

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 147**

51 Int. Cl.:

C08K 3/34 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2009 PCT/IT2009/000550**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10064274**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2009 E 09801812 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2352789**

54 Título: **Pinturas y recubrimientos anticorrosivos que contienen nanopartículas**

30 Prioridad:

05.12.2008 IT TV20080160

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2017

73 Titular/es:

**NANTO SRL (100.0%)
Via San Nicolò 11
34121 Trieste (TS), IT**

72 Inventor/es:

KENIG, SHMUEL

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 625 147 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

Pinturas y recubrimientos anticorrosivos que contienen nanopartículas

La presente invención se refiere a nanoplaquetas que contienen pinturas y recubrimientos anticorrosivos.

5 En particular, la presente invención se refiere a pinturas y recubrimientos anticorrosivos que contienen nanopartículas que consisten en silicato de aluminio inorgánico que tiene una forma de plaquetas, de aquí en adelante se definen como nanoarcillas.

Se sabe que las formulaciones de recubrimiento, pintura y cebadores están basadas en polímeros que contienen partículas sólidas, pigmentos, agentes plastificantes y otras ayudas tecnológicas disueltas en disolventes orgánicos (recubrimientos de base orgánica) o agua (recubrimientos a base de agua).

10 También se sabe que, entre las pinturas y recubrimientos anticorrosivos actualmente disponibles en el mercado, las pinturas y recubrimientos epoxi, de poliuretano o acrílicos presentan excelentes propiedades de adhesión y durabilidad, y, en particular, se utilizan ampliamente para estructuras de acero de capa con el fin de retardar los efectos de la corrosión resultantes de la actividad de combinación del oxígeno y la humedad.

15 Sin embargo, como resultado de la composición inherente de las mismas, estas pinturas y recubrimientos absorben humedad y no representan una barrera óptima para el oxígeno. La absorción de humedad y el paso de oxígeno son la razón para el proceso de corrosión de los metales recubiertos, que resulta en la formación de óxido en la interfaz de metal-capas. Tal fenómeno es seguido por el recubrimiento de separación (desunión) y el aumento de la degradación del sustrato metálico.

20 Con el fin de superar estas limitaciones de pinturas y recubrimientos conocidos previamente, de acuerdo con los la Patente US Núm. 6.878.767 una formulación de pintura de permeabilidad reducida ha sido descrita, que comprende un agente filmógeno, un pigmento y una multitud de nanopartículas tratadas químicamente que tienen una forma de plaquetas, que está sobre todo desarrollada en forma bidimensional, con unos pocos cientos y aproximadamente un nanómetro en cuanto a las dimensiones laterales y el espesor, respectivamente. De acuerdo con dicha patente, el porcentaje de plaquetas (con preferencia aluminio-silicato, en cualquier caso, consiste en un material impermeable al agua) dispersado dentro de la formulación es de 1 a 10% en volumen y las plaquetas se tratan en forma química con compuestos orgánicos (tal como, por ejemplo, silano acabado en amino o epoxi) o inorgánica (tal como, por ejemplo, un ácido alifático) con el fin de facilitar su orientación de acuerdo con la dirección paralela del sustrato, sobre el que se aplica la pintura, lo que de ese modo aumenta las fuerzas intermoleculares de las plaquetas. Por medio de la disposición de acuerdo con la dirección paralela de la superficie del sustrato, las plaquetas reducen los espacios de paso disponibles para las moléculas de líquido o gas corrosivo y aumentan la distancia a recorrer para alcanzar la capa de recubrimiento y la interfaz de sustrato, lo que de ese modo reduce la posibilidad de formación de óxido en la interfaz y la sucesiva desunión de la capa.

35 Por otro lado se ha demostrado que las formulaciones de acuerdo con la Patente US 6.878.767 no permiten una orientación óptima de las plaquetas, lo que reduce el efecto de impermeabilización para el que se agregan las plaquetas. Por medio de un análisis microscópico, en particular Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por su sigla en inglés), y las mediciones de permeación ha sido posible verificar que el orden y la alineación a nivel nanométrico de las nanoarcillas son perturbados debido a la viscosidad excesiva de la formulación, lo que dio lugar a un efecto de barrera menor que la humedad y el oxígeno y por consiguiente un aumento de la corrosión. Esto surge del hecho de que, debido a su forma con una superficie especialmente extendida con respecto al espesor (alta relación de aspecto), las plaquetas añadidas a las resinas poliméricas de pintura son fácilmente inmovilizadas por moléculas de polímero.

40 A la luz de lo anterior, es evidente la necesidad de proporcionar una formulación para pinturas y recubrimientos anticorrosivos que contengan plaquetas de tamaño nanométrico que superen las limitaciones de las formulaciones de acuerdo con la Patente US 6.878.767.

45 En este contexto, se ofrece la solución del problema de acuerdo con la presente invención, con el objetivo de proporcionar una formulación para pinturas y recubrimientos anticorrosivos que contenga nanoarcillas, en el que dichas nanoarcillas son tratadas químicamente y la viscosidad se controla de manera tal que se favorezca la alineación de las nanoarcillas paralelas al sustrato sobre el que se aplica la formulación.

50 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar una formulación para pinturas y recubrimientos anticorrosivos que contengan nanoarcillas y un proceso para la producción de la misma, lo que permite que las limitaciones de las soluciones de acuerdo con la tecnología conocida sean eliminadas y que se obtengan los resultados técnicos descritos previamente.

Un objetivo adicional de la invención es que dicha formulación y el proceso se puedan llevar a cabo en costos sustancialmente reducidos, tanto de producción como de funcionamiento.

55 Un último objetivo de la invención es proponer una formulación y un proceso sustancialmente simple, seguro y fiable.

Por lo tanto, un primer objetivo específico de la presente invención es una formulación para pinturas y recubrimientos anticorrosivos, basados en resinas epoxi, de poliuretano, acrílicas, alquídicas, de poliéster y mezclas de las mismas, disueltas en disolventes orgánicos o inorgánicos, y que comprende una multitud de nanopartículas principalmente desarrolladas en forma bidimensional, con unos pocos cientos y aproximadamente un nanómetro en cuanto a las dimensiones laterales y espesor, respectivamente, en el que la viscosidad de rotación de la formulación a 10 rpm, medida de acuerdo con ASTM D4212 es menor que 55.000 mPa·s, y con preferencia es menor que 40.000 mPa·s.

5

En particular, de acuerdo con la invención, la cantidad de dichas nanopartículas es menor que 2% en peso, con base en el peso total de la formulación, con preferencia es menor que 1% en peso, con base en el peso total de la formulación y con la mayor de las preferencias es igual a 0,5% en peso, con base en el peso total de la formulación.

10 En particular, de acuerdo con la invención, dichas nanopartículas consisten en materiales que contienen iones disponibles para reacciones de intercambio de iones, previamente tratados por reacción de intercambio de iones con iones de moléculas de cadena larga, con preferencia de por lo menos 16 carbonos con el fin de lograr tanto: buena intercalación de las nanopartículas Na⁺ y compatibilidad física con éter diglicídico de la matriz A de bis-fenol.

15 Siempre de acuerdo con la invención, con preferencia dichas nanopartículas consisten en materiales a base de silico-aluminato, aún con mayor preferencia montmorillonita.

Por otra parte, de nuevo de acuerdo con la presente invención, dichos iones de moléculas de cadena larga se obtienen por medio de aminas de protonación u otros compuestos compatibles con otros componentes de la formulación.

La invención se describirá ahora por una manera ilustrativa, pero no limitativa, en particular con referencia a realizaciones preferidas y algunos ejemplos ilustrativos.

20 De acuerdo con la presente invención, las plaquetas de las que está hecha la formulación son tratadas químicamente con el fin de facilitar su orientación de acuerdo con la dirección paralela de sustrato sobre el que se aplica la pintura, lo que aumenta las fuerzas intermoleculares de las plaquetas. Por otra parte, la viscosidad se controla con el fin de no alcanzar valores que impidan a las plaquetas moverse con facilidad dentro de la matriz que consiste en pintura polimérica, es decir para alinear paralelo al sustrato metálico (y por lo tanto ofrecer la protección más alta posible
25 contra la corrosión), como resultado de la acción mecánica llevada a cabo por los dispositivos utilizados para extender la capa de pintura sobre el sustrato. Además, con el fin de obtener viscosidades suficientemente bajas, es posible añadir disolventes a la pintura (que se evaporan durante el secado) o reducir el contenido de sólidos de la resina epoxi (tal como: carbonato de calcio, óxidos de metal y otros sólidos que se utilizan en las pinturas convencionales).

25

Ejemplo 1. Tratamiento preliminar de nanoarcilla

30 50 g de nanoarcillas Cloisite Na (NC-Na), CAS Núm. 1318-93-0; 95Meq/100G, de la firma Southern+- Clay Products, se han dispersado en 1.500 ml de agua a temperatura ambiente durante 30 minutos y la dispersión resultante entonces ha sido calentada a 85°C y mantenida en reposo durante 2 horas.

35 Aparte, se ha preparado una segunda solución, que se obtuvo por medio de la disolución en 1.300 ml de agua, a una temperatura de 85°C, 19 g de octadecilamina (AOD), C₁₈H₃₉N, CAS Núm. 124-30-1, FW = 269,51, de Fluka, Cat. Núm. 74752. Entonces se ha añadido ácido clorhídrico (HCl) al 37% hasta un pH de 4,5, FW = 36,5, y la solución se agitó durante 0,3 horas.

A continuación, esta solución se ha añadido a la dispersión de nanoarcilla de agua por medio de la mezcla a 85°C durante 1 hora, posteriormente se dejó enfriar.

40 En estas condiciones, un precipitado de color blanco se ha formado, a continuación, se separó del líquido clarificado y se lavó sucesivamente, en primer lugar con etanol y a continuación, durante tres veces, con agua.

El precipitado sólido después se ha recogido y se secó por medio de calentamiento a 80°C durante 15 horas y sucesivamente a 110°C durante 2 horas.

El precipitado seco que consiste en nanoarcillas funcionalizadas de Cloisite Na en forma de plaquetas está listo para ser añadido a las pinturas.

45 El principio del tratamiento de nanoarcillas es permitir el intercambio de iones de Na⁺ (u otro ion que ocurre dentro de las nanoarcillas a tratar) con una cadena larga que contiene iones para llevarse a cabo. De esta manera, la distancia entre las plaquetas que forman la estructura de nanoarcillas de cerámica se incrementa, lo que de ese modo facilita la delaminación de las nanoarcillas resultantes en nanoarcillas individuales (1 nm de espesor).

50 Dado que una cadena larga que contiene iones se puede utilizar con una amina, protonada con una cantidad de ácido tal para permitir que la protonación sea llevada a cabo, es decir, un ion de amonio que se intercambia con el ión Na⁺ (en forma específica, por ejemplo, 1-octadecilamina está protonado con ácido clorhídrico).

Cuando la solución de amina protonada se añade a la dispersión acuosa de nanoarcillas de cerámica se produce el intercambio de iones. El precipitado resultante consiste en nanoarcillas tratadas con ODA (que es hidrófobo).

Ejemplo 2. Preparación de una formulación de cebado (cebador) que contiene nanoarcillas funcionalizadas

Las nanoarcillas obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 se han añadido a una formulación de cebado epoxi (cebador), dependiendo de diversas composiciones de acuerdo con lo informado en la Tabla 1 y se mezcló hasta que se obtuvo una dispersión uniforme.

- 5 Varias composiciones de cebado obtenido se han aplicado en forma individual a sustratos metálicos idénticos, luego se analizaron, con los resultados presentados en la Tabla 1.

Tabla 1

| % de NC | Viscosidad mPas | Espesor μm | Núm. de burbujas | Resistencia $\Omega \text{ cm}^2$ |
|---------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------------------------|
| 0 | 27.000 | 150 | 4 | 9×10^7 |
| 0,5 | 32.000 | 140 | 0 | 8×10^9 |
| 1,0 | 37100 | 140 | 2 | 5×10^9 |
| 2,0 | 52400 | 142 | 2 | 1×10^9 |

- 10 En particular, en la Tabla 1, el% de NC muestra el porcentaje de nanoarcilla en el total de la formulación, la viscosidad es la viscosidad de rotación a 10 rpm, medida de acuerdo con ASTM D4212, el número de burbujas se ha medido después de 700 horas de exposición a aerosoles de solución salina (ensayo de niebla salina : ASTM B117) y la resistencia se ha medido después de 700 horas de exposición y un espesor de 80 μm , de acuerdo con la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica: ISO 16773-3: 2009.

Ejemplo 3. Preparación de una formulación de pintura que contiene nanoarcillas funcionalizadas

- 15 Las nanoarcillas obtenidas de acuerdo con el ejemplo 1 se han añadido a una formulación de pintura epoxi, dependiendo de las diversas composiciones de acuerdo con lo informado en la Tabla 2, y se mezcló hasta que se obtuvo una dispersión uniforme.

Varias composiciones de pintura obtenida se han aplicado en forma individual a sustratos metálicos idénticos, luego se analizaron, con los resultados presentados en la Tabla 1.

Tabla 2

| % de NC | viscosidad mPas | Espesor μm | Núm. de burbujas | Resistencia $\Omega \text{ cm}^2$ |
|---------|-----------------|-----------------------|------------------|-----------------------------------|
| 0 | 26.600 | 160 | 20 | 2×10^{10} |
| 0,5 | 39.000 | 130 | 0 | 1×10^{12} |
| 1,0 | 51.400 | 135 | 3 | 8×10^{11} |
| 2,0 | 85.700 | 130 | 5 | 1×10^{11} |

- 20 En particular, en la Tabla 2, el % de NC muestra el porcentaje de nanoarcilla en el total de la formulación, la viscosidad es la viscosidad de rotación a 10 rpm, medida de acuerdo con ASTM D4212, el número de burbujas se ha medido después de 700 horas de exposición a aerosoles de solución salina (ensayo de niebla salina: ASTM B117) y la resistencia se ha medido después de 700 horas de exposición y un espesor de 150 μm , de acuerdo con la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica: ISO 16773-3: 2009.

- 25 Ejemplo 4. Evaluación comparativa de la resistencia al desprendimiento de la formulación de pintura que contiene nanoarcillas funcionalizadas

- 30 Las nanoarcillas obtenidas de acuerdo con el ejemplo 1, y otras nanoarcillas closite (closite 30 B) no sometidas al mismo tratamiento, se han añadido a una formulación de pintura epoxi, de acuerdo con diversas composiciones y de acuerdo con lo informado en la Tabla 3 (la primera línea de la tabla hace referencia a una formulación sin nanoarcilla añadida); se aplicaron en forma individual a sustratos metálicos idénticos (para formar un recubrimiento de bajo espesor) y se sometieron sucesivamente a ensayos de adhesión, por medio de análisis de muestreo, con resultados de acuerdo con lo indicado en la tabla 3.

- 35 El ensayo de muestreo es un método directo, de acuerdo con la norma EN ISO 4624, con el objetivo de comprobar la calidad de un recubrimiento y se lleva a cabo por un ensayo destructivo, lo que permite que sea evaluada la resistencia al desprendimiento de la capa de recubrimiento de pintura. Para cada formulación, se han llevado a cabo dos ensayos de adherencia en seco y uno en condiciones de humedad.

Tabla 3

| | Adherencia en seco (MPa) | | | Adherencia en húmedo (MPa) |
|--------------------|--------------------------|---------|----------|----------------------------|
| | Valor 1 | Valor 2 | Promedio | |
| Sin nanoarcillas | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 12,0 |
| 1% del Ejemplo 1 | 13,4 | 15,0 | 14,2 | 16,4 |
| 1% de Closite 30 B | 5,2 | 6,0 | 5,6 | 3,6 |
| 2% del Ejemplo 1 | 15,0 | 17,0 | 16,0 | 19,0 |
| 2% de Closite 30 B | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 4,8 |

5 Los ejemplos permiten verificar que la nueva formulación de acuerdo con lo descrito en la presente invención inhibe la permeación de humedad y oxígeno a través de los recubrimientos protectores sobre la superficie metálica, con el fin de minimizar los efectos de la corrosión. Tal inhibición se produce como resultado de la orientación ordenada y paralela de nanoarcillas inorgánicas de superficie extendida obtenidas por medio del tratamiento de acuerdo con el ejemplo 1.

Por otra parte, los ejemplos muestran una mayor eficacia de nanoarcillas funcionalizadas añadidas a formulaciones anticorrosivas de acuerdo con la presente invención que las formulaciones sin nanoarcillas funcionalizadas añadidas.

10 Con referencia a la cantidad de nanoarcillas añadidas a la formulación para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con la presente invención, la cantidad de nanoarcillas a utilizar debe ser tal de no dar lugar a un aumento de la viscosidad no deseado. Para los objetivos de la viscosidad a alcanzar, la formulación de pintura en forma conveniente se puede diluir con reactivos que no reaccionan (orgánicos o a base de agua) que reducen el nivel de viscosidad y se evaporan después del endurecimiento del recubrimiento.

15 El ensayo de muestreo es un método directo, de acuerdo con la norma EN ISO 4624, con el objetivo de comprobar la calidad de un recubrimiento y se lleva a cabo por un ensayo destructivo, lo que permite que sea evaluada la resistencia al desprendimiento de la capa de recubrimiento de pintura. Para cada formulación, se han llevado a cabo dos ensayos de adherencia en seco y uno en condiciones de humedad.

Tabla 3

| | Adherencia en seco (MPa) | | | Adherencia en húmedo (MPa) |
|--------------------|--------------------------|---------|----------|----------------------------|
| | Valor 1 | Valor 2 | Promedio | |
| Sin nanoarcillas | 17,0 | 17,0 | 17,0 | 12,0 |
| 1% del Ejemplo 1 | 13,4 | 15,0 | 14,2 | 16,4 |
| 1% de Closite 30 B | 5,2 | 6,0 | 5,6 | 3,6 |
| 2% del Ejemplo 1 | 15,0 | 17,0 | 16,0 | 19,0 |
| 2% de Closite 30 B | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 4,8 |

20 Los ejemplos permiten verificar que la nueva formulación de acuerdo con lo descrito en la presente invención inhibe la permeación de humedad y oxígeno a través de los recubrimientos protectores sobre la superficie metálica, con el fin de minimizar los efectos de la corrosión. Tal inhibición se produce como resultado de la orientación ordenada y paralela de nanoarcillas inorgánicas de superficie extendida obtenidas por medio del tratamiento de acuerdo con el ejemplo 1.

Por otra parte, los ejemplos muestran una mayor eficacia de nanoarcillas funcionalizadas añadidas a formulaciones anticorrosivas de acuerdo con la presente invención que las formulaciones sin nanoarcillas funcionalizadas añadidas.

25 Con referencia a la cantidad de nanoarcillas añadidas a la formulación para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con la presente invención, la cantidad de nanoarcillas a utilizar debe ser tal de no dar lugar a un aumento de la viscosidad no deseado. Para los objetivos de la viscosidad a alcanzar, la formulación de pintura en forma conveniente se puede diluir con reactivos que no reaccionan (orgánicos o a base de agua) que reducen el nivel de viscosidad y se evaporan después del endurecimiento del recubrimiento.

30 La presente invención se ha descrito por una manera ilustrativa, pero no imitativa, de acuerdo con realizaciones preferidas de la misma, pero se ha de entender que pueden ser llevadas a cabo variaciones y/o modificaciones por aquéllos con experiencia en la técnica sin apartarse del alcance de la misma, de acuerdo con lo definido en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Formulaci3n para pinturas y recubrimientos anticorrosivos, basados en resinas epoxi, de poliuretano, acr3licas, alqu3dicas, de poli3ster y mezclas de las mismas, y que comprende una multitud de nanopart3culas desarrolladas en forma bidimensional en su mayor3a, con unos pocos cientos y aproximadamente un nan3metro, respectivamente, en cuanto a las dimensiones laterales y el espesor, en donde dichas nanopart3culas consisten en materiales que contienen iones disponibles para reacciones de intercambio de iones, previamente tratados por reacci3n de intercambio de iones con iones de mol3culas de cadena larga que tienen por lo menos 16 3tomos de carbono, la viscosidad de rotaci3n de la formulaci3n a 10 rpm, medida de acuerdo con ASTM D4212, es menor que 55.000 mPa·s.
- 10 2. Formulaci3n para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con la reivindicaci3n 1, en la que la viscosidad de la formulaci3n es menor que 40.000 mPa·s.
3. Formulaci3n para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con la reivindicaci3n 1 o 2, en la que la cantidad de dichas nanopart3culas es menor que 2% en peso, con base en el peso total de la formulaci3n.
4. Formulaci3n para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con la reivindicaci3n 3, en la que la cantidad de dichas nanopart3culas es menor que 1% en peso, con base en el peso total de la formulaci3n.
- 15 5. Formulaci3n para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con la reivindicaci3n 4, en la que la cantidad de dichas nanopart3culas es igual a 0,5% en peso, con base en el peso total de la formulaci3n.
6. Formulaci3n para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con la reivindicaci3n 4 o 5, en la que dichas nanopart3culas consisten en materiales a base de silico-aluminato.
- 20 7. Formulaci3n para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con la reivindicaci3n 6, en la que dichas nanopart3culas consisten en montmorillonita.
8. Formulaci3n para pinturas y recubrimientos anticorrosivos de acuerdo con cada una de las reivindicaciones 5 a 7, en la que dichos iones de mol3culas de cadena larga se obtienen por medio de aminas de protonaci3n u otros compuestos compatibles con otros componentes de la formulaci3n.