

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 012**

51 Int. Cl.:

C09D 5/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2012 PCT/US2012/040371**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13015880**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2012 E 12817242 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2736982**

54 Título: **Pigmentos revestidos de aleación de aluminio y revestimientos resistentes a la corrosión**

30 Prioridad:

27.07.2011 US 201113192158

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

02.10.2017

73 Titular/es:

**THE UNITED STATES OF AMERICA AS
REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE
NAVY (100.0%)
Naval Air Warfare Center-Aircraft Division 47076
Liljencrantz Road B435 Suite A
Patuxent River, MD 20670-1550, US**

72 Inventor/es:

**MATZDORF, CRAIG A. y
NICKERSON, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

DE PABLOS RIBA, Juan Ramón

ES 2 635 012 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 REVESTIDOS DE ALEACIÓN DE ALUMINIO Y REVESTIMIENTOS RESISTENTES A LA CORROSIÓN

5

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a pigmentos en polvo de aleación de aluminio galvánico revestidos con una cantidad eficaz de semiconductor junto con un aglutinante formador de película para su aplicación a sustratos metálicos. La combinación del pigmento en polvo revestido y el aglutinante polimérico formador de película con compuestos de inhibición de la corrosión iónica adicionales da como resultado una composición de revestimiento electroquímicamente activa que proporciona protección catódica a sustratos metálicos.

10

15

20

Diversas superficies y particularmente superficies metálicas requieren la protección de revestimientos especialmente cuando las superficies están expuestas a ambientes corrosivos. Las superficies metálicas de una aeronave, por ejemplo, están expuestas al agua de mar lo que requiere protección contra la corrosión. Específicamente, una aeronave, por ejemplo, aeronaves de la Armada, están expuestas al rocío de agua de mar además de diversos gases formadores de ácido tales como dióxido de azufre, dióxido de carbono, etc. Por otra parte, además de las aeronaves, diversas máquinas y equipos en entornos industriales, donde se utilizan combustibles fósiles, necesitan protección contra la corrosión. Por lo tanto, es importante que el revestimiento sea resistente a la corrosión, a diversos productos químicos, al clima y a la vez sean flexibles y tengan buena adhesión a la superficie metálica.

ANTECEDENTES

25

30

35

Se conocen muchos pigmentos metálicos que proporcionan propiedades electroquímicas, eléctricas, térmicas, de barrera y otras propiedades a las composiciones que se usan para proteger materiales tales como el metal de la corrosión, mantener la conductividad eléctrica, proteger el equipo de los campos electromagnéticos, resistir temperaturas elevadas y proporcionar protección contra la humedad. La plata, el oro y otros pigmentos de metales nobles se usan por sus propiedades de conductividad eléctrica y conductividad térmica. El cinc y el magnesio se utilizan por sus propiedades electroquímicas. El aluminio se utiliza por sus propiedades de barrera térmica y química. Un inconveniente importante de los metales nobles es su fuerte potencial catódico. Cuando se utilizan en productos para la gestión eléctrica y térmica, los metales nobles pueden acoplarse con materiales anódicos como las aleaciones de aluminio utilizadas para equipos eléctricos.

40

Algunos inconvenientes de los pigmentos de cinc incluyen baja conductividad eléctrica y baja conductividad térmica en comparación con los metales nobles, así como su resistencia relativamente pobre a los cloruros y otros materiales corrosivos. Un inconveniente de los pigmentos de magnesio es su alto potencial anódico relativo en comparación con otros metales. Además, el magnesio forma un óxido protector espontáneamente en el aire, haciéndolo menos eficaz que el cinc para la protección sacrificial del acero y otros materiales catódicos.

Se han añadido polvos o "pigmentos" metálicos galvánicamente activos a revestimientos o pinturas durante al menos 60 años. Estos pigmentos están destinados a impartir protección galvánica o electroquímica al metal recubierto, para polarizar el metal a un potencial operativo que no permite que se produzca corrosión. Los revestimientos que contienen pigmentos a base de cinc o magnesio son los más comunes. El cinc se utiliza típicamente para proteger el acero. La Patente de Estados Unidos 3.615.730 desvela imprimaciones ricas en cinc a base de sílice inorgánica que se une y soporta el polvo de cinc y lo mantiene intacto al sustrato. Las imprimaciones ricas en cinc a base de resinas epoxi y poliuretano orgánicas están comercialmente disponibles y especificadas por DoD en MIL-DTL-24441 Fórmula 159, MIL-P-21035 y A-A-5975. Un inconveniente importante es que las imprimaciones galvánicas a base de cinc o revestimientos protectores no funcionan bien en entornos de cloruro ácido altamente corrosivos que conducen a la corrosión prematura y al agrietamiento por hidrógeno de aleaciones de acero de alta resistencia. Otro problema es que el cinc es catódico al aluminio y sus aleaciones en muchas condiciones ambientales y, por lo tanto, no proporcionará protección galvánica.

Otra clase de revestimientos con carga metálica se basa en polvo de magnesio. La Armada de Estados Unidos el mérito de las imprimaciones epoxi ricas en magnesio y documentó los resultados del rendimiento de estos revestimientos sobre aleaciones de aluminio en NADC-MA-7063, "Investigation of Metallic Pigments as Corrosion Preventives in Aircraft Primers", A. Stander, 5 de octubre de 1970. Estos revestimientos no fueron adoptados por la Armada, ya que no funcionaron tan bien como las imprimaciones epoxi cromadas cualificadas para MIL-P-23377, y usadas en las aeronaves en ese momento, especialmente en ensayos de niebla salina con SO₂ como se define por la Norma ASTM G85 .

Las imprimaciones ricas en magnesio desarrolladas por la Universidad Estatal de Dakota del Norte y documentados en las solicitudes de patente US 2007/0128351 A1 y US 2009/0155598 A1, que están disponibles comercialmente en Akzo Nobel muestran limitaciones de rendimiento similares. Independientemente de lo que se haga a estos revestimientos, el potencial operativo del magnesio sigue siendo muy alto (negativo) en comparación con el aluminio, lo que conduce a mayores tasas de autocorrosión y menores eficiencias. Estos revestimientos también presentan mecanismos de fallo inusuales que no se comprenden bien.

La Patente de Estados Unidos 5.336.303 desvela pinturas electroquímicamente activas a base de magnesio, aleaciones de magnesio y aleaciones de calcio que tienen un potencial operativo (negativo) alto para proteger los sustratos de acero. Estos revestimientos proporcionan protección, pero también padecen altas tasas de autocorrosión, baja eficiencia y mal rendimiento en entornos de cloruro altamente ácido, como los vistos por aeronaves, barcos e instalaciones de la Armada.

Los revestimientos con polvos de aluminio se han utilizado durante más de 100 años. Estos revestimientos son excelentes barreras para el medio ambiente y proporcionan una buena estabilidad térmica y protección. Muchos puentes, tanques y otras estructuras de acero se han pintado con revestimientos pigmentados con aluminio a lo largo de los años con mucho éxito. Sin embargo, estos revestimientos no proporcionan protección galvánica o electroquímica de la superficie metálica sobre la que están recubiertos, ya que el polvo o escamas de aluminio están cubiertos con óxido de aluminio que inhibe la acción electroquímica. Estos usos e inconvenientes están bien documentados en "Aluminum Paint and Powder de J.D. Edwards y R.I. Wray, 3ª

Edición, 1955.

Los ánodos de magnesio, cinc y aluminio se usan actualmente a granel para proteger el metal de la corrosión. Sin embargo, para ser eficaces, los ánodos necesitan estar en contacto eléctricamente con el objeto que están protegiendo cuando se sumergen en agua o un electrolito. Hay una extensa bibliografía que describe los pros y los contras de cada material de ánodo. Se prefieren los ánodos de aluminio, ya que son baratos y proporcionan la máxima eficiencia de los tres metales.

La Tabla 1 muestra el rendimiento eléctrico y la rentabilidad de estos tres metales en base al peso. Con respecto a los precios al contado recientes para cada metal y su rentabilidad relativa claramente el aluminio es superior al cinc y el magnesio y, por lo tanto, preferido en base al coste, peso y longevidad.

Tabla 1: Comparación de las propiedades eléctricas del magnesio, el cinc y el aluminio (de Reding, J.T. Newport, J.J.: The Influence of Alloying Elements on Aluminum Anodes in Sea Water. Materials Protection, Vol. 5. Diciembre de 1966, páginas 15 - 19).

TABLA 1 Propiedades y costes del magnesio, el aluminio y el cinc

	Mg	Al	Zn
Potencial teórico (voltios)	2,61	1,90	1,00
Salida eléctrica (amp h/lb)	1000	1352	372
Coste del metal (cent/lb)	35	24,5	14,5
Coste de la corriente al 100 % de eficiencia (cent/amp/amp-h)	0,035	0,018	0,039

Antes de los años 70, no se utilizaron ánodos de aluminio por las mismas razones indicadas en el presente documento para polvos y escamas de aluminio. El material a granel pasivaba rápidamente, haciendo inactivo el ánodo e incapaz de proteger el objeto metálico deseado. El desarrollo de las aleaciones de aluminio activadas comenzó a mediados de los años sesenta. La propiedad intelectual está documentada en las Patentes de Estados Unidos 3.379.636; 3.281.239; 3.393.138 de Dow Chemical y la Patente de Estados Unidos 3.240.688 de Olin Mathesin. Todas estas aleaciones eran únicas en que por primera vez se demostró que las aleaciones de aluminio a granel permanecían activas y protegían galvánicamente el metal. Desafortunadamente, ninguno tuvo éxito comercial ya que todos ellos sufrían de bajas eficiencias haciéndolos menos económicos que los ánodos de cinc. Durante la década de 1970, Dow desarrolló una aleación de ánodo de aluminio, que no pasiva y tiene muy altas eficiencias, aproximándose al 90 % de la teoría.

Además de ser altamente eficaz frente a teórica, esta aleación se diseñó para tener un potencial operativo de -1,05 voltios frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl. Éste es casi el mismo que el cinc y óptimo para proteger las estructuras de aluminio y acero. Las aleaciones de aluminio usadas en aeronaves, vehículos anfibios y terrestres y otras aplicaciones de DoD y comerciales comunes tienen potenciales operativos que varían de aproximadamente -0,800 y -0,700 voltios y los aceros aleados tienen potenciales operativos de

aproximadamente -0,650 voltios. La brecha de potencial operativo entre el ánodo de aluminio y los materiales que se diseña para proteger es, por lo tanto, de aproximadamente 200-300 milivoltios para el aluminio y 350 milivoltios para el acero. Esta brecha es suficiente para proporcionar protección, pero no tan grande por lo que el ánodo se corroe rápidamente, como el magnesio. Esta aleación de ánodo ha sido investigada para su uso como revestimiento a granel de hormigón con barras de acero incrustadas y aplicada por procesos de pulverización de llama.

Esta invención se refiere a un proceso para revestir pigmentos de polvo de aleación de aluminio que son electroquímicamente activos. Una característica novedosa adicional es la capacidad del proceso de revestimiento para transformar partículas de aluminio estándar eléctricamente inactivas, que típicamente son aislantes debido al revestimiento de óxido de aluminio que se forma sobre ellas en el entorno natural, en partículas de aluminio eléctricamente activas. También incluye el método para usar estos pigmentos revestidos en un revestimiento destinado a inhibir la corrosión de sustratos metálicos. Los experimentos muestran que se puede producir un revestimiento inhibidor de la corrosión semiconductor eficaz en los pigmentos en polvo de aleación de aluminio que inhiben la autocorrosión de las partículas, pero no degradan las propiedades inhibidoras de la corrosión de las partículas en el revestimiento. Los ejemplos del proceso para fabricar estos revestimientos y el método de utilización de estos pigmentos protegidos contra la corrosión en un revestimiento inhibidor de la corrosión se analizan en el presente documento.

Por lo tanto, un objeto de esta invención es incorporar pigmentos en polvo electroquímicamente activos en un aglutinante para proporcionar protección catódica a sustratos metálicos sin necesidad de una fuente de alimentación externa.

Es otro objeto proporcionar protección catódica a sustratos metálicos revistiendo el sustrato con un recubrimiento de ánodo de sacrificio que mantiene el potencial electroquímico de los sustratos negativo para evitar su corrosión.

La materia objeto de la presente invención se especifica en la reivindicación 1 en la presente, y las características preferidas de la invención se especifican en las reivindicaciones dependientes de la reivindicación 1.

RESUMEN DE LA INVENCION

En general, esta invención se refiere a pigmentos en polvo de aleación de aluminio galvánico preparados en una atmósfera seleccionada del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno-gas inerte, por ejemplo, argón y nitrógeno-hidrógeno, que tienen un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 2 a 100 micrómetros; dichos pigmentos en polvo de aleación de aluminio tienen la fórmula Aluminio-X-Y en la que X es un elemento seleccionado del grupo que consiste en cinc, cadmio, magnesio, bario y manganeso, e Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en indio, galio, estaño, y bismuto. Los pigmentos en polvo de aleación de aluminio están revestidos con una cantidad eficaz de un inhibidor de la corrosión semiconductor. En un ejemplo, el inhibidor de la corrosión semiconductor puede obtenerse de una solución acuosa ácida que consiste esencialmente en aproximadamente de 0,01 a 22 partes en peso de un compuesto de cromo trivalente, de aproximadamente

ES 2 635 012 T3

0,01 a 12 partes en peso de un hexafluorozirconato, de aproximadamente

0,01 a 12 partes en peso de al menos un fluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos, hexafluorosilicatos y hexafluorotitanatos.

5 En otro ejemplo, el inhibidor de la corrosión semiconductor puede obtenerse de una solución acuosa ácida que consiste esencialmente en aproximadamente de

0,01 a 22 partes en peso de un compuesto de cromo trivalente, de aproximadamente

0,01 a 12 partes en peso de un hexafluorozirconato, de aproximadamente

10 0,01 a 12 partes en peso de al menos un fluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos, hexafluorosilicatos y hexafluorotitanatos y de aproximadamente

0,01 a 12 partes en peso de al menos un compuesto de cinc divalente.

En otro ejemplo, el inhibidor de la corrosión semiconductor puede obtenerse de una solución acuosa ácida que consiste esencialmente en aproximadamente de

15 0,01 a 22 partes en peso de un compuesto de cromo trivalente, de aproximadamente

0,01 a 12 partes en peso de un hexafluorozirconato, de 0,01 a 12 partes en peso de al menos un fluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos, hexafluorosilicatos y hexafluorotitanatos, de aproximadamente

20 0,00 a 12 partes en peso de al menos un compuesto de cinc divalente, y de aproximadamente 0,01 a 5 partes en peso de inhibidor de la corrosión orgánico soluble en agua.

En otro ejemplo, el inhibidor de la corrosión semiconductor puede obtenerse de una solución acuosa ácida que consiste esencialmente en aproximadamente de

0,01 a 22 partes en peso de un compuesto de cromo trivalente, de aproximadamente

25 0,01 a 12 partes en peso de un hexafluorozirconato, de aproximadamente

0,00 a 12 partes en peso de al menos un compuesto de cinc divalente,

cantidades eficaces de al menos un compuesto estabilizante seleccionado del grupo que consiste en compuestos polihidroxi, compuestos carboxílicos y mezclas de

los compuestos polihidroxi y carboxílicos, y de aproximadamente

30 0,00 a 5 partes en peso de inhibidor de corrosión orgánico soluble en agua.

Para los fines de esta solicitud, siempre que un intervalo para un componente especificado en el presente documento sea de 0,00 a alguna cantidad, este componente es opcional.

35 Los pigmentos en polvo de aleación de aluminio revestidos en un aglutinante están diseñados para proporcionar protección electroquímica a aluminio, acero y otros sustratos metálicos sobre los que se aplican y son capaces de soportar el entorno operativo severo de aeronaves, barcos e instalaciones de la Armada.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

40 Figura 1: Imprimación epoxi con pigmento de aluminio activo después de 1000 horas de exposición a la niebla salina ASTM B117. El sustrato es una aleación de aluminio 2024-T3.

Figura 2: Panel de prueba derecho de la figura 1 con imprimación de pintura eliminada por decapante químico.

Figura 3: Revestimientos de uretano en 2024-T3 después de 500 horas de niebla salina neutra ASTM B117: pigmento de aluminio activo sin revestimiento, sin inhibidor (1), pigmento de aluminio activo no revestido con inhibidor de arcilla talcita (m), pigmento de aluminio activo revestido, sin inhibidor (r).

5 Figura 4: Revestimientos de uretano en 7075-T6 después de 500 horas de niebla salina neutra ASTM B117: pigmento de aluminio activo sin revestimiento, sin inhibidor (1), pigmento de aluminio activo con inhibidor de arcilla talcita (m), pigmento de aluminio activo revestido, sin inhibidor (r).

10 Figura 5: Revestimientos de uretano en 7075-T6 después de 336 horas de niebla salina neutra ASTM B117: pigmento de aluminio puro sin revestimiento al 99,99 %, sin inhibidor (1), pigmento de aluminio puro revestido al 99,99 %, sin inhibidor (m), pigmento de aluminio activo revestido, sin inhibidor (r).

15 Figura 6: Revestimientos de uretano en 2024-T3 después de 336 horas de niebla salina neutra ASTM B117: pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 1), sin inhibidor (1), pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 3), sin inhibidor (m), pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 4), sin inhibidor (r).

Figura 7: Revestimientos de uretano en 2024-T3 después de 336 horas de niebla salina neutra ASTM B117: pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 5), sin inhibidor (l) y revestido (según el Ejemplo 5) con inhibidor de arcilla talcita al 2,5 % (r).

20 Figura 8: Revestimientos epoxi en 2024-T3 después de 1000 horas de niebla salina neutra ASTM B117: con pigmento de aleación de aluminio activo sin revestimiento (arriba a la izquierda) y revestimiento epoxi eliminado (arriba a la derecha); con pigmento de aluminio activo sin revestimiento, pigmento azul y TiO₂ (parte inferior izquierda) y revestimiento epoxi eliminado (parte inferior derecha).

25 Figura 9: Revestimientos recubiertos con poliuretano de la figura 8 sobre aluminio 2024-T3 después de 1000 horas de niebla salina ASTM B117. El revestimiento con pigmento azul está a la derecha.

Figura 10: Revestimiento epoxi pigmentado en azul con aleación de aluminio activa en aluminio 2024-T3 después de 2000 horas de ASTM G85 Anexo 4 Niebla salina "SO₂". La imprimación de cromo hexavalente de alto contenido en sólidos se muestra junto a éste para su comparación, después de sólo 500 horas de exposición a la niebla salina de SO₂.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA

35 Esta invención se refiere a pigmentos en polvo y composiciones de aleación de aluminio que inhiben la corrosión para revestir sustratos metálicos que incluyen, por ejemplo, aluminio, aleaciones de aluminio, hierro y otros metales ferrosos diversos tales como acero.

Las composiciones de revestimiento electroquímicamente resistentes a la corrosión de esta invención para su aplicación a sustratos metálicos que consisten esencialmente, en partes en peso, en de aproximadamente 5 a 80 partes de un aglutinante formador de película, de aproximadamente 40 0,1 a 10 partes y preferiblemente 1,0-5,0 o de 2,0 a 4,0 partes de al menos un inhibidor de corrosión iónica, de aproximadamente 0,0 a 5,0 partes y preferiblemente de 0,1 a 1,5 partes de al menos un agente humectante o tensioactivo y de aproximadamente

ES 2 635 012 T3

0,0 a 5,0 partes de disolvente tal como agua o un disolvente orgánico, y de aproximadamente 20 a 80 partes de un pigmento en polvo de aleación de aluminio galvánico preparado en una atmósfera seleccionada del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno/gas inerte y nitrógeno-hidrógeno y tiene un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 2 a 100 micrómetros; dicho pigmento en polvo de aleación de aluminio revestido con una cantidad eficaz de inhibidor de la corrosión y tiene la fórmula Aluminio-X-Y en la que X es un elemento seleccionado del grupo que consiste en cinc, cadmio, magnesio, bario y manganeso, e Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en indio, galio, estaño y bismuto.

Más específicamente, el pigmento en polvo de aleación de aluminio galvánico en el revestimiento se preparó en una atmósfera seleccionada del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno/argón o nitrógeno-hidrógeno y tiene un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 10 a 100 micrómetros; teniendo dichos pigmentos en polvo de aleación de aluminio la fórmula Aluminio-X-Y en la que X es un elemento seleccionado del grupo que consiste en cinc, cadmio, magnesio, bario y manganeso, e Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en indio, galio, estaño y bismuto.

El pigmento en polvo de aleación de aluminio está recubierto con cantidades eficaces de semiconductor derivado de una solución acuosa ácida que tiene un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5 y consiste esencialmente, en partes en peso, en aproximadamente 0,01 a 22 partes en peso de un compuesto de cromo trivalente, de aproximadamente 0,01 a 12 partes en peso de un hexafluorozirconato, de aproximadamente 0,01 a 12 partes en peso de al menos un fluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos, hexafluorosilicatos y hexafluorotitanatos.

Otra solución acuosa ácida eficaz consiste esencialmente en aproximadamente 0,01 a 22 partes en peso de un compuesto de cromo trivalente, de aproximadamente 0,01 a 12 partes en peso de un hexafluorozirconato, de aproximadamente 0,01 a 12 partes en peso de al menos un fluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos, hexafluorosilicatos y hexafluorotitanatos y de aproximadamente 0,01 a 12 partes en peso de al menos un compuesto de cinc divalente.

Otra solución acuosa ácida eficaz consiste esencialmente en aproximadamente 0,01 a 22 partes en peso de un compuesto de cromo trivalente, de aproximadamente 0,01 a 12 partes en peso de un hexafluorozirconato, de 0,01 a 12 partes en peso de al menos un fluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos, hexafluorosilicatos y hexafluorotitanatos, de aproximadamente 0,00 a 12 partes en peso de al menos un compuesto de cinc divalente, y de aproximadamente 0,01 a 5 partes en peso de inhibidor de corrosión orgánico soluble en agua.

Otra solución acuosa ácida eficaz consiste esencialmente en aproximadamente 0,01 a 22 partes en peso de un compuesto de cromo trivalente, de aproximadamente 0,01 a 12 partes en peso de un hexafluorozirconato, de aproximadamente 0,00 a 12 partes en peso de al menos un compuesto de cinc divalente,

cantidades eficaces de al menos un compuesto estabilizante seleccionado del grupo que consiste en compuestos polihidroxi, compuestos carboxílicos y mezclas de los compuestos polihidroxi y carboxílicos, y de aproximadamente 0,00 a 5 partes en peso de inhibidor de corrosión orgánico soluble en agua.

5

La aleación de aluminio se adquirió a granel en Galvotec Inc., un proveedor cualificado para MIL-A-24799. Ames National Laboratory procesó un lote inicial de esta aleación de aluminio a granel a los polvos esféricos usando su proceso de atomización de gas. La aleación de metal de aluminio a granel puede procesarse en una atmósfera de oxígeno, nitrógeno/gas inerte o nitrógeno/hidrógeno, (N₂/H₂) para obtener pigmentos en polvo de aleación de aluminio esféricos. Los polvos de aluminio recibidos de Ames se tamizaron en tres intervalos de tamaños de polvo: <20 micrómetros, 20 a 45 micrómetros y 45 a 100 micrómetros. Los ejemplos se prepararon con los polvos de <20 micrómetros, ya que el espesor de los revestimientos iniciales de interés para aeronaves navales es de aproximadamente 25 micrómetros o un milésimo de pulgada de espesor.

10

15

Un segundo lote de material a granel, aproximadamente 800 libras, se procesó por Valimet, Stockton, CA, en polvos esféricos de tamaño medio de partícula de aproximadamente 7 micrómetros usando atomización de gas en una atmósfera de nitrógeno. Se prefiere el polvo de 7 micrómetros, ya que es 3 a 4 veces menor que el espesor de imprimación medio usado en aeronaves y producirá revestimientos de alta calidad sin superficies rugosas debido a que las partículas son mayores que el espesor de la imprimación.

20

El pigmento de menor diámetro también tiene un área superficial mucho más grande que las partículas de 20+ micrómetros típicamente disponibles. Teóricamente, el área superficial más grande es más ventajosa para la protección contra la corrosión, ya que se dispone de más área del pigmento para proteger su superficie prevista de aluminio, acero, etc.

25

El inhibidor de corrosión iónica añadido a la composición de revestimiento se selecciona del grupo que consiste en (Hybricor 204) una arcilla de hidro-talcita inorgánica, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, difeniltriazol, benzotriazol y tolilazol. Las cantidades eficaces de disolvente para el revestimiento, por ejemplo, agua o un disolvente orgánico, se registraron hasta aproximadamente el 50 %, por ejemplo, aproximadamente el 10-25 % en peso del revestimiento húmedo.

30

El aglutinante para la composición de revestimiento se selecciona del grupo que consiste en poliacrilatos, poliuretanos, poliimidias, polímeros derivados de epoxis, polímeros derivados de isocianatos, y los prepolímeros o monómeros no curados de dichos polímeros. El aglutinante formador de película también se puede seleccionar del grupo que consiste en polímeros inorgánicos derivados de silanos, siloxanos y siliconas.

35

Se encontró que el pigmento en polvo de aleación de aluminio (Al-X-Y) era superior en los revestimientos porque, en teoría, un metal que es menos noble que otro en el que está en contacto, por ejemplo, aluminio sobre acero, puede actuar como un inhibidor de la corrosión cuando se añade a un revestimiento como partículas o polvo de pigmento. Sin embargo, las partículas de aluminio, ya sea en un revestimiento o no, tienen una película de óxido de formación natural sobre su superficie que es eléctricamente aislante e impide que el aluminio proteja estos materiales de la corrosión. Además, el potencial de circuito abierto de las

40

partículas de aluminio sin alear es esencialmente el mismo que el sustrato de aleación de aluminio y el acero que se pretende proteger. Como tal, no existe fuerza motriz (tensión) para proporcionar protección galvánica. Por lo tanto, se encontró que era necesario añadir elementos de aleación muy pequeños al aluminio y aleaciones de aluminio para hacer la aleación más anódica e inhibir la formación de óxido de aluminio sobre la superficie de las partículas. Las partículas de aluminio de esta naturaleza tienen el potencial operativo adecuado, permanecen eléctricamente activas y son capaces de prevenir la corrosión de metales que son más catódicos (electropositivos) que las partículas. Para los fines de esta invención, la aleación de aluminio Al-X-Y se convirtió en pigmentos en polvo. Una mejora adicional en la protección contra la corrosión de un sustrato metálico es posible recubriendo el pigmento en polvo con un óxido semiconductor inhibidor de la corrosión a escala nanométrica muy fino. Este revestimiento proporciona las propiedades eléctricas necesarias en el pigmento, reduce la autocorrosión del pigmento en polvo actuando como una barrera al entorno y mejora la adhesión de las partículas a otros materiales, incluidas las resinas utilizadas para fabricar revestimientos protectores. Incluso una mejora adicional en la protección contra la corrosión de un sustrato metálico es posible mediante la adición de un inhibidor de corrosión iónica tal como triazol o arcilla de talcita, que también ayuda a inhibir la autocorrosión de los pigmentos de aleación de aluminio activo y extiende la protección contra la corrosión del metal que se protege. Los pigmentos en polvo de Al-X-Y inhiben la corrosión por sí mismos, pero son aún más eficaces cuando se revisten con un óxido semiconductor inhibidor de la corrosión y se combinan en un revestimiento con un inhibidor adicional de la corrosión iónica. Para el propósito de esta invención, este inhibidor incluye arcilla de talcita, bencimidazol, benzotiazol, benzoxazol, difeniltriazol, benzotriazol y toliltriazol.

Los siguientes Ejemplos ilustran las composiciones de revestimiento de aleaciones ricas en aluminio (Al-X-Y) de esta invención. Los ejemplos desvelan un proceso para revestir pigmentos de aleación de aluminio que son electroquímicamente activos, así como partículas de aluminio estándar que típicamente no son electroquímicamente activas debido al revestimiento de óxido de aluminio que se forma sobre ellas en el entorno natural. Los ejemplos también incluyen el método de usar estos pigmentos en un revestimiento para inhibir la corrosión de sustratos metálicos. Los ejemplos muestran además que se puede producir una cantidad eficaz de revestimiento semiconductor inhibidor de la corrosión sobre el pigmento de aluminio o aleación de aluminio que inhibe la autocorrosión del pigmento, pero no degrada las propiedades inhibidoras de la corrosión del pigmento en un revestimiento. En los ejemplos se muestra el proceso para fabricar estos revestimientos y el método de utilización de estos pigmentos revestidos en un revestimiento inhibidor de la corrosión.

Específicamente, los pigmentos a base de aleaciones de aluminio activo tales como Al-Zn al 5 %-In al 0,015 % proporcionan protección contra la corrosión a sustratos de aluminio como 2024-T3 y 7075-T6, pero a veces son propensos a la "autocorrosión" lo que conduce al consumo del pigmento a partir de su propia reacción con especies corrosivas y no a la protección contra corrosión sacrificial del sustrato. Esta autocorrosión no degrada la superficie destinada a ser protegida, sino que provoca que el revestimiento en el que se carga el pigmento se tiña, se raye y muestre productos de corrosión blancos de óxido de aluminio e hidróxido de aluminio.

La figura 1 muestra los revestimientos con autocorrosión que se producen. La figura 2 muestra el sustrato de aluminio después de que el revestimiento se eliminó con un decapante químico. Claramente, la degradación

estaba en el revestimiento no en el sustrato. Estos productos de corrosión son desagradables y no deseables para revestimientos que se usarán en objetos donde la limpieza visual y el aspecto son importantes. Como tal método o proceso para inhibir o reducir la autocorrosión del pigmento activo de aleación de aluminio es necesario que no interfiera con el comportamiento de corrosión sacrificial del pigmento de aleación de aluminio activo.

EJEMPLO 1

Composición y proceso para aplicar un revestimiento inhibidor de corrosión semiconductor a pigmentos de aleación de aluminio activo. A un litro de agua destilada, añadir 3,0 gramos de sulfato de cromo básico, 4,0 gramos de hexafluorozirconato de potasio, y 0,12 gramos de tetrafluoroborato de potasio. Agitar la solución hasta que se disuelvan todos los productos químicos. Dejar reposar durante siete días antes de su uso para permitir que el polímero inorgánico de sulfato de cromo se complemente con las sales de fluoruro y se equilibre. Diluir esta solución al 40 % en volumen con agua destilada.

Se añadieron aproximadamente 100 gramos de partículas de Al-Zn al 5 %-In al 0,015 % en un matraz de un litro. Las partículas procesadas eran de 40 a 100 micrómetros de diámetro y esféricas. Añadir al matraz aproximadamente 500 mililitros de una solución polimérica inorgánica en condiciones ambientales y agitar o remover durante aproximadamente cinco minutos. El polvo tiende a depositarse rápidamente en la solución, por lo que es necesaria una agitación constante. Después de cinco minutos, decantar la solución de polímero inorgánico.

El polvo húmedo se añadió lentamente a un embudo Buchner grande con papel de filtro. Después de añadir una suspensión húmeda, se aplicó un vacío. El polvo se aclaró aproximadamente tres veces con agua destilada para eliminar la solución de polímero inorgánico sin reaccionar. Después del aclarado, se retiraron la torta de polvo y el papel de filtro y se colocaron en un gran vidrio de reloj y se dejaron secar en condiciones ambientales durante una noche. Por la mañana, el polvo recubierto se secó para la manipulación y se puso en un recipiente de vidrio y se selló.

EJEMPLO 2

Composición y proceso para aplicar un revestimiento inhibidor de la corrosión semiconductor a pigmentos de aluminio puro al 99,99 %. Se siguió un proceso idéntico al del Ejemplo 1, excepto que las partículas recubiertas eran de aluminio globular puro al 99,99 % y de 10 a 20 micrómetros de diámetro.

EJEMPLO 3

Una segunda composición y proceso para aplicar un revestimiento inhibidor de corrosión semiconductor a pigmentos de aleación de aluminio activo. Un proceso idéntico al del Ejemplo 1 excepto que los pigmentos de aleación de aluminio activo tenían un diámetro de 10 a 20 micrómetros y se añadieron 2,0 gramos por litro de sulfato de cinc a la solución de polímero inorgánico después de reaccionar durante siete días y después de diluir hasta un 40 por ciento en volumen.

EJEMPLO 4

Una tercera composición y proceso para aplicar un revestimiento inhibidor de corrosión semiconductor a pigmentos de aleación de aluminio activo.

5

Un proceso idéntico al del Ejemplo 1 excepto que los pigmentos de aleación de aluminio activo tenían un diámetro de 10 a 20 micrómetros y se añadieron 2,0 gramos por litro de sulfato de cinc y 1,0 gramos por litro de glicerol a la solución de polímero inorgánico después de reaccionar durante siete días y después de diluir hasta un 40 por ciento en volumen.

10

EJEMPLO 5

Una cuarta composición y proceso para aplicar un revestimiento inhibidor de corrosión semiconductor a pigmentos de aluminio activo. Un proceso idéntico al del Ejemplo 1 excepto que los pigmentos de aluminio activos tenían de 10 a 20 micrómetros de diámetro.

15

EJEMPLO 6

Método para mezclar y aplicar revestimiento con pigmentos de aleación de aluminio activo revestidos en comparación con el revestimiento con pigmentos de aleación de aluminio activo sin revestir y pigmentos de aleación de aluminio sin revestir con un inhibidor de corrosión iónico adicional.

20

Los pigmentos revestidos preparados en el Ejemplo 1 se añadieron a una resina de uretano curada con humedad (Desmodur E-28) a aproximadamente el 72 por ciento en peso por carga de pigmento/resina. El revestimiento líquido se aplicó por pulverización a paneles de ensayo de aleación de aluminio de 2024-T3 y 7075-T6 y se dejaron curar durante 24 horas. Después del curado, los revestimientos se marcaron en el metal base y se colocaron en las cámaras de prueba de niebla salina acelerada ASTM B117 y ASTM G85, anexo 4. Los paneles se mantuvieron en bastidores de plástico a 15 grados de la vertical.

25

Al mismo tiempo, se realizaron revestimientos con el mismo sistema de resina y carga de pigmento/resina con partículas de aleación de aluminio activo sin revestir (diámetro de 40 a 100 micrómetros) con un 2,5 % adicional en peso de arcilla de talcita o inhibidor de corrosión iónico. Como resultado, los revestimientos de los pigmentos de aluminio activos sin revestir, los pigmentos de aluminio revestidos y los pigmentos de aluminio sin revestir y los pigmentos de aluminio sin revestir con inhibidor de la corrosión adicional se evaluaron conjuntamente.

30

35

Las figuras 3 y 4 muestran los tres revestimientos después de 500 horas de exposición a la niebla salina ASTM B117. Está claro que mediante el revestimiento de los pigmentos de aluminio activo se consigue una gran reducción en la autocorrosión del pigmento de aluminio activo. Para 7075-T6, el rendimiento es casi tan bueno como el revestimiento con un inhibidor de corrosión iónica añadido.

40

EJEMPLO 7

ES 2 635 012 T3

Método para mezclar y aplicar revestimiento con pigmentos de aleación de aluminio activo revestidos (Ejemplo 5) en comparación con el revestimiento con pigmentos de aluminio puro al 99,99 % revestidos (Ejemplo 2) y pigmentos de aluminio puro al 99,99 % sin revestir.

5 Los pigmentos revestidos preparados en el Ejemplo 2 y el Ejemplo 5 y pigmentos de aluminio al 99,99 % de 10 a 20 micrómetros sin revestir se añadieron individualmente a un aglutinante de resina de uretano curada con humedad (Desmodur E-28) a aproximadamente el 72 por ciento en peso por carga de pigmento/resina. Los revestimientos líquidos se aplicaron por pulverización a paneles de ensayo de aleación de aluminio de 2024-T3 y 7075-T6 y se dejaron curar durante 24 horas. Después del curado, los revestimientos se marcaron en el metal base y se colocaron en las cámaras de prueba de niebla salina acelerada ASTM B117 y ASTM G85, anexo 4. Los paneles se mantuvieron en bastidores de plástico a 15 grados de la vertical.

15 La Figura 5 muestra el rendimiento de revestimientos en paneles de aluminio 7075-T6 después de 336 horas en niebla salina ASTM B117. El revestimiento de control de pigmentos de aluminio puro al 99,99 % sin revestir está a la izquierda, el revestimiento de pigmentos de aluminio puro al 99,99 % revestido está en el centro, y el revestimiento de pigmentos de aleación de aluminio activo revestidos está a la derecha. Comparando los paneles izquierdo y central, es evidente que la resistencia a la corrosión se mejora revistiendo los pigmentos de aleación de aluminio puro al 99,99 %. El proceso de revestimiento ha mejorado las propiedades de inhibición de la corrosión del pigmento de aluminio puro y puede producir aluminio puro y otras aleaciones de aluminio estándar que forman naturalmente los materiales viables aislantes de revestimiento de óxido de aluminio para usar como pigmento inhibidor de la corrosión. Los pigmentos de aluminio activo revestidos tuvieron mejor rendimiento que los pigmentos de aluminio puro al 99,99 %, como se puede ver comparando los paneles izquierdo y central con el panel derecho. Este ejemplo muestra las mejoras paso a paso hechas por revestimiento de un pigmento y luego usando la aleación de aluminio activa, 20 sin inhibidores añadidos u otros productos químicos.

25 Figura 5: Revestimientos de uretano en 7075-T6 después de 336 horas de niebla salina neutra ASTM B117: pigmento de aluminio puro sin revestimiento al 99,99 %, sin inhibidor (1), pigmento de aluminio puro revestido al 99,99 %, sin inhibidor (m), pigmento de aluminio activo revestido, sin inhibidor (r).

30

EJEMPLO 8

Método para mezclar y aplicar revestimientos con pigmentos de aleación de aluminio activo con tres revestimientos diferentes. (Comparación del rendimiento de los pigmentos fabricados en los Ejemplos 1, 3 y 4 en revestimientos de polímero de uretano)

35

40 Los pigmentos revestidos preparados en los Ejemplos 1, 3 y 4 se añadieron individualmente a una resina de uretano curada con humedad (Desmodur E-28) a aproximadamente el 72 por ciento en peso por carga de pigmento/resina. Los revestimientos líquidos se aplicaron por pulverización a paneles de ensayo de aleación de aluminio de 2024-T3 y 7075-T6 y se dejaron curar durante 24 horas. Después del curado, los revestimientos se marcaron en el metal base y se colocaron en las cámaras de prueba de niebla salina acelerada ASTM B117 y ASTM G85, anexo 4. Los paneles se mantuvieron en bastidores de plástico a 15 grados de la vertical.

ES 2 635 012 T3

La Figura 6 muestra el rendimiento de revestimientos en paneles de aluminio 2024-T3 después de 336 horas en niebla salina ASTM B117. El pigmento de aleación de aluminio activo revestido según el Ejemplo 1 está a la izquierda, el pigmento de aleación de aluminio revestido según el Ejemplo 3 está en el centro, y la aleación de aluminio revestida según el Ejemplo 4 está a la derecha. Comparando los tres paneles, es evidente que los revestimientos aplicados por las tres composiciones diferentes son todos eficaces. Se demostró un rendimiento relativo similar después de 2000 horas de exposición, y todos son mejores que el revestimiento hecho de pigmento de aluminio activo sin revestir, como se describe en el Ejemplo 6.

Figura 6: Revestimientos de uretano en 2024-T3 después de 336 horas de niebla salina neutra ASTM B117: pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 1), sin inhibidor (1), pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 3), sin inhibidor (m), pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 4), sin inhibidor (r).

EJEMPLO 9

Método para mezclar y aplicar revestimientos con pigmentos de aluminio activo revestidos realizados en el Ejemplo 5 con y sin un inhibidor adicional de corrosión iónica añadido al revestimiento.

Las partículas revestidas preparadas en el Ejemplo 5 se añadieron a una resina de uretano curada con humedad (Desmodur E-28) a aproximadamente el 72 por ciento en peso por carga de pigmento/resina. Se hizo un segundo revestimiento de la misma manera, excepto que se añadió también un inhibidor de arcilla de talcita al 2,5 % en peso. Los revestimientos líquidos se aplicaron por pulverización a paneles de ensayo de aleación de aluminio de 2024-T3 y 7075-T6 y se dejaron curar durante 24 horas. Después del curado, los revestimientos se marcaron en el metal base y se colocaron en las cámaras de prueba de niebla salina acelerada ASTM B117 y ASTM G85, anexo 4. Los paneles se mantuvieron en bastidores de plástico a 15 grados de la vertical.

La Figura 7 muestra el rendimiento de revestimientos en paneles de aluminio 2024-T3 después de 336 horas en niebla salina ASTM B117. El revestimiento con pigmento de aleación de aluminio activo revestido según el Ejemplo 5 está a la izquierda y el revestimiento con el pigmento de aleación de aluminio activo revestido según el Ejemplo 5 con un inhibidor de corrosión iónica adicional está a la derecha. Como se muestra en la figura 7, la adición del inhibidor mejora el rendimiento del revestimiento, eliminando completamente la autocorrosión.

Figura 7: Revestimientos de uretano en 2024-T3 después de 336 horas de niebla salina neutra ASTM B117: pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 5), sin inhibidor (1) y pigmento de aluminio activo revestido (según el Ejemplo 5), con inhibidor de arcilla talcita al 2,5 % (r).

EJEMPLO 10

Método para mezclar y aplicar revestimientos con partículas de aluminio activo sin revestir con un inhibidor de la corrosión adicional en un sistema de resina epoxi de dos componentes.

Se añadieron partículas de Al-Zn al 5 %-In al 0,015 % sin revestir de 10 a 20 micrómetros de diámetro a un sistema de resina epoxi de dos componentes (Araldite GZ 571 T-75) a aproximadamente el 89 por ciento en peso en carga de pigmento/resina. Se hizo un segundo revestimiento de la misma manera, excepto que se añadieron también Nubicoat HWR (un pigmento azul) y dióxido de titanio al 9,72 y al 4,86 % en peso, respectivamente. Ambos revestimientos tienen un inhibidor de la corrosión de la arcilla del talcita añadido a aproximadamente el 2,5 % en peso. Los revestimientos líquidos se aplicaron por pulverización a paneles de ensayo de aleación de aluminio de 2024-T3 y 7075-T6 y se dejaron curar durante 24 horas en condiciones ambientales y después se obligaron a curar durante 24 horas a 150F. Después del curado, los revestimientos se marcaron en el metal base y se colocaron en las cámaras de prueba de niebla salina acelerada ASTM B117 y ASTM G85, anexo 4. Los paneles se mantuvieron en bastidores de plástico a 15 grados de la vertical.

La Figura 8 muestra el rendimiento de revestimientos en paneles de aluminio 2024-T3 después de 1000 horas en niebla salina ASTM B117. El panel en la parte superior izquierda es el revestimiento epoxi con pigmento de aleación activa por sí mismo, mostrando la autocorrosión típica. El panel en la parte superior derecha es el mismo panel después de la separación química del revestimiento, mostrando que no daña la aleación del sustrato. El panel en la parte inferior izquierda es el revestimiento epoxi con pigmento de aleación activa, pigmento azul y dióxido de titanio. La adición de estos materiales reduce la autocorrosión del revestimiento y no disminuye las características inhibitoras de la corrosión del pigmento de aluminio activo, como se muestra por el panel en la parte inferior derecha, que tiene el revestimiento eliminado.

La figura 9 muestra estos dos revestimientos con un poliuretano de dos componentes aplicado sobre ellos, típico de los sistemas de revestimiento protectores. Después de 1000 horas en ASTM B117, no hay corrosión en ninguno de los paneles, lo que demuestra las excelentes propiedades inhibitoras de la corrosión de los revestimientos en cuestión. El revestimiento con pigmento azul se encuentra a la derecha.

La figura 10 muestra el revestimiento pigmentado en azul en aluminio 2024-T3 después de 2000 horas en niebla salina "SO₂" de ASTM G85 Anexo 4. Esta es una prueba extremadamente agresiva, típicamente cinco veces más corrosiva que la niebla salina ASTM B117. Como se muestra, no hay corrosión en el panel. Éste es un rendimiento excepcional y mucho mejor que las imprimaciones de alto contenido en sólidos del estado de la técnica utilizada hoy en los sistemas de armas aeroespaciales, que se muestra junto a éste para la comparación después de sólo 500 horas en niebla salina SO₂ en aluminio 2024-T3. Estas imprimaciones se basan en cromo hexavalente, un carcinógeno, y del que los países de todo el mundo se han propuesto su eliminación. La imprimación objeto no tiene cromo hexavalente. El ensayo se detuvo en el revestimiento azul a las 2500 horas, sin presencia de corrosión.

Los ejemplos muestran que los revestimientos hechos con una combinación de pigmento en polvo de aleación de aluminio revestido y la adición de un inhibidor de corrosión iónica proporcionan las mejores composiciones de revestimiento. Estos revestimientos protegen eficazmente las aleaciones de aluminio del sustrato, 2024-T3 y 7075-T6, en múltiples entornos de prueba, nivela salina ASTM B117 y ASTM G85 Anexo 4. La composición de pigmento en polvo de aleación de aluminio revestido con el inhibidor de corrosión iónica adicional es eficaz independientemente del tamaño del pigmento, de 2 a 100 micras, o sistema aglutinante, por ejemplo, uretano o aglutinantes epoxi. La solución de polímero inorgánico deposita un revestimiento

ES 2 635 012 T3

semiconductor de óxido de zirconio que inhibe la corrosión en los pigmentos de aleación de aluminio, independientemente del tipo de aleación, y reduce o elimina la autocorrosión del pigmento cuando dichos pigmentos de aleación de aluminio se añaden a un sistema aglutinante, aplicado a sustratos de aluminio y expuesto a la niebla salina corrosiva.

5

Los ejemplos específicos de aleaciones de aluminio utilizadas para preparar revestimientos se obtuvieron de Galvotec, Inc. que tiene el siguiente análisis químico:

Mil - DTL - 24779A								
(0,08-0,20) Si	<0,090 Fe	<0,0040 Cu	(4,00-6,50) Zn	<0,0020 Cd	(0,014-0,020) In	<0,0010 Sn	<0,0010 Hg	Al en equilibrio
0,11	0,055	<0,0020	5,14	<0,0010	0,018	ND	<0,0010	Bal

10

La composición química de la aleación de aluminio útil para preparar las composiciones de revestimiento de esta invención se muestra en la Tabla A.

TABLA A COMPOSICIÓN QUÍMICA

	Convencional	Baja tensión
Elemento	Peso (%)	Peso (%)
Indio	0,014-0,020	<0,005
Galio	N/A	0,092-0,110
Cinc	4,0-6,5	<0,15
Silicio	0,08-0,20	0,10
Cobre	0,004 máx	<0,005
Hierro	0,090 máx	<0,08
Mercurio	0,001 máx	<0,005
Estaño	0,001 máx	0,001 máx
Níquel		<0,005
Magnesio		<0,010
Manganeso		<0,010
Aluminio	Resto	Remanente

15

Los aglutinantes poliméricos inorgánicos y orgánicos utilizados para preparar las composiciones de revestimiento de pigmentos en polvo de aleación de aluminio varían de aproximadamente 5 a 80 partes y

preferiblemente de 30 a 50 partes en peso de los revestimientos curados.

5 Los aglutinantes formadores de película utilizados en la preparación de los revestimientos de aleación de aluminio de esta invención incluyen polímeros derivados de epoxis, isocianatos, acrílicos, y los polímeros no curados o precursores de estos polímeros, incluyendo las poliimidas y los precursores, es decir, los ácidos poliámicos. Estos polímeros de imida se conocen bien e incluyen precursores de poliimida derivados de dianhídridos aromáticos, poliaminas y terminaciones monofuncionales reticulables reactivas. Los dianhídridos preferidos incluyen dianhídrido piromelítico (PMDA); dianhídrido benzofenona tetracarboxílico; (hexafluoroisopropilideno)-bi (anhídrido ftálico) (HFDA); dianhídrido bifeniltetracarboxílico (BPDA); y 10 dianhídrido de benzofenona tetracarboxílico. Se pueden usar diversas aminas aromáticas polifuncionales, incluyendo diaminas, triaminas y tetraaminas, y mezclas de las mismas para preparar los precursores o polímeros de poliimida. Otros polímeros conocidos incluyen polímeros de los epoxis o resinas epoxi o los precursores, y polímeros derivados de isocianatos. Para los fines de esta invención, la expresión "precursores epoxi" incluye compuestos epoxi o epoxis que tienen uno o más grupos oxirano, es decir, un 15 átomo de oxígeno unido a átomos de carbono adyacentes. Diversos precursores de epoxis particularmente adecuados para los fines de esta invención son precursores que son líquidos a temperatura ambiente. Específicamente, los precursores epoxi incluyen compuestos que se pueden caracterizar como compuestos alifáticos saturados o insaturados, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Los precursores epoxídicos curables se pueden preparar en diversos disolventes que incluyen disolventes orgánicos que escapan del 20 revestimiento por evaporación durante la etapa de curado. Estos disolventes se conocen bien e incluyen, por ejemplo, ésteres tales como acetato de butilo, acetato de etilo, acetatos de éter monoetílico de etilenglicol (acetato de Cellosolve), acetato de metilo Cellosolve y los éter-alcoholes.

25 Un aglutinante preferido para los revestimientos de aleación de Aluminio-X-Y comprende los poliuretanos derivados de isocianatos y más particularmente los poliuretanos alifáticos derivados de la reacción de polioles y isocianatos alifáticos multifuncionales. El polioli se utiliza preferiblemente en un disolvente orgánico, por ejemplo, tolueno, xileno, acetato de n-butilo, metiletilcetona, etc. El número de hidroxilo del polioli, y el contenido de isocianato (NCO) o los pesos equivalentes del isocianato y polioli se determinan con el fin de obtener el poliuretano deseado. Los polioles e isocianatos preferidos se hacen reaccionar en cantidades 30 aproximadamente estequiométricas, de manera que la relación NCO con respecto a hidroxilo varía de aproximadamente 0,85 y 1,6 equivalentes de NCO con respecto a 1,0 equivalentes de OH. Los compuestos específicos utilizados en la preparación de estos aglutinantes incluyen, por ejemplo, isocianatos tales como: difenilmetano-4,4'-diisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de etileno, propilen-1,2-diisocianato, y similares. Los poliisocianatos preferidos 35 incluyen diisocianato de hexametileno y metilen-bis-(isocianato de 4-ciclohexilo), por ejemplo, DISMODUR-N. Seleccionando los polioles adecuados y ajustando la relación de NCO con respecto a OH, las propiedades físicas y la eficiencia de la película, tales como la resistencia de la película, la flexibilidad, la resistencia química, la resistencia al disolvente, etc., se pueden controlar en un amplio intervalo.

40 Los ejemplos de otros aglutinantes incluyen los poliacrilatos, tales como los polialquiacrilatos, polimetacrilatos, polimetilmetacrilato, polibutilmetacrilato, polietilmetacrilato, polipropilmetacrilato, y combinaciones de los mismos. También se incluyen como aglutinantes los revestimientos de emulsión de látex acrílicos solubles en agua.

Los aglutinantes inorgánicos que se pueden utilizar en la presente invención incluyen los desvelados en L. Smith ed, Generic Coating Types: An Introduction to Industrial Maintenance Coating Materials, Pittsburgh, Pa. Esta Publicación Tecnológica se incorpora por referencia. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento preparadas con aglutinantes inorgánicos que tienen una estructura de SiO₂ modificada pueden derivarse de silicatos, silanos, siloxanos o siliconas.

Los revestimientos se pueden aplicar al sustrato en forma de una suspensión o solución en un disolvente adecuado tal como agua como en revestimientos de látex o combinación de disolventes. La aplicación puede realizarse, por ejemplo, mediante cualquier técnica, tal como pulverización, cepillado, laminación, inundación, inmersión, para conseguir un espesor de revestimiento adecuado, que varía hasta aproximadamente diez (10) milésimas de pulgada.

Se conocen una diversidad de disolventes orgánicos que pueden utilizarse para los fines de esta invención en la preparación de revestimientos orgánicos. Los disolventes preferidos son disolventes sustancialmente no polares u oleófilos. Estos disolventes incluyen hidrocarburos aromáticos o alifáticos. Los disolventes aromáticos incluyen benceno, tolueno, xilenos, nafta y fracciones de la destilación de petróleo. Los disolventes de hidrocarburos alifáticos incluyen hexano, ciclohexano, heptanos, octanos e hidrocarburos similares lineales y ramificados y mezclas de los mismos, que tienen generalmente de 4 a 16 átomos de carbono. Se incluyen las fracciones alifáticas de la destilación de petróleo, incluyendo los alcoholes minerales y diversas mezclas de estos disolventes en cualquier proporción. Los sistemas acuosos incluyen las resinas acrílicas ya conocidas para su uso en revestimientos de látex.

Los agentes humectantes usados para aplicar los revestimientos a la superficie metálica se añaden a los revestimientos en cantidades que varían de aproximadamente 0,0 a 5,0 partes en peso y preferiblemente en cantidades que van desde aproximadamente 0,1 a 2,0 partes. Estos agentes humectantes incluyen preferiblemente los glicoles de menor peso, tales como etileno o propilenglicoles, los alcoholes alifáticos, alcohalcoholes, éteres, éter-alcoholes, éteres de glicol y combinaciones de los mismos.

La viscosidad o espesamiento del revestimiento se puede ajustar para el método particular de aplicación añadiendo agua para revestimientos de látex o disolventes orgánicos inertes para revestimientos orgánicos. La superficie de metal revestida puede secarse por exposición al aire o por horneado. Si la composición de revestimiento tiene una viscosidad correcta, el revestimiento o la película se pueden aplicar directamente a la superficie metálica y puede no ser necesario el horneado. El espesor de la película puede no ser crítico, sin embargo, puede ser suficiente una cantidad eficaz suficiente para formar un revestimiento que alcance hasta aproximadamente 0,004 pulgadas o más por pie cuadrado para revestimientos de bastidores de aeronaves u otros elementos estructurales para proporcionar protección adecuada contra la corrosión. Los revestimientos inhibidores de la corrosión se aplican sobre los sustratos metálicos y sobre los pigmentos en polvo de aleación de aluminio con un espesor comprendido entre aproximadamente 0,001 y 0,003 pulgadas, por ejemplo, hasta 10 milésimas de pulgada. El revestimiento se puede aplicar por diversos métodos incluyendo pulverización, laminación o cepillado sobre la superficie dependiendo de la viscosidad. La viscosidad del revestimiento para la aplicación particular se puede conseguir ajustando el contenido del disolvente dentro de los intervalos especificados y mediante la selección de los reactivos particulares usados para formar el

aglutinante polimérico.

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento en polvo de aleación de aluminio galvánico preparado en una atmósfera seleccionada del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno/gas inerte y nitrógeno-hidrógeno y que tiene un tamaño de partícula que varía de 2 a 100 micrómetros; teniendo dicho otro pigmento en polvo de aleación de aluminio la fórmula Aluminio-X-Y en la que X es un elemento seleccionado del grupo que consiste en cinc, cadmio, magnesio, bario y manganeso, e Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en indio, galio, estaño, y bismuto; dicho pigmento en polvo de aleación de aluminio recubierto con una cantidad eficaz de revestimiento semiconductor inhibidor de la corrosión derivado de una solución acuosa ácida que consiste esencialmente en partes en peso de
- 0,01 a 22 partes de un compuesto de cromo trivalente, de
- 0,01 a 12 partes de un hexafluorozirconato, de
- 0,01 a 12 partes de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos, hexafluorosilicatos y hexafluorotitanatos.
2. El pigmento en polvo de aleación de aluminio de la reivindicación 1, en el que dicha solución acuosa ácida contiene adicionalmente de 0,00 a 12 partes de al menos un compuesto de cinc divalente, y/o de 0,00 a 5 partes en peso de inhibidor de corrosión orgánico soluble en agua.
3. El pigmento en polvo de aleación de aluminio de la reivindicación 1 o 2, en el que X es cinc e Y es indio.
4. El pigmento en polvo de aleación de aluminio según la reivindicación 3, en el que:
- el compuesto de cinc divalente es sulfato de cinc; y/o
- dicho pigmento tiene un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 20 a 40 micrómetros; y/o
- el fluorometalato en dicho recubrimiento inhibidor de corrosión semiconductor es un tetrafluoroborato de metal alcalino; y/o
- el hexafluorozirconato es un hexafluorozirconato de metal alcalino.
5. El pigmento en polvo de aleación de aluminio de la reivindicación 4, en el que el compuesto de cinc divalente es sulfato de cinc y en el que:
- dicho pigmento se prepara en una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno; y/o
- dicho pigmento se prepara en una atmósfera de oxígeno; y/o
- dicho pigmento se recubre con una solución acuosa que tiene un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 5,5.
6. Una composición electroquímicamente resistente a la corrosión para su aplicación a sustratos metálicos que consiste esencialmente en, en partes en peso, de
- 5 a 80 partes de un aglutinante, de
- 20 a 80 partes de un pigmento en polvo de aleación de aluminio galvánico preparado en una atmósfera

ES 2 635 012 T3

- seleccionada del grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno-gas inerte y nitrógeno-hidrógeno y tiene un tamaño de partícula que varía de 2 a 100 micrómetros; dicho pigmento en polvo de aleación de aluminio recubierto con una cantidad eficaz de un inhibidor de corrosión semiconductor, y tiene la fórmula Aluminio-X-Y en la que X es un elemento seleccionado del grupo que consiste en cinc, cadmio, magnesio, bario y manganeso, e Y es un elemento seleccionado del grupo que consiste en indio, galio, estaño y bismuto.
- 5
7. La composición resistente a la corrosión de la reivindicación 6, que consiste además en:
- 0,0 a 10 partes de al menos un inhibidor de la corrosión iónica; y/o
- 10 0,0 a 5,0 partes de al menos un agente humectante o tensioactivo.
8. La composición resistente a la corrosión de la reivindicación 6 o 7, en la que el aglutinante es un aglutinante formador de película.
- 15
9. La composición resistente a la corrosión de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que el pigmento en polvo de aleación de aluminio está recubierto con una cantidad eficaz de recubrimiento inhibidor de la corrosión semiconductor derivado de una solución acuosa ácida que consiste esencialmente en
- 0,01 a 22 partes de un compuesto de cromo trivalente, de
- 0,01 a 12 partes de un hexafluorozirconato, de
- 20 0,01 a 12 partes de al menos un fluorocarbono seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroboratos, hexafluorosilicatos y hexafluorotitanatos.
10. La composición resistente a la corrosión de la reivindicación 9, en la que dicha solución acuosa ácida consiste además en:
- 25 0,00 a 12 partes de al menos un compuesto divalente de cinc; y/o
- 0,00 a 5 partes en peso de inhibidor de corrosión orgánico soluble en agua.
11. La composición resistente a la corrosión de la reivindicación 9 o 10, en la que:
- 30 al menos uno de los compuestos de cinc divalentes es sulfato de cinc; y/o
- el pH de la solución acuosa ácida varía de aproximadamente 2,5 a 5,5.
12. La composición resistente a la corrosión de la reivindicación 7, en la que el inhibidor de la corrosión iónica se selecciona del grupo que consiste en una arcilla de talcita inorgánica, benzimidazol, benzotiazol, benzoxazol, difeniltriazol, benzotriazol y toliltriazol.
- 35
13. La composición resistente a la corrosión de la reivindicación 12, en la que:
- 40 dichos inhibidores de corrosión iónica están presentes en la composición de revestimiento inhibidora de la corrosión semiconductor en cantidades que varían de aproximadamente 1,0 a 10 partes en peso;
- y/o

el inhibidor de la corrosión iónica es arcilla de talcita y el pigmento en polvo de aleación de aluminio tiene la fórmula Aluminio-Cinc-Indio.

14. La composición resistente a la corrosión de la reivindicación 9, en la que:

5

la relación de una cantidad eficaz de revestimiento inhibidor de la corrosión semiconductor varía de aproximadamente 10 partes en peso del inhibidor a aproximadamente 100 partes en peso del pigmento en polvo de aleación de aluminio; o

10

la relación de una cantidad eficaz de recubrimiento inhibidor de la corrosión semiconductor varía de aproximadamente 10 partes en peso del inhibidor a aproximadamente 100 partes en peso del pigmento en polvo de aleación de aluminio y la relación de pigmento en polvo de Aluminio-X-Y varía de aproximadamente 50 a 70 partes y el aglutinante varía de aproximadamente 50 a 30 partes.

15. La composición resistente a la corrosión de la reivindicación 8, en la que;

15

el aglutinante formador de película se selecciona del grupo que consiste en poliuretanos, poliimidas, poliacrilatos, polímeros derivados de diisocianatos, polímeros derivados de epoxis y los prepolímeros no curados de dichos polímeros; o

20

el aglutinante formador de película se selecciona del grupo que consiste en poliuretanos, poliimidas, poliacrilatos, polímeros derivados de diisocianatos, polímeros derivados de epoxis y los prepolímeros no curados de dichos polímeros y el pigmento en polvo de aleación de aluminio tiene la fórmula Aluminio-Cinc-Indio y tiene un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 20-40 micrómetros.

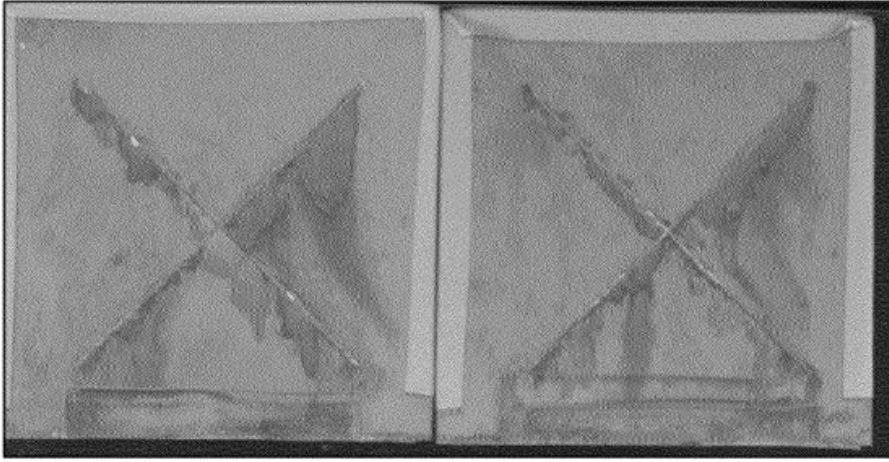


FIG-1

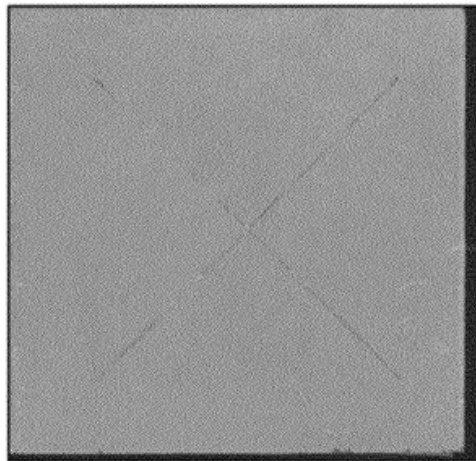


FIG-2

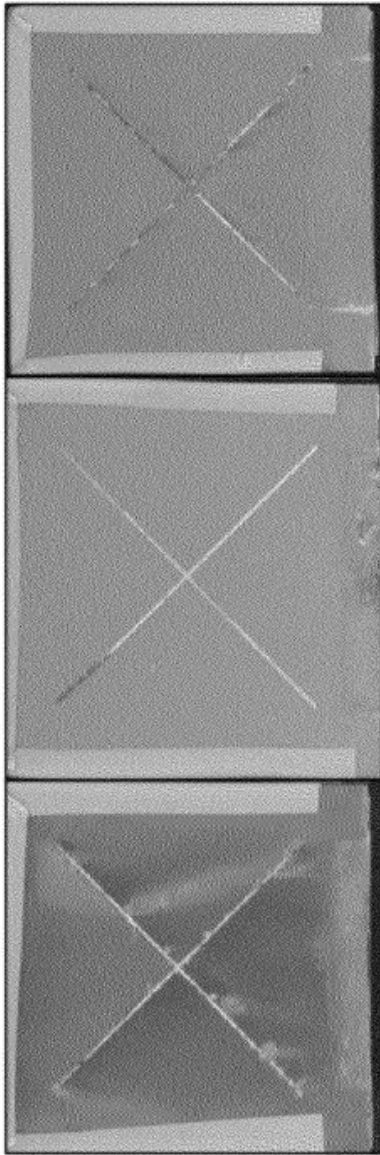


FIG-3

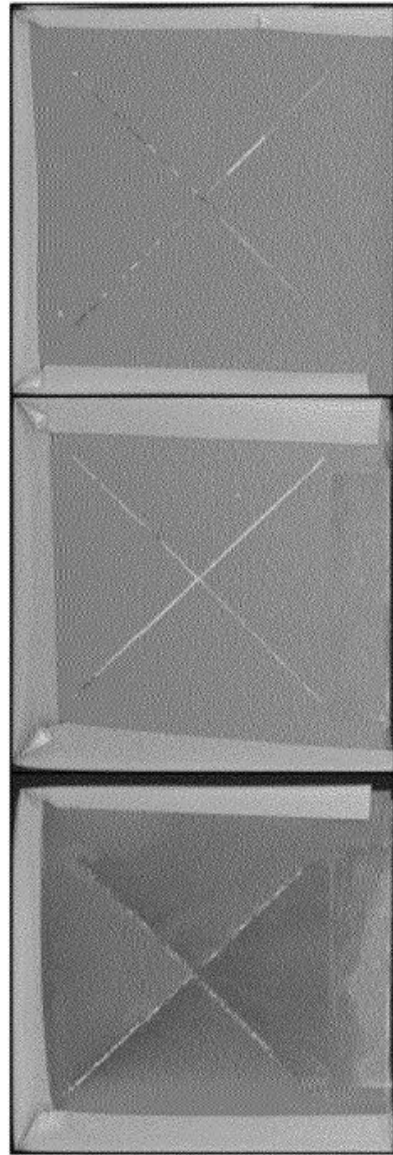


FIG-4

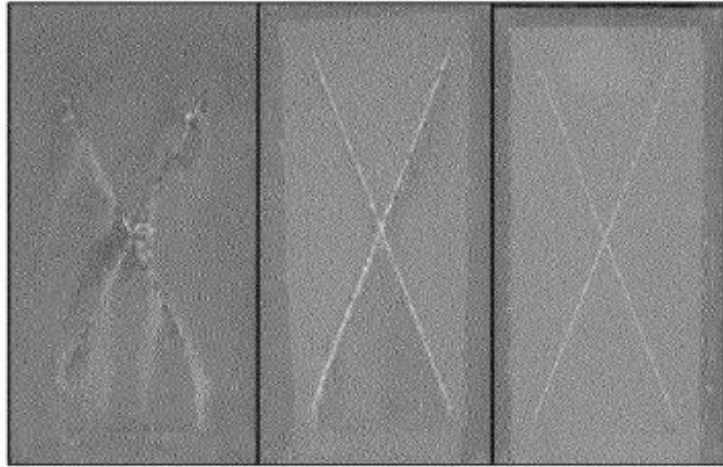


FIG-5

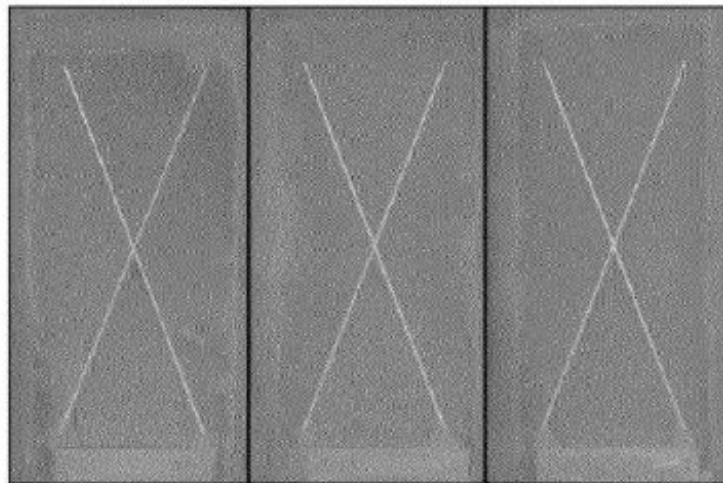


FIG-6

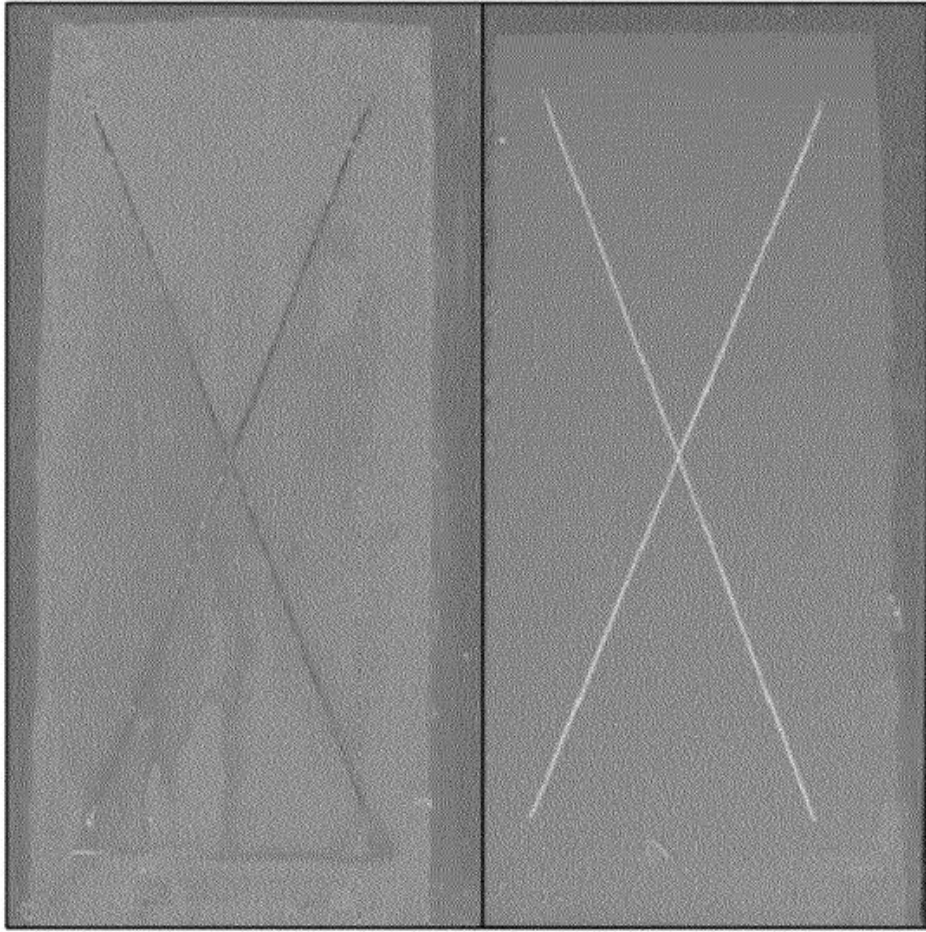


FIG-7

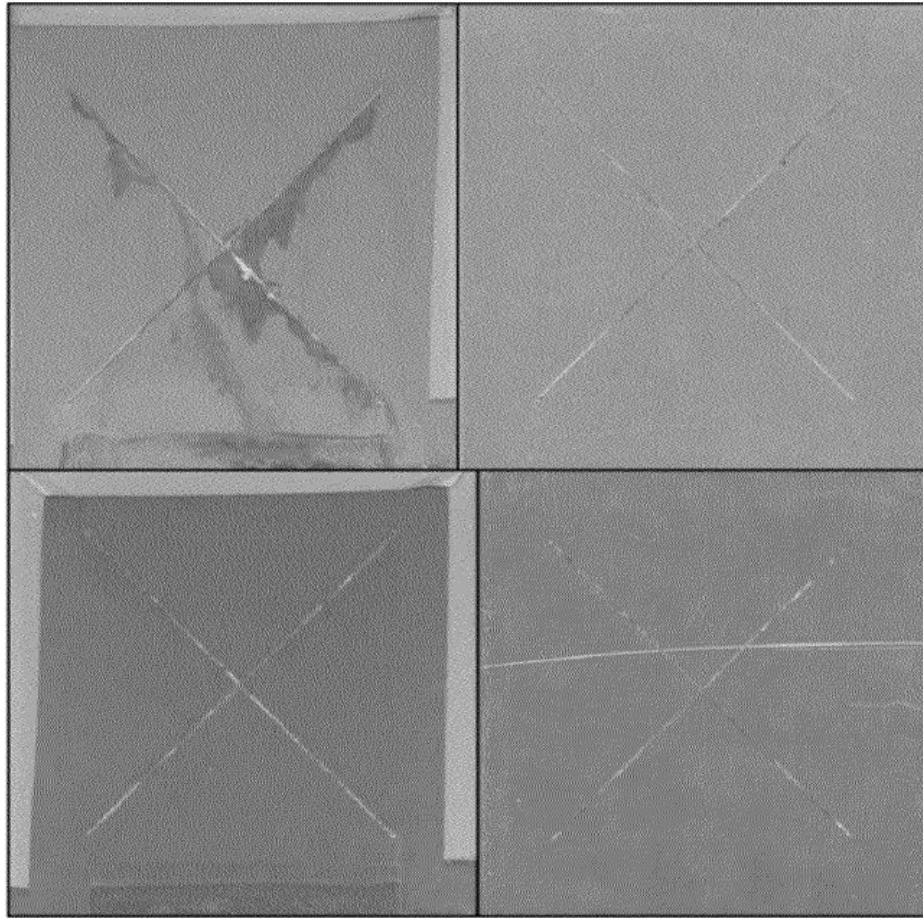


FIG-8

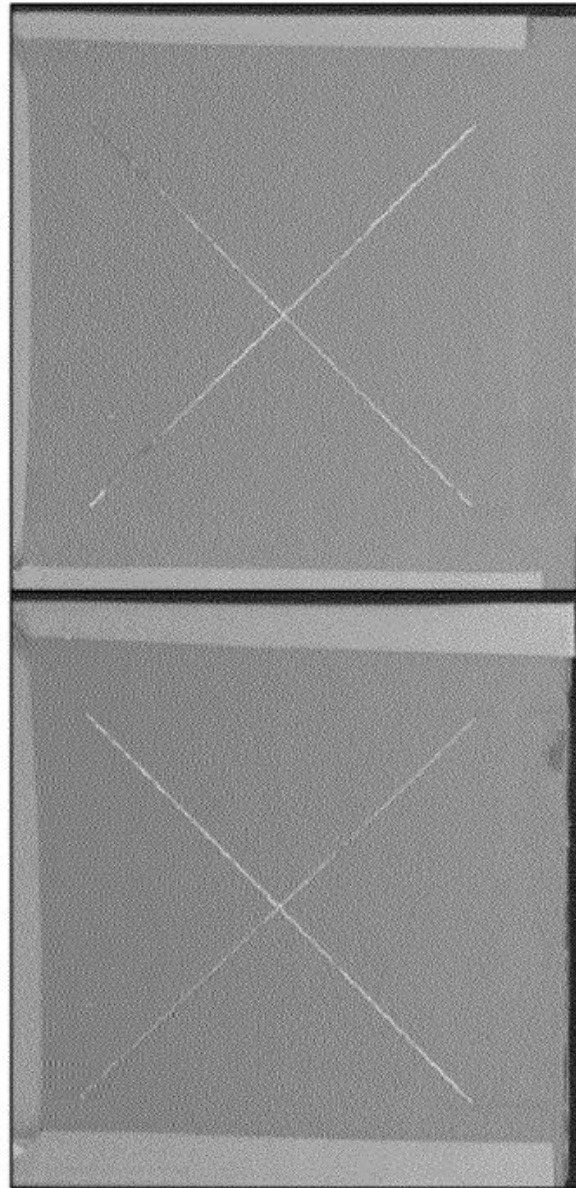


FIG-9

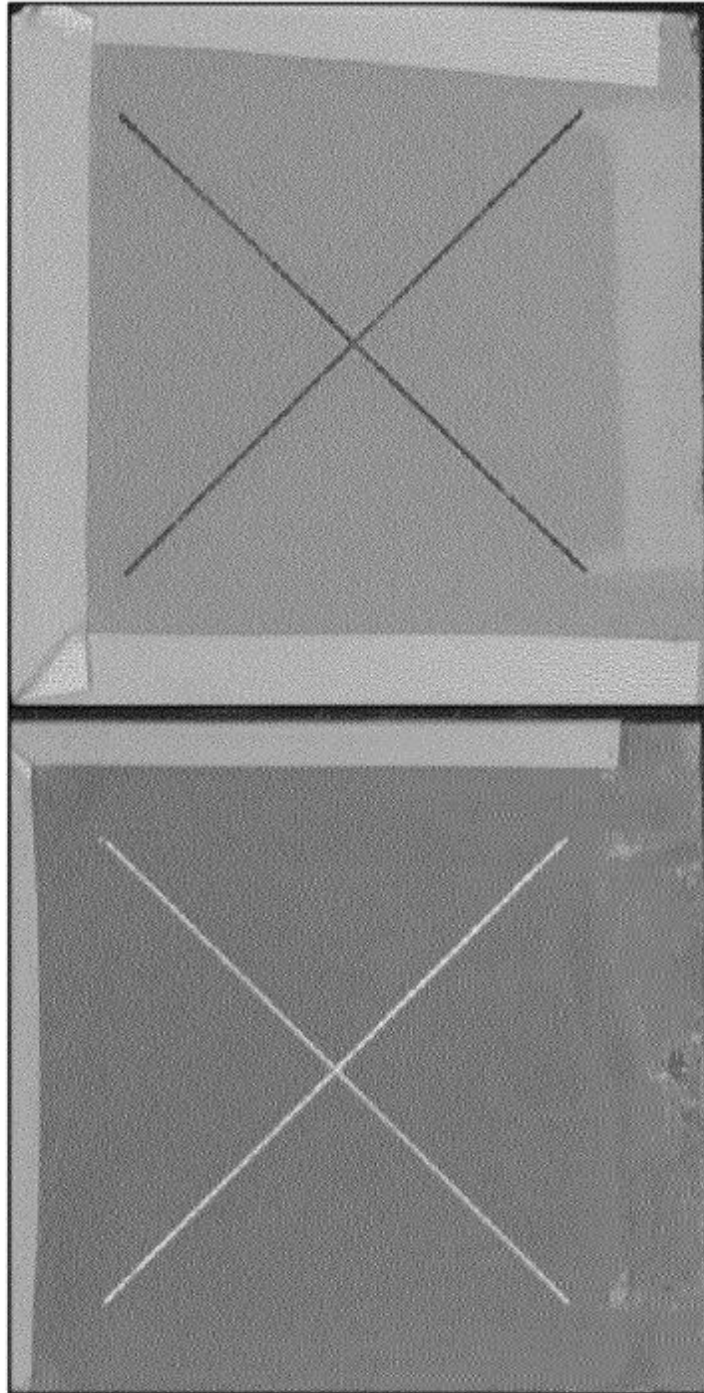


FIG-10