos, en las imprimaciones de revestimiento de bobinas. Es fabricado por Halox Corp

Heubach SAPP y SRPP son pigmentos anticorrosivos de hidrato de polifosfato de aluminio y estroncio, vendidos como sustitución del cromo o anticorrosivos exentos de cromo por Heubach.

Heucorin RZ0407 es un inhibidor orgánico de la corrosión vendido por Heubach, basado en 5-nitroisofalato de zinc.

Shieldex C303 es un inhibidor de la corrosión a base de zeolita vendido por WR Grace & Co para su uso en combinación con otros inhibidores de la corrosión.

Aunque se mantienen registros del grado de formación de ampollas, estos no se muestran ya que no se observa formación de ampollas significativa. Las puntuaciones se realizaron en el programa horario indicado por los encabezados de la columna, a partir del cuarto día y luego una vez por semana. Los resultados mostrados en la Tabla 4 describen el grado de socavación en mm desde el borde. Como puede observarse, muchos de los pigmentos exentos de cromo disponibles comercialmente (140-2 a 140-7) muestran socavación en el borde, la cual es mayor que la mostrada por el cromato de estroncio (140-1). Aquellos casos en los que una oferta comercial exenta de cromo parece acercarse al rendimiento del cromato de estroncio, por ejemplo, 140-5, no son notablemente mejores. Por el contrario, en cuanto al rendimiento en socavación del borde de las composiciones de la invención, tal como las utilizadas en las muestras 131-1 y 131-2, estas son claramente menos propensas a la socavación que los pigmentos de control (140-1) o de la competencia (140-2 a 140-7).

Tabla 5 – Datos de socavación en la marca del gramil y de formación de ampollas para muestras recubiertas con epoxi sobre aluminio 2024-T3

Después de 1.000 horas de exposición en la prueba de la niebla salina de acuerdo con el método ASTM B117, se mide a continuación la socavación en muestras y controles revestidos de acuerdo con el Ejemplo 4 usando pigmentos de los Ejemplos 1 en las composiciones de imprimación.			
Muestra	Pigmento anticorrosivo	Socavación en la marca del gramil (mm) / ASTM D1654	Horas de exposición a niebla salina
82A	SraCrO4 (Heubach)	0	1.000
141B	Ejemplo 1	0	1.000

Datos estructurales y de la composición – Los datos estructurales y de la composición para las composiciones de la invención están sujetos a debate. Una muestra fabricada de acuerdo con el Ejemplo 1 en una relación Zr:V cercana a 3:4 era CP0935-146-T-8-2. La figura 1 muestra un conjunto muy amplio de picos en su patrón de difracción de rayos X. Aunque en la materia prima de hidróxido de zirconio de partida no existe sodio, la asignación al patrón más

cercano implica que el material es isoestructural con  $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

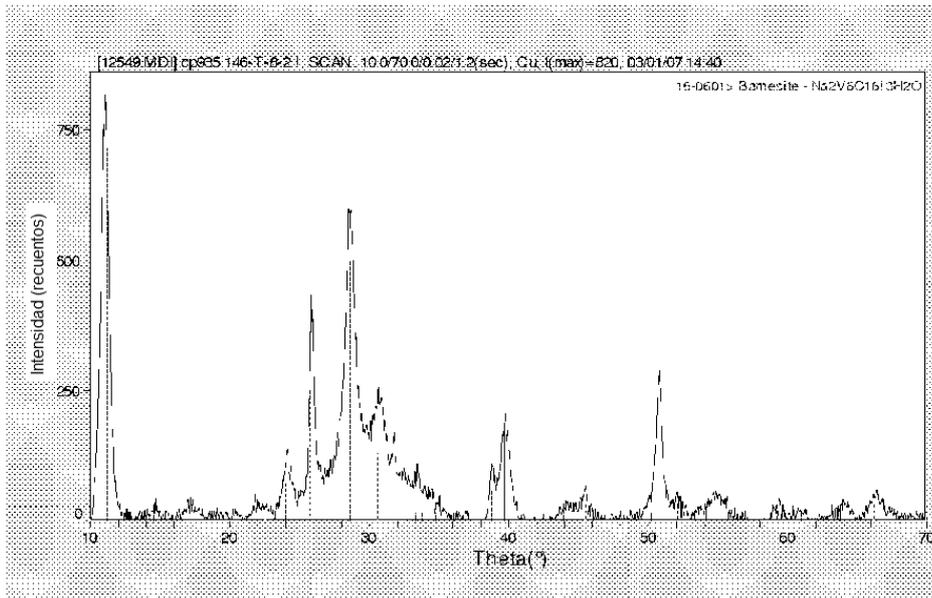
El análisis de fluorescencia de rayos X de este material muestra claramente que no existe sodio medible, solo se encontraron vanadio, zirconio y trazas naturales de hafnio.

5 En ocasiones, se encontraron trazas de pentóxido de vanadio sin reaccionar en los productos de las reacciones obtenidos de acuerdo con los Ejemplos 1 o 2. Por ejemplo, el patrón de XRD en la Figura 2 es el de un producto fabricado de acuerdo con el Ejemplo 1, donde se puede detectar trazas de pentóxido de vanadio, pero las cuales están por debajo de los niveles cuantificables en el producto de reacción. Por el contrario, la Figura 3 muestra  
10 pentóxido de vanadio medible a partir de una reacción incompleta de la terminación temprana del proceso descrito en el Ejemplo 2.

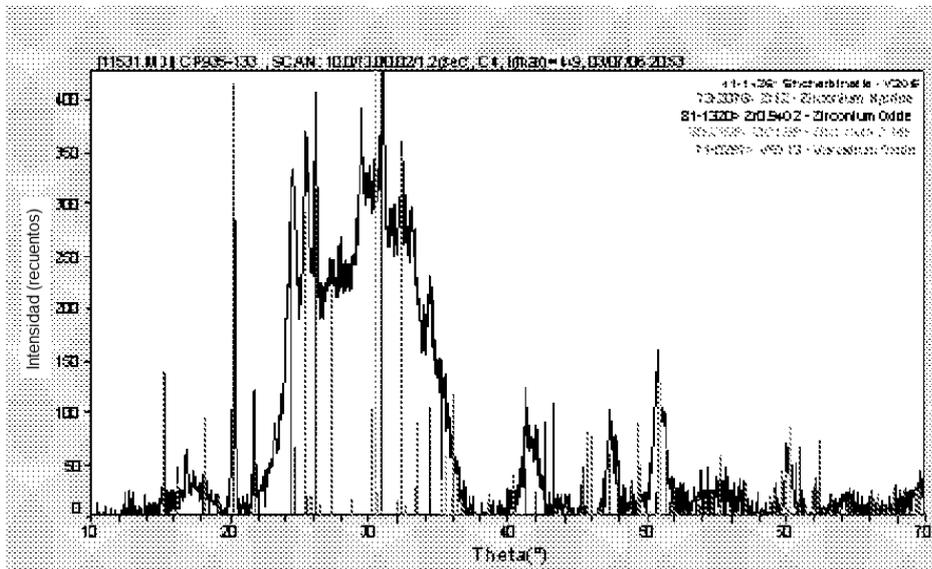
## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de óxido/hidróxido de vanadio - zirconio amorfa adecuada para su uso como un pigmento anticorrosivo, preferiblemente en la que la conductividad de una suspensión al 10 % en peso del pigmento en agua es inferior a 160 micro-Siemens y que de un modo preferible está sustancialmente exenta de sales traza y de un modo más preferible en la que estas sales traza se seleccionan de sales de sales de cromo hexavalente, cloruros de metal alcalino, nitratos de metal alcalino, sulfatos de metal alcalino y mezclas de los mismos.
- 10 2. Una composición de la reivindicación 1 que tiene relaciones elementales entre  $Zr_2V_3$  y  $Zr_3V_4$ , estando la carga equilibrada por radicales de oxígeno o hidroxilo y que tiene preferiblemente la fórmula aproximada  $Zr_3V_4O_{16}$ .
3. Una composición de imprimación de poliéster que comprende la composición de las reivindicaciones 1 o 2.
- 15 4. Una imprimación epoxi que comprende la composición de las reivindicaciones 1 o 2.
- 20 5. Un proceso para la obtención de la composición de óxido/hidróxido de vanadio-zirconio amorfa de la reivindicación 1, en la que el hidróxido de zirconio o el carbonato básico de zirconio se hace reaccionar con óxido de vanadio en una suspensión acuosa a una temperatura entre 65 °C y 130 °C y a una presión entre la presión ambiental y 5 MPa.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 5, en el que el reactante de óxido de vanadio es pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) y preferiblemente en el que la reacción tiene lugar entre el hidrato de zirconio ( $Zr(OH)_4$ ) y el pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ).
- 30 7. El proceso de las reivindicaciones 5 o 6, en el que el producto de reacción está sustancialmente exento de sales traza seleccionadas de sales de sales de cromo hexavalente, cloruros de metal alcalino, nitratos de metal alcalino, sulfatos de metal alcalino y mezclas de los mismos.
8. El proceso de las reivindicaciones 5 o 6, en el que el producto de reacción tiene relaciones elementales entre el  $Zr_2V_3$  y  $Zr_3V_4$ , que tiene preferiblemente la fórmula aproximada  $Zr_3V_4O_{16}$ .
9. Bobina de aleación de zinc o de zinc-aluminio revestida con la imprimación de la reivindicación 3.
- 35 10. Bobina de aleación de aluminio revestida con la imprimación de la reivindicación 4 y recubierta con una capa de acabado de color.
11. El producto amorfo de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el reactante de zirconio es hidrato de zirconio y el producto es de color naranja intenso.
- 40 12. El producto amorfo de la reivindicación 1 o 2, en el que el reactante de zirconio es el oxi-hidróxido o carbonato básico de zirconio y el reactante de vanadio es pentóxido de vanadio y el producto es de color amarillo a beige.

**Figura 1**



**Figura 2**



**Figura 3**

