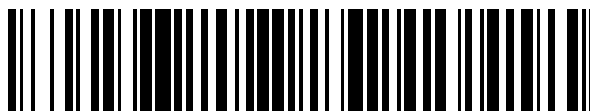


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 063**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09J 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2008 PCT/EP2008/009777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2009 WO09065569**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2008 E 08852905 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2222793**

54 Título: **Partículas anticorrosivas**

30 Prioridad:

19.11.2007 US 3623 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2017

73 Titular/es:

**GRACE GMBH & CO. KG (100.0%)
In der Hollerhecke 1
67545 Worms, DE**

72 Inventor/es:

FLETCHER, TIMOTHY, E.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 648 063 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

Partículas anticorrosivas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a dispersiones de partículas que incluyen partículas anticorrosivas. La presente invención también se refiere a métodos para preparar tales dispersiones y recubrimientos preparados a partir de los mismos.

10

Antecedentes de la invención

Se conoce que determinados cationes y aniones tienen propiedades inhibitoras de la corrosión y que los compuestos que los contienen pueden incluirse en películas y recubrimientos protectores que están destinados a proporcionar propiedades inhibitoras de la corrosión y de adhesión a superficies y estructuras metálicas. Los ejemplos típicos incluyen cationes de calcio, magnesio, estroncio, bario, manganeso, zinc, cerio y otros elementos de tierras raras, así como aniones, tales como silicato, borato, molibdato, nitroftalato, fosfato, hidrogenofosfato, fosfito, fosfonatos y fosfonocarboxilatos. Los inhibidores clásicos basados en cationes y compuestos de plomo y compuestos de algunos otros metales pesados, tales como, cromo, por ejemplo, cromato y zinc, son, sin embargo, menos interesantes hoy en día por razones medioambientales, de salud y de seguridad.

15

20

Los compuestos inhibidores pueden estar en la forma de sales poco solubles en agua y pueden prepararse, por ejemplo, mediante un proceso de crecimiento y precipitación de partículas en presencia de los cationes y los aniones requeridos en condiciones adecuadas. Los compuestos inhibidores también pueden estar en la forma de partículas de óxidos inorgánicos, tales como sílice, silicatos, alúmina y aluminosilicatos que comprenden cationes y aniones inhibitoras adicionales. Estos compuestos inhibidores pueden prepararse, por ejemplo, mediante un proceso de precipitación o gelificación del óxido en presencia de los cationes y aniones requeridos en condiciones adecuadas.

25

Los compuestos inhibidores basados en óxidos inorgánicos pueden prepararse, como alternativa, mediante un proceso de intercambio iónico, en el que los grupos hidroxilo y protones superficiales del óxido preformado se reemplazan mediante el contacto del óxido con una solución que contiene los cationes y aniones inhibitoras requeridos, de nuevo en condiciones adecuadas. En cada caso, los óxidos inorgánicos implicados a menudo están caracterizados por tener determinadas porosidades y áreas superficiales con iones inhibitoras de la corrosión fijados a la superficie interna y externa de las partículas, produciendo partículas inorgánicas modificadas superficialmente, aunque también se pueden encontrar iones a través del volumen de las partículas, dependiendo del método de preparación.

30

35

Es evidente que, a partir de la descripción anterior, las combinaciones de compuestos inhibidores basados en sales poco solubles y aquellos basados en óxidos inorgánicos pueden prepararse de manera simultánea de diversas maneras según la composición de la solución o suspensión a partir de la que deben prepararse los compuestos inhibitoras y la vía de procesamiento, permitiendo que el compuesto inhibidor resultante presente una gran diversidad de propiedades.

40

En muchos casos, las películas y los recubrimientos empleados en la anticorrosión tienen una determinada permeabilidad al agua y se cree que el mecanismo de inhibición de la corrosión implica una disolución gradual de los compuestos en agua, liberando iones como los inhibidores activos. Para que tales sistemas sean eficaces durante un largo periodo, la solubilidad del compuesto es particularmente importante. Si el compuesto es demasiado soluble, puede producirse formación de ampollas y el compuesto se agotará rápidamente; si es insuficientemente soluble, el compuesto será ineficaz. Si el compuesto inhibidor es una sal poco soluble, o se basa en un óxido inorgánico o es una combinación de los dos, la solubilidad típica de tales compuestos adecuados para su uso en películas y recubrimientos da como resultado concentraciones de iones inhibitoras en medios acuosos de aproximadamente 10^{-5} M a 10^{-2} M.

45

50

En el caso de los compuestos inhibidores basados en óxidos inorgánicos, el óxido inorgánico puede tener por sí mismo una determinada solubilidad con respecto a la provisión de sustancias inhibitoras, según la naturaleza del entorno en el que se usan las partículas inhibitoras de la corrosión, por ejemplo, en el caso de sílice, el ácido silícico tiene una solubilidad de 10^{-3} M con la concentración de silicato siendo dependiente del pH y teniendo un valor de 10^{-2} M, por ejemplo, a un pH de 10,5. Sin embargo, a veces se cree que estos tipos de partículas inhibitoras de la corrosión pueden actuar para liberar cationes y aniones inhibitoras en la solución mediante intercambio iónico con iones agresivos que existen en ese entorno como un mecanismo alternativo o adicional de actuación a uno basado en la disolución. La velocidad de liberación de los iones inhibitoras de la corrosión se vería entonces influida por la permeabilidad de la película o del recubrimiento a los iones de intercambio, además de o en lugar de la disolución de iones inhibitoras en el entorno acuoso permeante. En ese caso, los iones inhibitoras de la corrosión se liberarían en mayor medida del óxido inorgánico en aquellas áreas en las que las propiedades de barrera deseadas del recubrimiento eran las más débiles, conduciendo de este modo a propiedades de rendimiento mejoradas.

55

60

65

Los compuestos inhibidores mencionados anteriormente están normalmente disponibles en la forma de polvos secos, haciendo uso de operaciones de lavado, secado y molienda, según se requiera, como etapas de procesamiento adicionales, y los tamaños de partículas promedios de los polvos normalmente exceden de 1 a 2 μm (micrómetros) haciéndolos más adecuados para películas y recubrimientos que exceden unos pocos μm (micrómetros) de espesor. Para la adecuación de la incorporación a una amplia diversidad de sistemas de película y recubrimiento, así como su adecuación con respecto a la resistencia a la corrosión, además de los criterios de solubilidad, el pH de una suspensión acuosa de tales compuestos inhibidores típicamente estará en la mayoría de los casos dentro del intervalo de 4 a 10,5, aunque los valores inferiores o superiores pueden ser adecuados, dependiendo de la química real del recubrimiento o película en cuestión y de la naturaleza del sustrato metálico. Por ejemplo, muchos pretratamientos superficiales pueden ser bastante ácidos y presentar un pH en el intervalo de 1 a 4.

La disponibilidad de partículas anticorrosivas en forma de dispersión haría que la operación de incorporación de las partículas en el recubrimiento fuera más práctica y evitaría la generación de polvo fino. Sin embargo, al igual que el polvo seco, las dispersiones de partículas anticorrosivas conocidas contienen partículas de pigmento que son de tamaño relativamente grande y de más de 1 a 2 μm (micrómetros). Tales dispersiones no son adecuadas para su uso en aplicaciones de formación de películas y de recubrimientos que requieran tamaños de partículas pequeños, tales como los tratamientos superficiales libres de cromo o los cebadores de película fina en los que el espesor de película puede ser de menos de unos pocos μm (micrómetros) descendiendo a la zona submicrométrica (submicrómetros). Adicionalmente se cree que tanto el tamaño de partícula como el estado de dispersión del pigmento inhibidor pueden influir en la disponibilidad y movilidad de los iones inhibidores derivados del compuesto inhibidor dentro de la película o recubrimiento en exposición medioambiental. Por lo tanto, los pigmentos de partículas pequeñas proporcionan beneficios potenciales en las películas y recubrimientos de tratamiento anticorrosivo, independientemente del espesor de la película aplicada.

Los principios generales que abarcan las operaciones de molienda, dispersión y dispersiones de partículas, tales como pigmentos de coloración inorgánicos y orgánicos o cargas en líquidos y recubrimientos de superficie, así como las propiedades de tales suspensiones son, por supuesto, bien conocidos. Por ejemplo, se ofrece una revisión exhaustiva que incluye el papel de los agentes tensioactivos, humectantes y de dispersión como un medio para producir y estabilizar dispersiones de pigmentos en "Dispersion of Powders in Liquids with Special Reference to Pigments" 3ª edición, editado por G.D.Parfitt, Applied Science Publishers, 1981. Se pueden encontrar detalles adicionales sobre los fundamentos y la preparación del estado coloidal en "Foundations of Colloid Science" de R.J.Hunter, vol. 1-2, Academic Press, 1986.

Como resulta obvio, varias patentes discuten aspectos específicos de la dispersión de partículas y pigmentos y las propiedades de suspensiones de pigmentos y partículas con respecto a los agentes tensioactivos, humectantes y de dispersión y otros aditivos diseñados para controlar alguna característica de la dispersión. El documento US 4.186.028, por ejemplo, se refiere al uso de ácidos fosfonocarboxílicos como dispersantes para disminuir la viscosidad y reducir la sedimentación de suspensiones acuosas altamente concentradas de pigmentos y cargas, tales como dióxido de titanio, óxidos de hierro, óxidos de zinc, óxidos de cromo, talcos, carbonato de calcio, sulfato de bario y cuarzo a un nivel de ácido fosfonocarboxílico que varía del 0,01 % al 1 % basado en los sólidos de pigmento. El intervalo de pH preferido de las suspensiones fue de 6 a 10. El documento EP 0 760 387 divulga un pigmento anticorrosivo que comprende un organofosfonato de metal polivalente en el que la relación de metal polivalente en dicho organofosfonato respecto a grupos ácidos en el ácido organofosfónico correspondiente es superior a 1 sobre una base equivalente. El pigmento anticorrosivo se prepara mediante un método en el que (a) un componente organofosfónico seleccionado del grupo que consiste en ácido/s organofosfónico/s, sal monovalente de ácido/s organofosfónico/s, y mezclas de los mismos, se combina con agua y al menos un compuesto de metal polivalente para formar una mezcla de reacción y (b) dicho componente organofosfónico y dicho compuesto de metal polivalente se hacen reaccionar para formar organofosfato de metal polivalente. El documento US 2005/065269 A1 divulga una mezcla inhibidora de la corrosión que comprende al menos un pigmento inhibidor de la corrosión, sílice amorfa y al menos un compuesto $M_n(X)_m$. La sílice amorfa está típicamente en la forma de un polvo seco. El documento EP 0 412 686 A1 divulga un pigmento inhibidor de la corrosión que comprende partículas de dióxido de titanio que tienen un recubrimiento exterior de sílice hidratada, alúmina hidratada o una mezcla de sílice hidratada y alúmina hidratada, y que tienen cationes inhibidores de la corrosión químicamente unidos a dicho recubrimiento mediante intercambio iónico, liberándose los dichos cationes inhibidores del recubrimiento mediante intercambio iónico adicional. El documento DE 102 38 463 A1 divulga una dispersión acuosa que contiene sílice que tiene un contenido de sílice del 10 al 60 % en peso y contiene un compuesto que proporciona cationes. El documento WO 00/20221 A1 divulga un medio de registro que comprende un sustrato que tiene un recubrimiento brillante sobre el mismo, en el que dicho recubrimiento brillante comprende partículas de sílice catiónicas que tienen un diámetro medio inferior a 1 μm , partículas que se han puesto en contacto con al menos un compuesto de aluminio.

Debe indicarse que muchos agentes tensioactivos, humectantes y de dispersión y otros derivados pueden presentar una determinada compatibilidad o incluso solubilidad en agua y, como tal, pueden disminuir las propiedades de rendimiento de los recubrimientos y las capas formadoras de películas destinadas a proporcionar propiedades promotoras de la adhesión y anticorrosivas. Por lo tanto, el tipo y la cantidad de tales sustancias pueden requerir una selección cuidadosa.

En resumen, por la comodidad de uso, por la adecuación en películas delgadas y por ganancias de rendimiento, existe, por lo tanto, el interés y la necesidad en la industria de dispersiones de partículas anticorrosivas de diámetro pequeño que puedan utilizarse en una diversidad de películas, cebadores y recubrimientos de tratamiento. Idealmente, estas dispersiones estarían libres de compuestos de plomo, cromo y algunos otros metales pesados, tales como zinc. Por lo tanto, el presente trabajo se refiere a la cuestión de producir dispersiones de partículas pequeñas estables de compuestos inhibidores adecuados para su uso en películas protectoras acuosas y no acuosas, tratamientos superficiales, cebadores, recubrimientos, adhesivos y sellantes que están destinados a proporcionar propiedades inhibidoras de la corrosión y de adhesión a superficies y estructuras metálicas.

10 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una dispersión de partículas de sílice modificadas superficialmente que comprende (a) un fluido, en la que dicho fluido comprende un agente formador de complejos que comprende materiales básicos o ácidos, y (b) las partículas de sílice modificadas superficialmente que comprenden iones metálicos polivalentes y que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 μm (micrómetros) o inferior.

Las composiciones de recubrimiento que incluyen estas dispersiones también forman parte de la presente invención.

Aún otra realización adicional de la presente invención comprende un método para preparar una dispersión de partículas de sílice modificadas superficialmente que incluye (a) mezclar dichas partículas de sílice modificadas superficialmente con un fluido que comprende un agente formador de complejos que comprende materiales básicos o ácidos; y (b) moler dichas partículas de sílice, en el que dichas partículas de sílice están modificadas superficialmente mediante iones metálicos polivalentes y tienen un diámetro de partícula promedio de 10 μm (micrómetros) o inferior.

25 Descripción detallada

La presente invención se refiere a inhibidores de la corrosión adecuados para su uso en películas protectoras, tratamientos superficiales, cebadores, recubrimientos, adhesivos y sellantes que están destinados a proporcionar propiedades inhibidoras de la corrosión y de adhesión a superficies y estructuras metálicas. Tal como se describe en el presente documento, todos estos campos de aplicación están abarcados por el término único "recubrimiento".

Según la presente invención, un inhibidor de la corrosión comprende partículas de una sílice que tiene iones inhibidores de la corrosión químicamente unidos a las partículas.

Debe indicarse que, tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el" o "la" incluyen las referencias en plural, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario. Por tanto, por ejemplo, la referencia al término "un óxido" incluye una pluralidad de tales óxidos y la referencia al término "óxido" incluye la referencia a uno o más óxidos y equivalentes de los mismos conocidos por aquellos expertos en la materia, y así sucesivamente.

Los compuestos inhibidores basados en sílices pueden prepararse, por ejemplo, mediante un proceso de precipitación o gelificación del óxido en presencia de los cationes y aniones requeridos en condiciones adecuadas. Los compuestos inhibidores basados en sílices pueden prepararse, como alternativa, mediante un proceso de intercambio iónico, en el que los grupos hidroxilo y protones superficiales del óxido preformado se reemplazan mediante el contacto del óxido con una solución que contiene los cationes y aniones inhibidores requeridos, de nuevo en condiciones adecuadas. En cada caso, las sílices implicadas a menudo están caracterizadas por tener determinadas porosidades y áreas superficiales con iones inhibidores de la corrosión fijados a la superficie interna y externa de las partículas, produciendo partículas de sílice modificadas superficialmente, aunque también se pueden encontrar iones a través del volumen de las partículas, dependiendo del método de preparación.

Según la presente invención, un inhibidor de la corrosión también puede comprender combinaciones de cationes y aniones inhibidores en la forma de sales de metales poco solubles del anión. Los compuestos inhibidores en la forma de sales poco solubles en agua pueden prepararse, por ejemplo, mediante un proceso de crecimiento y precipitación de partículas a partir de suspensiones o soluciones en presencia de los cationes y aniones requeridos en condiciones adecuadas.

Las combinaciones de compuestos inhibidores basados en sales poco solubles y aquellos basados en sílices pueden prepararse mediante la mezcla de las sustancias preformadas, mezcla de sílices preformadas o, como alternativa, sílices preformadas que portan cationes y aniones inhibidores con los cationes y aniones inhibidores adecuados, según sea necesario, de tal manera que se produzca el crecimiento y la precipitación de partículas de sales poco solubles en presencia de la sílice, en las que, en los tres casos, la sílice existiría en presencia de cationes polivalentes.

También se pueden preparar combinaciones en las que las sales inhibidoras poco solubles se combinen con precursores de sílices, al igual que silicato de sodio, silicatos de alquilo, tales como ortosilicato de tetraetilo, y así

5 sucesivamente en el caso de sílice, de tal manera que se produzca la precipitación o la gelificación, o simplemente la formación, del sílice, asociados de manera íntima con los cationes y aniones inhibidores. De manera similar, las mezclas de cationes y aniones inhibidores y precursores de sílices pueden prepararse de tal manera que se produzcan el crecimiento, la precipitación y/o la gelificación de partículas de óxidos y compuestos poco solubles de manera simultánea, asociados de manera íntima entre sí.

De manera clara, existen varias maneras de preparar combinaciones inhibidoras según la composición de la solución o suspensión a partir de la que deben prepararse los compuestos inhibidores y la vía de procesamiento, permitiendo que el compuesto inhibidor resultante presente una gran diversidad de propiedades.

10 Los cationes preferidos son aquellos de calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), zinc (Zn^{2+}), manganeso (Mn^{2+}) y los cationes de los elementos de tierras raras, tales como cationes de cerio ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), pero otros cationes adecuados pueden ser cobalto (Co^{2+}), plomo (Pb^{2+}), estroncio (Sr^{2+}), bario (Ba^{2+}) y aluminio (Al^{3+}). Los aniones preferidos son aquellos derivados de silicato, borato, molibdato, hidrogenofosfato, fosfato, fosfito, nitroftalatos, fosfonato y fosfonocarboxilatos, así como azoles y sus derivados, tales como 1,2,3-benzotriazol, tolitriazol, benzotiazol, 2-mercaptobenzotiazol, bencimidazol, 2-mercaptobencimidazol y 2-mercaptobenzoxazol, pero otros aniones adecuados pueden ser permanganato, manganato, vanadato y wolframato. Con respecto a los componentes mencionados anteriormente que proporcionan aniones, debe entenderse que la forma de ácido libre o cualquier otra forma parcialmente neutralizada o completamente neutralizada, es decir, las especies de conjugados, pueden emplearse en cualquier caso particular, según sea necesario.

25 A modo de ejemplo, puede considerarse el proceso de intercambio iónico con sílices. Las partículas de sílices pueden prepararse de tal manera que una proporción de los grupos hidroxilo estén presentes sobre la superficie de las partículas. Las partículas pueden diferir en porosidad desde no porosas hasta altamente porosas, y pueden estar en cualquier forma desde esférica hasta cualquier forma no esférica, y pueden estar en la forma de un gel, un precipitado, una sol. (coloidal), pirógeno u otra forma común reconocida fácilmente en la técnica. Tales partículas de óxido pueden prepararse según los procesos expuestos en o a los que se hacen referencia en las patentes estadounidenses n.º 5.336.794, 5.231.201, 4.939.115, 4.734.226 y 4.629.588, así como los documentos DE 1.000.793, GB 1.263.945, DE 1.767.332, US 5.123.964, US 5.827.363, US 5.968.470, US 2004/0249049 y 2005/0228106. Los detalles relativos a los métodos para preparar estas partículas también se pueden encontrar en libros de texto, tales como "The Chemistry of Silica" de R. K. Iler, John Wiley & Sons, 1979 y "Sol-Gel Science" de C.J. Brinker y G.W. Scherer, Academic Press, 1990. Estos tipos de partículas también están disponibles en el mercado, tal como, por ejemplo, a través de W. R. Grace & Co.-Conn., con los nombres comerciales SYLOID®, PERKASIL® o LUDOX®.

35 Los protones de los grupos hidroxilo pueden reemplazarse mediante el contacto del óxido con una solución que contiene los cationes requeridos. Para llevar a cabo el intercambio, el óxido se puede agitar en agua a temperatura ambiente y el pH puede controlarse mediante un medidor. A continuación, la sustancia que va a someterse a intercambio (por ejemplo, hidróxido de calcio o carbonato de zinc básico) se añade lentamente, sin dejar que el pH se eleve demasiado (por ejemplo, por encima de 10,5 para sílice). El pH necesita ser lo suficientemente alto como para retirar protones, pero no tan alto como para disolver la sílice. La captación puede ir seguida de la observación del descenso del pH durante un período de tiempo después de la adición de la base. Cuando el pH ya no desciende, se completa el intercambio y las partículas de óxido se pueden moler, si es necesario, lavar y secar al vacío. La captación de cationes en el óxido puede medirse mediante espectroscopía de XRF. Los procesos para preparar tales óxidos sometidos a intercambio se pueden encontrar en o hacerse referencia en las patentes estadounidenses n.º 4.687.595, 4.643.769, 4.419.137 y 5.041.241. Típicamente, las partículas del inhibidor de sílice tendrán áreas superficiales BET que varían de $5\text{ m}^2/\text{g}$ hasta $750\text{ m}^2/\text{g}$ con porosidades promedias que varían de 0,1 ml/g a 3ml/g.

50 Tal como se ha indicado anteriormente, se pueden preparar compuestos similares basados en sílices, por ejemplo, mediante un proceso de precipitación o gelificación del óxido en presencia de los cationes y aniones requeridos en condiciones adecuadas, y los procesos para preparar tales compuestos pueden encontrarse, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 4.849.297 y la patente británica n.º 918.802. De manera similar, los ejemplos de compuestos inhibidores basados en sales poco solubles y los procesos para preparar los mismos pueden encontrarse, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.º 4.247.526, 4.139.599, 4.294.621, 4.294.808, 4.337.092, 5.024.825, 5.108.728, 5.126.074, 5.665.149 y 6.083.308, La solicitud de patente estadounidense n.º 2007/0012220, así como las patentes británicas n.º 825.976, 914.707, 915.512, 1.089.245, las patentes alemanas n.º 2.849.712, 2.840.820 y 1.567.609 y la patente europea n.º 522.678.

60 En muchos casos, las películas y los recubrimientos empleados en la anticorrosión tienen una permeabilidad limitada al agua y se cree que el mecanismo de inhibición de la corrosión implica una disolución gradual de los compuestos en agua con liberación de iones como inhibidores activos. Para que tales sistemas sean eficaces durante un largo período, la solubilidad del compuesto es muy importante. Si el compuesto es demasiado soluble, puede producirse formación de ampollas y el compuesto se agotará rápidamente; si es insuficientemente soluble, el compuesto será ineficaz. Si el compuesto inhibidor es puramente una sal poco soluble, o se basa en un óxido inorgánico o es una combinación de los dos, la solubilidad del agua típica de tales compuestos adecuados para su uso en películas y recubrimientos da como resultado concentraciones de iones inhibidores en medios acuosos de aproximadamente 10^{-4}

$5M$ a $10^{-2}M$.

En el caso de los compuestos inhibidores basados en sílices, la sílice puede tener por sí misma una determinada solubilidad con respecto a la provisión de sustancias inhibidoras, según la naturaleza del entorno en el que se usan las partículas inhibidoras de la corrosión, por ejemplo, en el caso de sílice, el ácido silícico tiene una solubilidad de $10^{-3}M$ con la concentración de silicato siendo dependiente del pH y teniendo un valor de $10^{-2}M$, por ejemplo, a un pH de 10,5.

A veces se cree que los inhibidores basados en sílices pueden actuar para liberar cationes y aniones inhibidores en la solución mediante intercambio iónico con iones agresivos que existen en el entorno en el que se usan las partículas inhibidoras. Sería entonces la permeabilidad de la película o recubrimiento a los iones de intercambio lo que influiría en la velocidad de liberación de los iones inhibidores de la corrosión, además de o en lugar del mecanismo que supone la solubilización de iones inhibidores en el entorno acuoso permeante. En ese caso, los iones inhibidores de la corrosión se liberarían preferentemente de la sílice en aquellas áreas en las que las propiedades de barrera deseadas del recubrimiento eran las más débiles, conduciendo de este modo a propiedades de rendimiento mejoradas.

Por razones relacionadas con la capacidad de incorporar inhibidores de la corrosión a una amplia diversidad de sistemas de película y recubrimiento, así como su adecuación con respecto a la resistencia a la corrosión, además de los criterios de solubilidad, el pH de una suspensión acuosa de compuestos inhibidores típicamente estará en la mayoría de los casos dentro del rango de 4 a 10,5, aunque los valores inferiores o superiores pueden ser adecuados, dependiendo de la química real del recubrimiento o película en cuestión y de la naturaleza del sustrato metálico.

A modo de ejemplo, en el caso del intercambio catiónico simple con sílices, y dependiendo de la proporción de los grupos hidroxilo sobre la sílice, se ha encontrado que pueden combinarse hasta 2,5 milimoles/g de catión con el óxido, al tiempo que se satisfacen los criterios de solubilidad y pH. Dado que, tal como se ha indicado anteriormente, la técnica de intercambio iónico es relativamente simple, la selección de las sílices preferidas y los tratamientos para dar la máxima captación de cationes inhibidores de la corrosión pueden determinarse mediante experimentos comparativos simples. Un límite inferior coherente con los requisitos de solubilidad y pH sería 0,05 milimoles/g.

Las partículas inhibidoras de la corrosión pueden actuar como carga para el recubrimiento y pueden incluirse en cantidades relativamente grandes de hasta el 40 % en peso, basado en la composición que va a aplicarse y hasta el 80 % en peso basado en el peso de la película seca.

De nuevo, haciendo referencia al caso del intercambio catiónico simple con sílices, y teniendo en cuenta la cantidad de cationes que se pueden combinar con el óxido, tal como se ha discutido anteriormente, se observará que los recubrimientos en ese caso pueden contener hasta 2 milimoles/g de cationes inhibidores de la corrosión basados en el peso de la película seca.

El control sobre los valores reales de solubilidad y pH se obtiene según la amplia gama de composiciones que se encuentra dentro del alcance de la química inhibidora de la corrosión revisada anteriormente y la diversidad de formas mediante las que pueden prepararse los inhibidores de la corrosión y combinaciones de los inhibidores de la corrosión, tal como se ha descrito anteriormente, en las que se combina la naturaleza de los iones, las estructuras de los poros en las que están implicadas las sílices y la naturaleza de la sílice son consideraciones importantes.

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que el intento de moler partículas de sílice en presencia de iones metálicos polivalentes hasta menos de unos pocos μm (micrómetros), o la mezcla de pequeñas partículas de sílice en presencia de iones de metal polivalente, da como resultado dispersiones que pueden ser inadecuadas para su uso en determinadas composiciones de recubrimiento.

Los cationes polivalentes pueden surgir de la asociación preexistente de cationes inhibidores con la sílice, tal como en el caso de óxidos intercambiados con iones, o aquellos producidos mediante precipitación o coagulación, o mediante la adición de cationes polivalentes durante la molienda en forma de compuestos solubles o poco solubles, o estos pueden estar presentes según cualquiera de la diversidad de formas por las que se pueden preparar combinaciones de compuestos inhibidores, tal como se ha discutido anteriormente.

Los iones metálicos polivalentes pueden causar una agregación significativa de las partículas de sílice pequeñas o pueden causar inestabilidad con respecto a la agregación, aglomeración, altas viscosidades o sedimentación, cuando se intenta producir tales partículas inorgánicas pequeñas mediante molienda.

La presente invención disminuye este problema con el uso de agentes básicos o ácidos adecuados para producir dispersiones estables de partículas pequeñas mediante el control del pH y/o mediante la formación de complejos de los cationes, evitando o minimizando de este modo la acumulación excesiva de viscosidad, la reaglomeración de partículas y la sedimentación dura de las partículas dispersas que de otra manera pueden producirse durante o después de la molienda.

En consecuencia, una realización de la presente invención incluye una dispersión de partículas de sílice modificadas superficialmente que tiene fluido o líquido, estando las partículas de sílice modificadas superficialmente mediante iones metálicos polivalentes y teniendo un diámetro de partícula promedio de diez μm (micrómetros) o inferior.

- 5 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "partícula de sílice modificada superficialmente" se refiere a partículas de sílice en presencia de cationes polivalentes, en las que los cationes polivalentes pueden surgir de procesos, tales como los que están implicados en la preparación de inhibidores de la corrosión basados en sílices, de la presencia de compuestos solubles y poco solubles, tales como aquellos implicados en la preparación de inhibidores de la corrosión basados en sales poco solubles y/o de otros tipos de combinaciones de especies y compuestos inhibidores de la corrosión, tal como se ha detallado previamente, en condiciones tales que se puede esperar la captación de los cationes por la sílice.

- 10 El diámetro de partícula promedio puede ser inferior a 10 μm (micrómetros), 9 μm (micrómetros), 8 μm (micrómetros), 7 μm (micrómetros), 6 μm (micrómetros), 5 μm (micrómetros), 4 μm (micrómetros), 3 μm (micrómetros), 2 μm (micrómetros) o inferior a 1 μm (micrómetro). En una realización más típica, el diámetro de partícula promedio es inferior a 1 μm (micrómetro).

- 15 Los iones metálicos polivalentes pueden incluir calcio, zinc, cobalto, plomo, estroncio, bario, magnesio, manganeso y cationes de los elementos de tierras raras, tales como cerio o mezclas de los mismos. En una realización más típica, los iones metálicos polivalentes incluyen aquellos de calcio, magnesio, manganeso, zinc y elementos de tierras raras, tales como cerio.

- 20 Las partículas pueden ser inhibidores de la corrosión basados en sílices molidas por separado o en combinación con otros óxidos inorgánicos. Otros ejemplos incluyen sílices e inhibidores de la corrosión basados en sílices molidas en combinación con sales de metal parcialmente solubles o poco solubles, tal como se ha descrito anteriormente, tales como aquellos basados en fosfatos, fosfatos, hidrogenofosfatos, fosfonatos, fosfonocarboxilatos, boratos, molibdatos, nitroftalatos, derivados de azol, permanganato, manganato, vanadato y wolframato y cualquier combinación adecuada de los mismos. También se incluyen mezclas de diferentes tipos de partículas como combinaciones de compuestos inhibidores basados en sales poco solubles y aquellos basados en sílices que pueden prepararse de manera simultánea de diversas maneras según la composición de la solución o suspensión a partir de la que deben prepararse los compuestos inhibidores y la ruta de procesamiento, tal como se ha descrito anteriormente.

- 25 La presente invención se refiere a una dispersión de partículas inorgánicas modificadas superficialmente que incluye (a) un fluido que comprende un agente estabilizante o formador de complejos y (b) las partículas inorgánicas modificadas superficialmente que comprenden iones metálicos polivalentes. La presente invención también se refiere a composiciones de recubrimiento que incluyen la dispersión mencionada anteriormente.

- 30 En algunos casos, la sustancia añadida usada para la estabilización de la dispersión y/o la formación de complejos de los cationes polivalentes puede ser un componente soluble o parcialmente soluble del compuesto, de la partícula o mezclas de partículas que inhiben la corrosión. Las sustancias añadidas pueden ser compuestos discretos o pueden ser de naturaleza oligomérica o polimérica.

- 35 Los agentes estabilizantes o formadores de complejos pueden incluir diversas sustancias ácidas de fósforo o libres de fósforo, así como sustancias básicas, tales como aminas o alcanolaminas. Es evidente que las especies reales presentes y el estado de ionización dependerán del pH y/o del estado de acidez o basicidad en el punto de uso. Los ejemplos de sustancias ácidas que contienen fósforo incluyen ácido de fósforo, ácido fosfórico, ácidos tri- y polifosfóricos, ácidos organofosfónicos que contienen un grupo ácido fosfónico por molécula, tal como ácido 2-hidroxifosfonoacético, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, oligómeros fosfonatados y polímeros de ácidos maleico y acrílico, así como co-oligómeros y copolímeros de los mismos. Otros ejemplos incluyen ácidos organofosfónicos que contienen dos o más grupos ácido fosfónico por molécula, al igual que ácidos difosfónicos, tales como ácidos alquilmetano-1-hidroxi-1,1-difosfónicos, en los que el grupo alquilo puede estar sustituido o no sustituido y contener de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido metil-1-hidroxi-1,1-difosfónico o ácido propil-1-hidroxi-1,1-difosfónico. También son adecuados los compuestos de amino que contienen dos o más grupos ácido N-alquilen fosfónico por molécula, tales como ácidos alquilamino-di(alquilen fosfónicos), en los que el grupo alquilo puede estar sustituido o no sustituido y tener de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo o 2-hidroxietilo y el grupo alquilen puede tener de 1 a 5 átomos de carbono, así como ácidos amino-tri(alquilen fosfónicos), tales como ácido nitrilo-tris-(metilen fosfónico) y ácido nitrilo-tris-(propilen fosfónico). Otros derivados de amino adecuados a partir de estos compuestos de amino son los ácidos diamino-tetra-(alquilen fosfónicos), tales como ácido etilen diamino-tetra-(metilen fosfónico), ácidos dialquilen triamino-penta-(alquilen fosfónicos), tales como ácido dietilen triamino-penta-(metilen fosfónico) y así sucesivamente.

- 40 Las sustancias ácidas libres de fósforo incluyen hidroxiacidos que pueden ser ácidos monocarboxílicos con uno o más grupos hidroxilo, tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-propiónico, ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-butírico, ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-valérico, ácido 2,2,2-tris-(hidroximetil)-acético y ácido 3,5-dihidroxibenzoico, ácidos dicarboxílicos con uno o más grupos hidroxilo, tales como ácido

- tartárico y ácidos tricarbónicos con uno o más grupos hidroxilo, tales como ácido cítrico. Las sustancias ácidas libres de fósforo también incluyen polímeros de ácido metacrílico, ácido acrílico y anhídrido maleico o ácido maleico, así como copolímeros de los mismos, tales como copolímeros de acrilato-ácido acrílico, copolímeros de olefina-anhídrido maleico, al igual que copolímeros de isobutileno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-ácido maleico y copolímeros de alquil éter de vinilo-ácido maleico, al igual que poli(vinil metil éter)-ácido co-maleico. Las sustancias ácidas libres de fósforo incluyen adicionalmente azoles y sus derivados que contienen dos o más heteroátomos, tales como 1,2,3-benzotriazol, tolitriazol, benzotriazol, 2-mercaptobenzotriazol, bencimidazol, 2-mercaptobenzimidazol, benzoxazol, 2-mercaptobenzoxazol y ácido (2-benzotiazolito)succínico.
- 10 Las sustancias básicas incluyen alcanolaminas, que pueden ser una monoalcanolamina, una dialcanolamina, una trialcanolamina, siendo estas principalmente las etanolaminas y sus derivados N-alquilados, 1-amino-2-propanoles y sus derivados N-alquilados, 2-amino-1-propanoles y sus derivados N-alquilados y 3-amino-1-propanoles y sus derivados N-alquilados o una mezcla de los mismos. Los ejemplos de monoalcanolaminas adecuadas incluyen 2-aminoetanol(etanolamina), 2-(metilamino)-etanol, 2-(etilamino)-etanol, 2-(butilamino)-etanol, 1-metil etanolamina (isopropanolamina), 1-etil etanolamina, 1-(m)etil isopropanolamina, n-butiletanolamina, ciclohexanolamina, ciclohexil isopropanolamina, n-butilisopropanolamina, 1-(2-hidroxiopropil)-piperazina, 4-(2-hidroxi)etil-morfolina y 2-amino-1-propanol. Los ejemplos de dialcanolaminas adecuadas son dietanolamina (2,2'-iminodietanol), 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-1,3-propanodiol, diisobutanolamina (bis-2-hidroxi-1-butilamina), diciclohexanolamina y diisopropanolamina (bis-2-hidroxi-1-propilamina). Un ejemplo de una trialcanolamina adecuada es tris(hidroximetil)aminometano. También pueden usarse aminas alifáticas cíclicas, tales como morfolina; piperazina y sus derivados de N-alquilo, así como aminas grasas. Las mezclas de cualquiera de las sustancias anteriores que contienen fósforo, libres de fósforo o amina son también adecuadas. También se incluyen los derivados de azol con funcionalidad amina, tales como 3-amino-1,2,4-triazol.
- 25 Los agentes estabilizantes o formadores de complejos incluyen ácido de fósforo, ácido fosfórico, ácidos tri- y polifosfóricos y ácidos organofosfónicos que contienen uno o más grupos ácido fosfónico por molécula, tales como ácido 2-hidroxi-fosfonoacético, junto con ácidos monocarbónicos y ácidos dicarbónicos con uno o más grupos hidroxilo por molécula, tales como ácido glicólico. Los agentes estabilizantes o formadores de complejos incluyen derivados de azol, tales como 1,2,3-benzotriazol, 2-mercaptobenzotriazol y ácido (2-benzotiazolito)succínico.
- 30 Otra realización de la presente invención se refiere a un método para preparar una dispersión de partículas inorgánicas modificadas superficialmente que incluye mezclar las partículas de sílice modificadas superficialmente y un fluido y moler las partículas de sílice hasta formar partículas que tengan un diámetro promedio de diez μm (micrómetros) o inferior, en la que las partículas de sílice están modificadas superficialmente con iones metálicos polivalentes.
- 35 En esta realización, las dispersiones de partículas pequeñas en las que las dispersiones contienen partículas de sílice se obtienen en presencia de cationes polivalentes mediante técnicas de molienda en húmedo, con la adición de las sustancias ácidas, básicas o formadoras de complejos adecuadas descritas anteriormente antes de la molienda, por lo que el pH se ajusta y/o se forman complejos de los cationes. Los cationes están presentes de manera intencionada o están presentes como resultado de las técnicas de preparación anteriores. En algunos casos, la sustancia añadida puede ser un componente soluble o parcialmente soluble de la composición inhibidora de la corrosión que debe molerse y las adiciones adicionales puede que no sean entonces necesarias. Las dispersiones estables se obtienen de este modo, evitando o minimizando la acumulación excesiva de viscosidad, la reaglomeración de las partículas y la sedimentación dura que de otra manera pueden producirse durante o después de la molienda en húmedo.
- 40 Los tamaños de partícula promedios producidos son de 10 μm (micrómetros) o inferiores y todas o la mayoría de las partículas en la dispersión pueden ser inferiores a 1 μm (micrómetro). Las partículas pueden ser no porosas, sustancialmente no porosas o porosas según la naturaleza de la sílice usada en el proceso o preparada durante el proceso global de la preparación del inhibidor. A la vista de la discusión anterior, las porosidades, por lo tanto, pueden variar hasta 3 ml/g. La molienda puede llevarse a cabo comúnmente en una fase acuosa, pero también puede llevarse a cabo en una fase no acuosa. Para las realizaciones no acuosas, los disolventes adecuados pueden ser cualquiera de los disolventes conocidos comúnmente usados en aplicaciones de recubrimientos, tales como alcoholes, ésteres, cetonas, éteres de glicol, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, así como disolventes apróticos, tales como N-metil pirrolidona, N-etil pirrolidona, sulfóxido de dimetilo, N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida. Para el caso en el que las partículas ya existen como partículas adecuadamente pequeñas, pero en una fase acuosa como consecuencia de la formación y crecimiento de partículas en esa fase, una situación abarcada por las realizaciones descritas anteriormente, o como resultado de la molienda de partículas más grandes, en la fase acuosa, las sílices pueden transferirse a cualquiera de las clases de disolvente mencionadas anteriormente mediante las técnicas conocidas de la técnica anterior. Los ejemplos son aquellos discutidos en el Journal of Colloidal & Interface Science 197, 360-369, 1998 A. Kasseh & E. Keh, "Transfers of Colloidal Silica from water into organic solvents of intermediate polarities" y el Journal of Colloidal & Interface Science 208, 162-166, 1998 A. Kasseh & E. Keh, "Surfactant mediated transfer of Colloidal Silica from water into an immiscible weakly polar solvent" o mencionados en las patentes estadounidenses n.º 2.657.149, 2.692.863, 2.974.105, 5.651.921, 6.025.455, 6.051.672, 6.376.559 y la patente británica n.º 988.330. La introducción de los cationes polivalentes, los
- 50
- 55
- 60
- 65

componentes estabilizantes y formadores de complejos y/o la combinación con sales poco solubles puede producirse antes de la transferencia del disolvente o después de la transferencia del disolvente.

5 Las partículas inhibidoras de la corrosión pueden incluirse en capas y recubrimientos promotores de la adhesión y protectores, tales como pretratamientos superficiales, películas superficiales, cebadores anticorrosivos, adhesivos y sellantes y la presente invención incluye recubrimientos protectores y capas y recubrimientos promotores de la adhesión que contienen partículas inhibidoras de la corrosión, tal como se ha descrito anteriormente. Los recubrimientos protectores y las capas y recubrimientos promotores de la adhesión pueden basarse en cualquiera de los tipos conocidos de productos químicos orgánicos e inorgánicos usados en la anticorrosión, por ejemplo, resinas de epoxi, resinas de poliésteres, resinas fenólicas, resinas de amino, tales como resinas de melamina-formaldehído, urea-formaldehído o benzoguanamina, resinas de vinilo, resinas alquídicas, cauchos clorados o cauchos ciclizados, productos químicos acrílicos y estireno-acrílicos, resinas de estireno-butadieno, ésteres de epoxi, recubrimientos basados en silicato, tal como silicatos ricos en zinc, recubrimientos de sol-gel basados en silicatos de alquilo y/o sílices coloidales, películas, tratamientos y recubrimientos derivados de silanos organofuncionales, así como soluciones de pretratamiento de metales ácidos o alcalinos y soluciones de pretratamiento con cebadores.

Ejemplos

20 Los siguientes Ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención reivindicada. Debería entenderse, sin embargo, que la invención no está limitada a los detalles específicos expuestos en los Ejemplos.

Ejemplo 1

25 Un molino de perlas de Drais Laboratory de 10 l (disponible a través de Draiswerke, Inc.) se carga con 1,2 kg de perlas de ZrO_2 (0,6-1 mm de diámetro). Una suspensión acuosa de pigmento Shieldex® C303 (disponible a través de W. R. Grace & Co.), que tiene un tamaño de partícula promedio de 3-4 μm , a la que se añade una pequeña cantidad de ácido 2-hidroxifosfonoacético se circula durante 6 horas a una velocidad de rotor de 2.800 rpm (ajuste lento) y a una velocidad de bomba del 40 %. Posteriormente, el 0,2 % en peso de bactericida Acticide® LA 1206 (disponible a través de Thor Chemicals) se mezcla en la misma. La suspensión de pigmento Shieldex® C303 y agua se agita durante 1 hora a temperatura ambiente antes de la adición en la mezcla de la solución de ácido 2-hidroxifosfonoacético. Esto hace que el pH descienda de 8,42 a 8,04. La composición de la suspensión en % en peso es el 15,21 % de pigmento Shieldex® C303; el 72,93 % de agua; el 10,66 % de una solución acuosa al 5 % de ácido 2-hidroxifosfonoacético y el 0,2 % de bactericida Acticide® LA 1206.

35 Después de la molienda, se produce una dispersión de flujo libre de partículas de Ca/SiO_2 , que tiene un tamaño de partícula promedio de 0,3 μm que permanece estable en almacenamiento durante más de 90 días. El 98 % de las partículas son inferiores a 1 μm . El tamaño de partícula se determina con un equipo de dispersión de luz Mastersizer® 2000 disponible a través de Malvern Instruments.

40 Ejemplo 2

(Comparativo)

45 El ejemplo anterior se repite excepto que no se añade ácido 2-hidroxifosfonoacético a la mezcla. Esto condujo a una dispersión bastante viscosa en la que las partículas se reaglomeraron en la molienda, presentando un pico de reaglomeración a un tamaño promedio de 10 μm .

Ejemplo 3

50 (Comparativo)

55 De nuevo, no se añade ácido 2-hidroxifosfonoacético y se adoptan condiciones de molienda diferentes. Un molino de perlas de Drais Laboratory de 2 l (disponible a través de Draiswerke, Inc.), medio cargado con perlas de ZrO_2 (0,6-1 mm de diámetro) se usa a una velocidad de rotor de 2.000 rpm. La molienda se lleva a cabo durante 6 horas. La dispersión resultante tiene una mayor tendencia a reaglomerarse, llegando a ser más viscosa con un pico que se presenta a un tamaño de 10 a 100 μm .

Ejemplo 4

60 Un pigmento anticorrosivo se prepara *in situ* mediante la reacción en conjunto de gel de sílice, que tiene un tamaño de partícula de 3-4 μm (disponible a través de W. R. Grace & Co.-Conn.), $Ca(OH)_2$ y ácido 2-hidroxifosfonoacético. La mezcla resultante se somete después a molienda de perlas durante 30 minutos en un molino Dispermat® de laboratorio (disponible a través de DISPERMAT) usando perlas de vidrio de 1 mm a una velocidad de rotor de 1.800 rpm. Esto da como resultado una dispersión de flujo libre de Ca/SiO_2 [partículas de HPA que tienen un tamaño de partícula promedio de 2 μm . La composición de la suspensión en % en peso es el 5,60 % de gel de sílice; el 81,12 % de agua; el 5,52 % de $Ca(OH)_2$ y el 7,76 % de una solución acuosa al 50 % de ácido 2-hidroxifosfonoacético.

Después de añadir el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a la suspensión de sílice en agua, la mezcla se somete a maduración durante 16 horas a 40 °C antes de añadir la solución de ácido 2-hidroxifosfonoacético a una velocidad tal que el pH no descienda por debajo de 9. La mezcla de reacción se somete a maduración a 90 °C durante 1 hora antes del enfriamiento y la molienda. Las partículas en la dispersión molida no se reaglomeran después de reposar durante más de 90 días, y la dispersión se puede añadir a una diversidad de formulaciones de recubrimiento protector.

Ejemplo 5

Los ensayos anticorrosivos se llevan a cabo en el Ejemplo 1 y se comparan con el pigmento Shieldex® C303 solo, puesto que las dispersiones de los Ejemplos 2 y 3 no son estables. Si no se pueden aplicar recubrimientos hasta un espesor de un μm (micrómetro) más o menos, los ensayos se llevan a cabo en un recubrimiento acrílico de base acuosa aplicado por una barra aplicadora a acero galvanizado Sendzimir® (es decir, paneles de ensayo de Chemetall) para obtener un espesor de película seca de 40 μm con el fin de evaluar si la dispersión ofrece alguna mejora en el rendimiento anticorrosivo en comparación con el pigmento Shieldex® C303 solo. Las formulaciones empleadas se dan más adelante en la Tabla 3, en las que la dispersión se incorpora por agitación simple, mientras que el pigmento Shieldex® C303 se incorpora con la ayuda de perlas de vidrio de la manera norma común.

Después de 7 días de secado a temperatura ambiente, los paneles recubiertos se someten a rayado y se someten a pulverización salina (usando ASTM B 117) durante 240 horas, después de lo cual los paneles se aclaran brevemente, se secan y se evalúan durante los 30 minutos de la retirada de la cabina de pulverización salina. Los resultados se dan en la Tabla 1, en la que las puntuaciones se dan en una escala de 0 a 5, en la que 0 significa que no hay descomposición y 5 significa que hay una descomposición completa.

Tabla 1:

Resultados de pulverización salina para el Ejemplo 1 en comparación con el pigmento Shieldex® C303 en un recubrimiento acrílico de base acuosa sobre acero galvanizado (las puntuaciones son de 0 a 5 con 0 siendo la mejor)				
	Formación de ampollas	Pérdida de adhesión al rayado	Pérdida de adhesión al rayado cruzado	Oxidación
Pigmento Shieldex® C303	0	3	5	2
Ejemplo 1	0	1	2	0

Los resultados en la Tabla 1 muestran que se encuentran mejoras en el rendimiento anticorrosivo para la dispersión de la presente invención en comparación con un producto comercial acoplado con una incorporación más simple.

EJEMPLO 6

Los ensayos anticorrosivos también se llevan a cabo en el Ejemplo 4. En este caso, una dispersión libre de zinc de la presente invención se compara con un pigmento anticorrosivo basado en zinc disponible en el mercado (pigmentos anticorrosivos Heucophos® ZPO disponibles a través de Heubach GmbH) comúnmente usado en recubrimientos acrílicos de base acuosa. También se incluye en el ensayo como referencia, Shieldex® AC5, un pigmento anticorrosivo libre de zinc disponible en el mercado. Los recubrimientos se aplican mediante una barra aplicadora al acero enrollado en frío (Q-Panels S412 disponibles a través de Q-Panel Co.) para obtener un espesor de película seca de 40 μm . Las formulaciones empleadas se dan más adelante en la Tabla 3, en las que, de nuevo, la dispersión se incorpora por agitación simple, pero el pigmento Heucophos® ZPO se incorpora con la ayuda de perlas de vidrio, a las que se ha hecho referencia en el presente documento.

Como en el Ejemplo 5, los paneles recubiertos se someten a rayado y se someten a pulverización salina (usando el ensayo de ASTM B117) durante 240 horas, después de 7 días de secado a temperatura ambiente. Posteriormente, los paneles se aclaran brevemente, se secan y se evalúan durante los 30 minutos de la retirada de la cabina de pulverización salina. Los resultados se dan en la Tabla 2, en la que las puntuaciones se dan en una escala de 0 a 5, en la que 0 significa que no hay descomposición y 5 significa que hay una descomposición completa.

Tabla 2:

Resultados de pulverización salina para el Ejemplo 4 sobre acero enrollado en frío en comparación con un pigmento anticorrosivo basado en zinc convencional y un pigmento libre de zinc convencional en un recubrimiento acrílico de base acuosa (las puntuaciones son de 0 a 5 con 0 siendo la mejor)				
	Formación de ampollas	Pérdida de adhesión al rayado	Pérdida de adhesión al rayado cruzado	Oxidación

Resultados de pulverización salina para el Ejemplo 4 sobre acero enrollado en frío en comparación con un pigmento anticorrosivo basado en zinc convencional y un pigmento libre de zinc convencional en un recubrimiento acrílico de base acuosa (las puntuaciones son de 0 a 5 con 0 siendo la mejor)				
	Formación de ampollas	Pérdida de adhesión al rayado	Pérdida de adhesión al rayado cruzado	Oxidación
Pigmento Heucophos® ZPO	0	1	0	1
Pigmento Shieldex® AC5	3	3	5	4
Ejemplo 4	0	1	0	1

Los resultados de la Tabla 2 demuestran que una dispersión libre de zinc según la presente invención proporciona propiedades de anticorrosión superiores sobre recubrimientos libres de zinc y de metales pesados disponibles en el mercado.

5

Tabla 3:

Formulaciones acrílicas de base acuosa para evaluar el Ejemplo 1 sobre acero galvanizado en comparación con el pigmento anticorrosivo Shieldex® C303 y el Ejemplo 4 sobre acero enrollado en frío en comparación con un pigmento anticorrosivo basado en zinc convencional y un pigmento libre de zinc convencional.					
	1	2	3	4	5
1).Neocryl XK-85	11,20	11,20	9,84	11,20	9,90
2).Agua	5,23	5,23	0,88	5,23	0,88
3).Drew 210-693	0,14	0,14	0,12	0,14	0,12
4).Disperse-Ayd W33	1,43	1,43	1,26	1,43	1,26
5).Acrysol TT935	0,29	0,29	0,25	0,29	0,26
6).Agua	0,30	0,30	0,26	0,30	0,27
7).Ser-AD FA179	0,48	0,48	0,42	0,48	0,42
8).Butil glicol	2,15	2,15	1,89	2,15	1,90
9).Neocryl BT-24	2,74	2,74	2,41	2,64	2,42
10).Aerosil R972	0,57	0,57	0,52	0,57	0,52
11a).Shieldex C303	3,39	-	-	-	-
11b).Shieldex AC5		3,39			
11c).Ejemplo 1 *	-	-	19,87	-	-
11d).Heucophos ZPO	-	-	-	6,72	-
11e).Ejemplo 4 *	-	-	-	-	17,68
12).TiO ₂ Kronos 2190	4,31	4,31	3,79	4,15	3,81
13).Talco 20MOOS	10,18	10,18	8,94	9,81	10,69
14).Hostatint Black GR-30	0,81	0,81	0,71	0,78	0,72
15).Neocryl XK-85	44,66	44,66	39,24	42,64	39,48

ES 2 648 063 T3

Formulaciones acrílicas de base acuosa para evaluar el Ejemplo 1 sobre acero galvanizado en comparación con el pigmento anticorrosivo Shieldex® C303 y el Ejemplo 4 sobre acero enrollado en frío en comparación con un pigmento anticorrosivo basado en zinc convencional y un pigmento libre de zinc convencional.					
	1	2	3	4	5
16).Texanol	1,11	1,11	0,98	1,08	0,98
17).Nacore 1652	1,91	1,91	1,68	1,91	1,69
18).Resydrol AX 237W	5,06	5,06	4,45	4,88	4,47
19).Butil glicol	2,42	2,42	2,13	2,25	2,14
20).Octa Soligen Co-10 %	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05
21).Amoniaco 25 %	0,36	0,36	0,32	0,34	0,32
22).Agua	1,20	1,20	-	0,96	-
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Las dispersiones tenían una concentración del 15 % en peso.

Ejemplo 7

5

Se añaden hidróxido de calcio (3,1 g) y 1,2,3-benzotriazol (BTA) (26,9 g) en una relación molar de 1:5 en agitación al agua (70 g) para lograr una solución que tiene un contenido de sólidos del 30 % en peso. A los 100 g de sílice LUDOX® AM (una sílice coloidal modificada con aluminato obtenible a través de W. R. Grace & Co.-Conn., que tiene un contenido de sólidos del 34 % en peso), se añaden 20 g de la solución que contiene BTA lentamente en agitación para producir una dispersión de partículas finas que tiene un contenido de calcio de 0,25 mmoles/g de sílice y un contenido de BTA de 0,15 g/g de sílice, expresado, como alternativa, como el 6,3 % en peso de BTA basado en el contenido de agua total de la dispersión. El pH de la dispersión es 8,5. La adición de hidróxido de calcio sin BTA condujo a una gelificación inmediata.

10

Ejemplo 8

Las propiedades anticorrosivas del Ejemplo 7 se determinan tal como sigue. A los 100 g de la dispersión del Ejemplo 7, se añaden 0,39 g de cloruro de sodio en agitación de tal manera que, después de la disolución, la concentración de cloruro de sodio basada en el contenido de agua total de la dispersión es 0,1 M. La aleación de aluminio 2024-T3 se usó como electrodo de ensayo en una configuración de tres electrodos que emplea un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado y un contraelectrodo de platino en la que se usa la dispersión que contiene cloruro de sodio como electrolito. Cuatro horas después de que el electrodo de prueba se pusiera en contacto con el electrolito, se genera una curva de corriente-tensión mediante barrido de 250 mV a cada lado del potencial de reposo en condiciones potenciodinámicas usando el equipo de ensayo de corrosión electroquímica Gill8AC (disponible a través de ACM Instruments). La pendiente de la curva de 10 mV a cada lado del potencial de reposo se usa como una medida de inhibición de la corrosión en la que la pendiente tiene unidades de resistencia. Se emplean tres comparaciones. La primera implicada que añade 0,39 g de NaCl en agitación a 100 g de sílice LUDOX® AM para producir una dispersión de 0,1 M en NaCl sin calcio o BTA. La segunda implicada que prepara una solución de hidróxido de calcio (0,767 g) y BTA (6,684 g) en una relación molar de 1:5 en NaCl (100 g) 0,1 M de tal manera que la concentración resultante de BTA es del 6,3 % en peso de BTA basado en el contenido de agua total de la solución. La tercera es simplemente una solución de cloruro de sodio 0,1 M. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

20

25

30

Tabla 4

Pendiente de la curva corriente-tensión de 10 mV a ambos lados del potencial de reposo sobre aleación de aluminio 2024-T3 después de 4 horas de contacto con los electrolitos inhibidos, 0,1 M en cloruro de sodio.		
Inhibidor	Pendiente (ohms.cm ²)	Aspecto de la curva de corriente-tensión
Ejemplo 7	~ 10 ⁶	Uniforme
Sílice LUDOX® AM	~ 10 ⁷	Irregular
Ca/BTA	~ 10 ³	Uniforme

Pendiente de la curva corriente-tensión de 10 mV a ambos lados del potencial de reposo sobre aleación de aluminio 2024-T3 después de 4 horas de contacto con los electrolitos inhibidos, 0,1 M en cloruro de sodio.		
Inhibidor	Pendiente (ohms.cm ²)	Aspecto de la curva de corriente-tensión
BLANCO	Inmedible	Inestable

5 Tal como se puede observar, tanto el Ejemplo 7 como la sílice LUDOX® AM proporcionan una prueba de la inhibición de la corrosión sobre 2034-T3 en comparación con el BTA solo o el blanco, pero solo el Ejemplo 7 proporciona una inhibición estable demostrada por una pendiente alta y una curva uniforme, en la que una curva irregular es indicativa de rotura o descomposición superficial.

10 Aunque la invención se ha descrito con un número limitado de realizaciones, estas realizaciones específicas no pretenden limitar el alcance de la invención tal como se ha reivindicado y descrito de otra manera en el presente documento. Puede resultar evidente para aquellos expertos habituales en la materia, tras la revisión de la descripción y las realizaciones de ejemplo, que son posibles modificaciones y variaciones adicionales. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como el resto de la memoria descriptiva, son en peso, a menos que se especifique lo contrario. Adicionalmente, cualquier intervalo de números mencionado en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, tal como el que representa un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, pretende incorporar de manera literal en el presente documento de
15 manera expresa a modo de referencia o de otra manera, cualquier número que se encuentre dentro de tal intervalo, incluyendo cualquier subconjunto de números dentro de cualquier intervalo así mencionado. Por ejemplo, siempre que se divulga un intervalo numérico con un límite inferior, R_L , y un límite superior, R_U , se divulga específicamente cualquier número R que se encuentra dentro del intervalo. En particular, se divulgan específicamente los siguientes números R dentro del intervalo: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, en los que k es una variable que varía del 1 % al 100 % con un
20 1 % de incremento, por ejemplo, k es 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % ... 50 %, 51 %, 52 % ... 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 % o 100 %. Además, cualquier intervalo numérico representado por cualquiera de los dos valores de R , tal como se ha calculado anteriormente, también se divulga específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de partículas de sílice modificadas superficialmente que comprende:
 - 5 (a) un fluido, en la que dicho fluido comprende un agente formador de complejos que comprende materiales básicos y ácidos, y
 - (b) las partículas de sílice modificadas superficialmente que comprenden iones metálicos polivalentes y que tienen un diámetro de partícula promedio de 10 μm (micrómetros) o inferior.
- 10 2. Una dispersión según la reivindicación 1, en la que dicho fluido comprende agua, aglutinante, formador de película, bactericida o polímero.
3. Una dispersión según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho agente formador de complejos comprende ácido de fósforo, ácido fosfórico, ácidos tri- y polifosfóricos, ácidos organofosfónicos o mezclas de los mismos.
- 15 4. Un recubrimiento que comprende la dispersión según la reivindicación 1.
5. Un método para preparar una dispersión de partículas de sílice modificadas superficialmente que comprende:
 - 20 (a) mezclar las partículas de sílice modificadas superficialmente con un fluido que comprende un agente formador de complejos que comprende materiales básicos o ácidos; y
 - (b) moler dichas partículas de sílice, en el que dichas partículas de sílice están modificadas superficialmente mediante iones metálicos polivalentes y tienen un diámetro de partícula promedio de 10 μm (micrómetros) o inferior.
- 25 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho fluido comprende agua, aglutinante, formador de película, bactericida o polímero.
- 30 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que dicho agente formador de complejos comprende ácido de fósforo, ácido fosfórico, ácidos tri- y polifosfóricos, ácidos organofosfónicos o mezclas de los mismos.