

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 855**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 1/40 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2009 PCT/EP2009/008762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010 WO10066403**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09765043 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2999751**

54 Título: **Partículas anticorrosivas**

30 Prioridad:

08.12.2008 US 201179 P

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

13.07.2018

73 Titular/es:

**GRACE GMBH (100.0%)
In der Hollerhecke 1
67545 Worms, DE**

72 Inventor/es:

FLETCHER, TIMOTHY, E.

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 675 855 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 partículas anticorrosivas basadas en productos de óxido inorgánico que comprenden sílice o alúmina modificada con cationes de metal polivalente que comprenden opcionalmente aniones de ácidos débiles que pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica y sus especies conjugadas. También se describen métodos para preparar tales partículas y composiciones anticorrosivas formadas con las mismas. La presente invención se refiere adicionalmente artículos a los que se han aplicado las composiciones anticorrosivas.

Antecedentes de la invención

15 Se sabe que ciertos cationes y aniones presentan propiedades de inhibición de la corrosión y que los compuestos que los contienen se pueden incluir en composiciones anticorrosivas que pretenden proporcionar adhesión y propiedades de inhibición de corrosión a superficies y estructuras metálicas. Los ejemplos habituales incluyen cationes de calcio, magnesio, estroncio, bario, aluminio, manganeso, cinc, plomo, cromo, cerio y otros elementos del grupo de tierras raras junto con aniones tales como silicato, metaborato, borato, borosilicatos, cromato, molibdato, nitroftalato, fosfato, hidrogenofosfato, fosfito, polifosfato, fosfosilicatos, fosfonatos y fosfonocarboxilatos.

Los cationes se pueden combinar con los aniones para formar sales de metales ligeramente solubles. Los cationes o los aniones también se pueden combinar por vía química con óxidos inorgánicos tales como los basados en sílice o alúmina para producir compuestos anticorrosivos modificados con iones. Además, los cationes de algunos metales tales como plomo y cinc en forma de sus óxidos son capaces de aumentar las propiedades anticorrosivas de las composiciones anticorrosivas. Los ejemplos habituales son monóxido de plomo, plomo rojo y óxido de cinc.

Por supuesto, se sabe bien que los inhibidores clásicos basados en compuestos de plomo y cromatos están asociados con preocupaciones ambientales y de salud y seguridad y se han quedado obsoletos en gran medida, aunque todavía existen aplicaciones en las que se continúan usando los cromatos, tales como en revestimientos anticorrosivos para aplicaciones en aeronáutica y aplicaciones en particular dentro de revestimientos de bobinas relacionados con edificios Exteriores o sustratos metálicos tales como Galvalume, lo que proporciona una motivación continua para el desarrollo adicional en el campo de la anticorrosión.

35 Sin embargo, muchos de los sustitutos para compuestos a base de plomo y cromo en la práctica se han basado en otros metales pesados tales como cinc, que aumentan las preocupaciones adicionales con respecto a la salud y la seguridad y el medio ambiente. Se cree que los elementos del grupo de las tierras raras tales como cerio proporcionan pigmentos a los que se les pueden poner menos objeciones que los basados en cromo, mientras que a diferencia del calcio y del magnesio, todavía existen preocupaciones si se consideran los compuestos de estroncio y bario, incluso como elementos del Grupo IIA, éstos no se contemplan como metales pesados.

Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos inhibidores se pueden encontrar en forma de sales moderadamente solubles en agua y se pueden preparar por ejemplo mediante un proceso de crecimiento y precipitación de partículas a partir de suspensiones o soluciones en presencia de los cationes y aniones necesarios en condiciones adecuadas. Los ejemplos habituales de compuestos inhibidores sin plomo ni cromato basados en sales moderadamente solubles y procesos para prepararlos se pueden encontrar en o se pueden encontrar como referencia en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 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, 6.083.308 y 7.220.297 junto con las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.ºs 2007/0012220, 2007/0012220 y 2004/0168614 así como los documentos de Patente de GB N.ºs 825.976, 914.707, 915.512, 1.089.245, documentos de Patente de DE N.ºs 2.849.712, 2.840.820, y 1.567.609 Y el documento de Patente EP N.º 522.678.

Los compuestos inhibidores también se pueden presentar en la forma de partículas de óxidos inorgánicos tales como sílice, silicatos, alúmina y aluminosilicatos que comprenden cationes y aniones inhibidores adicionales. Estos compuestos inhibidores se pueden preparar por ejemplo mediante un proceso de precipitación o gelificación del óxido en presencia de los cationes y aniones necesarios en condiciones adecuadas. Los ejemplos habituales de los compuestos inhibidores de ese tipo de procesos para prepararlos se pueden encontrar en los documentos U.S. 4.849.297 y GB 918.802, cuya materia objeto completa se incorpora en el presente documento por referencia. El documento GB 918.802 se refiere a un silicato de calcio precipitado que tiene una proporción de SiO₂:CaO con un exceso de 1:1 y normalmente entre 2:1 y 5:1. El documento US 4.849.297 se refiere a la precipitación de una sílice que contiene calcio amorfo que tiene un área superficial baja y una absorción de aceite y un contenido de calcio de un 6 a un 9 % en peso expresado con CaO.

65 Como alternativa, los compuestos inhibidores basados en óxidos inorgánicos se pueden preparar a través de un proceso de intercambio iónico, en el que los protones superficiales y grupos hidroxilo del óxido formado previamente se sustituyen poniendo en contacto el óxido con una solución que contiene los cationes y aniones inhibidores

necesarios, de nuevo en condiciones adecuadas. Los procesos para preparar los óxidos de intercambio iónico de ese tipo se pueden encontrar en o se hace referencia a los mismos en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 5.405.493, 4.687.595, 4.643.769, 4.419.137, 4.474.607, y 5.041.241, junto con el documento EP 0412686. Preferentemente, los óxidos a los que se hace referencia, tales como geles de sílice son microporosos, y
5 tienen tamaños de poro promedio de aproximadamente 2 nm. El documento US 5.041.241 hace referencia a una mezcla de componentes de sílices microporosos que contienen calcio. Otros ejemplos que se refieren a compuestos de aluminosilicato de intercambio iónico se encuentran en los documentos US 6.139.616 y US 2004/0091963.

Por supuesto, a partir de la descripción mencionada anteriormente, se podrían preparar combinaciones de
10 compuestos inhibidores basándose en sales moderadamente solubles y las basadas en óxidos inorgánicos se podrían preparar de forma simultánea de diferentes maneras de acuerdo con la composición de la solución o suspensión a partir de la que se van a preparar los compuestos inhibidores y la vía de procesamiento, lo que permite en principio la presentación de una gran diversidad de propiedades por el compuesto inhibidor resultante.

15 En muchos casos, las películas y revestimientos usados en anticorrosión tienen una cierta permeabilidad al agua y se cree que el mecanismo de inhibición de la corrosión proporcionado por los compuestos anticorrosivos mencionados anteriormente implica una disolución gradual de los compuestos en agua, liberando iones como los inhibidores activos. Para que los sistemas de este tipo sean eficaces durante un largo periodo de tiempo, la solubilidad del compuesto es particularmente importante. Si el compuesto es demasiado soluble, se puede producir
20 formación de ampollas del revestimiento y el compuesto se agotará rápidamente; si no es lo suficientemente soluble, el compuesto será ineficaz. Si el compuesto inhibidor es una sal moderadamente soluble, o se basa en un óxido inorgánico o es alguna combinación de los dos, la solubilidad habitual de los compuestos de este tipo adecuada para su uso en películas y revestimientos da como resultado concentraciones de ion inhibidoras en medios acuosos de aproximadamente 10^{-5} M a 10^{-2} M.

25 Para compuestos inhibidores basados en óxidos inorgánicos, el propio óxido inorgánico puede tener una cierta solubilidad con respecto a la previsión de sustancias inhibidoras, de acuerdo con 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 fondo de aproximadamente 10^{-3} M con la concentración de silicatos siendo dependiente del pH y
30 teniendo un valor de 10^{-2} M por ejemplo a un pH de aproximadamente 10,5.

Sin embargo, en ocasiones se cree que estos tipos de partículas que inhiben la corrosión pueden actuar para liberar
35 cationes e iones inhibidores en la solución mediante intercambio iónico con iones agresivos que existen en ese entorno como un mecanismo de acción adicional o alternativo aún no basado en la disolución. La tasa de liberación de los iones que inhiben la corrosión se podría ver influida a continuación por la permeabilidad de la película o revestimiento de los iones de intercambio además de o en lugar de la disolución de iones inhibidores en el entorno acuoso de permeación. En ese caso los iones que inhiben la corrosión se podrían liberar en mayor medida desde el óxido inorgánico en esas zonas en las que las propiedades de barrera deseadas del revestimiento eran las más débiles, conduciendo de ese modo un aumento de las propiedades de rendimiento.

40 Normalmente se hace que los compuestos anticorrosivos que se han mencionado anteriormente quien están disponibles en forma de polvos secos, haciendo uso de operaciones de lavado, secado y molienda según sea necesario como etapas de procesamiento adicionales y tamaños de partícula promedio de los polvos que normalmente son de aproximadamente 1 a 2 micrómetros o más, aunque pueden tener menos de 1 micrómetro.

45 En muchos sistemas anticorrosivos prácticos tales como formulaciones de revestimiento, las combinaciones de pigmentos anticorrosivos se usan en el desarrollo de formulaciones sin plomo y sin cromato, que pueden incluir o no otros pigmentos que contienen metales pesados. Aparte de optimizar el rendimiento, las combinaciones de este tipo también pueden, en algunos casos, permitir la reducción del contenido de metales pesados de la formulación. Los
50 ejemplos habituales de las combinaciones de este tipo se pueden encontrar en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs: 6.485.549, 6.890.648, 7.033678, 7.244.780 y en las Solicitudes de Patente de Estados Unidos N.ºs: 2002/0031679, 2004/0224170, 2005/0148832, 2007/0048550 y 2007/0088111 así como en los documentos de patente EP1172420, EP1291.453 y EP1475226 y WO2000022054. El documento EP 0 316 066 A1 desvela una composición que inhibe la corrosión que comprende una mezcla de partículas de una primera sílice amorfa y
55 partículas de una segunda sílice amorfa, dicha primera sílice amorfa que contiene cationes que inhiben la corrosión que se pueden liberar mediante intercambio iónico, y dicha segunda sílice amorfa que está sustancialmente libres de iones que inhiben la corrosión que se pueden liberar mediante intercambio iónico, en la que la proporción de la primera con respecto a la segunda sílice amorfa está en el intervalo de 20:80 la 60:40. Al menos una de la primera y la segunda sílices amorfas es una sílice microporosa que tiene un tamaño de poro promedio en el intervalo más
60 pequeño que 30 unidades de Angstrom (3 nm) tal como de 20 a 25 unidades de Angstrom (de 2 a 2,5 nm). El documento EP 0 170 356 A1 desde las partículas que inhiben la corrosión obtenidas mediante un proceso que comprende la unión de cationes que inhiben la corrosión mediante intercambio iónico a partículas de sílice o alúmina para formar partículas que intercambian cationes, cuyos cationes se pueden liberar mediante intercambio iónico. En el proceso, la superficie BET de las partículas con intercambio de cationes se reduce sometiendo las partículas con
65 intercambio de cationes a un tratamiento térmico que comprende el calentamiento de las partículas a una temperatura de 50 a 120 °C a la vez que se mantiene el contenido de agua de las partículas en más de un 15 % en

peso, seguido por calentamiento con eliminación de agua para secar las partículas. Las partículas de partida de sílice tienen un diámetro de poro promedio de 21 a 33 unidades de angstrom y áreas de superficie BET de hasta 1080 m²/g. Además existe una reducción principal del área de superficie BET de, por ejemplo, al menos 500 m²/g a al menos 150 m²/g durante la reacción de intercambio y único y tratamiento térmico. El documento EP 0 760 387 A1 desvela un pigmento anticorrosivo que comprende un organofosfato de metal polivalente y un co-ácido, una sal de metal polivalente de un co-ácido o mezclas de un co-ácido y una sal de metal polivalente de un co-ácido. El co-ácido puede comprender, entre otros, sílice y/o sílice alúmina. Los co-ácidos de sílice y/o sílice alúmina insolubles en agua de este tipo pueden ser porosos o no. La sílice puede ser un gel de sílice que tiene un tamaño de partícula promedio de 3 µm.

Sin embargo, el rendimiento y las propiedades que se pueden obtener a partir de los pigmentos menos inaceptables no están siempre en general al nivel asociado con los sistemas tradicionales que contienen plomo y cromato y para otros pigmentos que contienen metales pesados, que intentando reducir o eliminar su uso pueden presentar un compromiso adicional en el rendimiento, una situación que continúa para proporcionar motivación para encontrar mejores alternativas a los pigmentos usados tradicionalmente. También son de creciente preocupación los costes asociados con la producción de pigmentos, que surgen a partir del aumento de los costes de energía y capacidad de procesamiento así como costes de material sin procesar en relación a la rentabilidad del sistema anticorrosivo final en el que se incorporan los pigmentos. La presente invención intenta abordar estas diversas cuestiones.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una dispersión de partículas anticorrosivas que comprende:

(a) fluido, y

(b) partículas anticorrosivas que comprenden óxidos inorgánicos que comprenden sílice o alúmina modificada con cationes de metal polivalente que tienen mesoporosidad y/o macroporosidad de modo que el tamaño de poro promedio está entre 3 nm y 80 nm y un volumen de poro promedio de al menos 0,2 ml/g.

Además se refiere a un revestimiento que comprende una dispersión de ese tipo, un polvo de las partículas anticorrosivas de ese tipo, y un revestimiento que comprende un polvo de ese tipo.

La presente invención se refiere a partículas anticorrosivas basadas en productos de óxido inorgánico que comprenden sílice o alúmina modificada con cationes de metal polivalente que comprenden opcionalmente aniones de ácidos débiles que pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica y sus especies conjugadas. Las mezclas de óxidos inorgánicos pueden estar implicadas al igual que lo pueden estar las mezclas de cationes de metal polivalente y aniones de ácidos débiles.

Con respecto a las composiciones previstas, el número de moles del i^o catión, anión u óxido se puede representar con los símbolos m_i^c , m_i^a y m_i^o respectivamente. El número total de moles de cada componente, es decir, catión, anión y óxido se proporciona a continuación por la suma con respecto a todos los cationes, aniones y óxidos que se van a usar en cualquier composición en particular, en la que por conveniencia en la notación, se usa una barra superior que significa que en la composición de pigmento puede estar implicado más de un catión, anión u óxido. Por lo tanto:

$$\sum m_i^c = \overline{m_c}$$

$$\sum m_i^a = \overline{m_a}$$

$$\sum m_i^o = \overline{m_o}$$

en las que $\overline{m_c}$, $\overline{m_a}$ y $\overline{m_o}$ son el número total de moles de cationes, aniones y óxidos respectivamente. Del mismo modo, $\overline{m_{c,a}}$ y $\overline{m_{c,o}}$ son el número total de moles de cationes asociados con el anión y óxido respectivamente. La proporción del i^o catión, anión y óxido como una fracción del número total de cationes, aniones y óxidos son valores asignados c_i , a_i y o_i de acuerdo con la composición que se desee. Por lo tanto:

$$\frac{m_i^c}{m_c} = c_i$$

$$\frac{m_i^a}{m_a} = a_i$$

Y

$$\frac{m_i^o}{m_o} = o_i$$

5

El número total de cationes de metal polivalente ($\overline{m_c}$), óxidos inorgánicos ($\overline{m_o}$) y aniones ($\overline{m_a}$) que forman el producto expresado en moles, se determina con el siguiente conjunto de ecuaciones, en las que los símbolos s y n se refieren al área superficial por gramo de óxido y número de grupos hidroxilo superficiales por nm^2 de óxido, determinado como un promedio en el que está implicado más de un óxido:

10

$$\overline{m_c} = \overline{m_{c,o}} + \overline{m_{c,a}}$$

en la que

$$\overline{m_{c,o}} = \frac{f \times s \times n \times \overline{m_o} \times M_o \times 10^{18}}{v_c \times N_A} = b \times \overline{m_o} \quad f \leq 1$$

15

y

$$\overline{m_{c,a}} = \frac{v_a \times \overline{m_a}}{v_c} \times s = c \times \overline{m_a} \quad s > 1 \text{ o } s \leq 1$$

20

usando los símbolos b y c para representar los diversos términos en cada ecuación, junto con una relación que expresa la proporción deseada r de anión con respecto a óxido:

$$\frac{\overline{m_a}}{\overline{m_o}} = \frac{1+b}{1+c} \times r \quad r \geq 0$$

25

usando como una base de la limitación de que:

$$\overline{m_a} + \overline{m_o} + \overline{m_c} = 100$$

30 El símbolo f da la proporción teórica de grupos hidroxilo superficiales implicados en el tratamiento con un catión y el símbolo s determina la proporción estequiométrica entre cationes y aniones. Los símbolos $\overline{v_c}$ y $\overline{v_a}$ representan la valencia promedio de los cationes y aniones que forman la composición y se determinan en cada caso con la siguiente forma:

$$\overline{v_i} = \frac{\sum z_i \times u_i}{\sum u_i}$$

35

En la que, z_i y u_i son la valencia y la proporción del i° catión o anión como una fracción del número total de cationes o aniones, es decir, c_i y a_i . En lo mencionado anteriormente, o en la conversión de moles con respecto a pesos, M_c , M_a y M_o son los pesos moleculares del catión, anión y óxido o representan valores promedio cuando sea apropiado. N_a es el Número de Avogadro. El conjunto de ecuaciones mencionado anteriormente, junto con los valores asignados a c_i , a_i , o_i , f , s y r definen las composiciones previstas de acuerdo con la presente invención.

En particular, la presente invención se refiere a partículas de pigmento anticorrosivas que comprenden óxidos inorgánicos o mezclas de óxidos inorgánicos que comprenden sílice o alúmina como se ha mencionado anteriormente que presentan mesoporosidad y/o macroporosidad de modo que el tamaño de poro promedio, promediado con respecto a la mezcla de óxidos inorgánicos en la que está implicado más de un óxido, está entre 3 y 80 nm y el volumen de poro promedio es mayor que 0,2 ml/g. Se observará que en general, cuando está implicado más de un óxido inorgánico, al menos un óxido inorgánico contendrá meso o macro poros. Las partículas anticorrosivas de la presente invención tienen un pH en el intervalo de 3 a 11 y las solubilidades por lo general entrarán dentro del intervalo de 10^{-5} a 10^{-2} M, de acuerdo con la composición real seleccionada.

En comparación con los pigmentos conocidos, se ha encontrado que los materiales de la invención proporcionan de manera sorprendente un aumento del rendimiento anticorrosivo y tienen menos efectos sobre otras propiedades de revestimiento tales como las relacionadas con procesos reológicos y de curado de película. Además, durante la producción de pigmento, se pueden alcanzar viscosidades reducidas lo que permite concentraciones más elevadas de materiales activos a procesar. El diseño de los pigmentos también es de un modo tal que durante las reacciones exotérmicas cuando se puede realizar un mejor control de la temperatura, lo que permite que se produzcan de una manera más fácil rupturas de fase sensibles a la temperatura.

También se describen métodos para preparar partículas de ese tipo y composiciones anticorrosivas preparadas con las mismas. Las composiciones anti corrosivas pueden ser películas protectoras acuosas, no acuosas o sin disolvente, cebadores, revestimientos, adhesivos, agentes de sellado, tratamientos previos de metal Y otras películas de tratamiento de superficie que están destinadas a proporcionar adhesión y propiedades de inhibición de la corrosión a las superficies y estructuras metálicas y en las que se necesitan mejoras en las propiedades anticorrosivas. Como se describe en el presente documento, todos estos campos de aplicación se incluyen en el término individual "revestimiento".

Descripción detallada

La presente invención se refiere a partículas anticorrosivas basadas en productos de óxido inorgánico que comprenden sílice o alúmina modificada con cationes de metal polivalente que comprenden opcionalmente aniones de ácidos débiles que pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica y sus especies conjugadas. Pueden estar implicadas mezclas de óxidos inorgánicos al igual que lo pueden estar las mezclas de cationes de metal polivalente y aniones de ácidos débiles.

Como se define en el presente documento, la expresión "óxidos inorgánicos" se refiere a óxidos de metales o metaloides. Los metales incluyen los elementos en la parte izquierda de la línea diagonal dibujada desde el boro al polonio en la tabla periódica. Los metaloides o semimetales incluyen los elementos que se encuentran en esta línea y también incluya en silicio. Los ejemplos de óxidos inorgánicos incluyen sílice, silicatos, alúmina, aluminosilicatos, titanía, circonia, ceria y similares, o mezclas de los mismos.

Los óxidos inorgánicos pueden encontrarse en cualquier forma desde forma esférica a cualquier forma no esférica, y se pueden presentar en la forma de un gel, un precipitado, un sol (coloidal), ahumado u otra forma fácilmente reconocible en la técnica. Las partículas de óxido de ese tipo se pueden preparar por ejemplo de acuerdo con los procesos que se presentan en o a los que se hace referencia en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 5.336.794, 5.231.201, 4.939.115, 4.734.226, y 4.629.588 así como en los documentos de patente DE1.000.793, GB 1.263.945, DE 1.767332, US 5.123.964, US 5.827.363, US 5.968.470, US 6.403.526, US 7.442.290, US2004/0249049 US 2005/0228106 y WO1993017967. los detalles con respecto a métodos para preparar partículas de sílice y otras partículas de óxido y sus propiedades también se pueden encontrar en libros de texto tales como "The Chemistry of Silica" de R. K. Iler, John Wiley & Sons, 1979, "Sol-Gel Science" de C.J. Brinker Y G.W. Scherer, Academic Press, 1990, "Small Particles Technology" de J.E. Otterstedt y D. A. Brandreth, Springer, 1998, "Preparation of Solid Catalysts" de G. Ertl, H. Knoezinger y J. Weitkamp, Wiley-VCH, 1999 y "Encyclopedia of Surface and Colloid Science" de A. T. Hubbard, CRC Press, 2002. Estos tipos de partículas también están disponibles en el mercado, tal como, por ejemplo, en W. R. Grace & Co.-Conn., con los nombres comerciales SYLOID®, PERKASIL® o LUDOX®.

Se debe indicar que tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "y", y "el" incluyen referencias en plural a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a "un óxido" incluye una pluralidad de óxidos de ese tipo y la referencia a "óxido" incluye la referencia a uno o más óxidos y equivalentes de los mismos conocidos por las personas con experiencia en la materia, y así sucesivamente.

Con respecto a las composiciones previstas, el número de moles del i^o catión, anión u óxido se puede representar con los símbolos m_i^c , m_i^a y m_i^o respectivamente. El número total de moles de cada componente, es decir, catión, anión y óxido se proporciona a continuación por la suma con respecto a todos los cationes, aniones y óxidos que se van a usar en cualquier composición en particular, en la que por conveniencia en la notación, se usa una barra superior que significa que más de un catión, anión u óxido puede estar implicado en la composición de pigmento. Por lo tanto:

$$\sum m_i^c = \overline{m_c} \quad (1)$$

$$\sum m_i^a = \overline{m_a} \quad (2)$$

$$\sum m_i^o = \overline{m_o} \quad (3)$$

10 en las que $\overline{m_c}$, $\overline{m_a}$ y $\overline{m_o}$ son el número total de moles de cationes, aniones y óxidos respectivamente. Del mismo modo, $\overline{m_{c,a}}$ y $\overline{m_{c,o}}$ son el número total de moles de cationes asociados con el anión y óxido respectivamente. La proporción del i^o catión, anión y óxido como una fracción del número total de cationes, aniones y óxidos son valores asignados c_i , a_i y o_i de acuerdo con la composición que se desee. Por lo tanto:

$$\frac{m_i^c}{\overline{m_c}} = c_i \quad (4)$$

$$\frac{m_i^a}{\overline{m_a}} = a_i \quad (5)$$

15 y

$$\frac{m_i^o}{\overline{m_o}} = o_i \quad (6)$$

20

El número total de cationes de metal polivalente ($\overline{m_c}$), óxidos inorgánicos ($\overline{m_o}$) y aniones ($\overline{m_a}$) que forman el producto expresado en moles, se determina con el siguiente conjunto de ecuaciones, en las que los símbolos s y n se refieren al área superficial por gramo de óxido y número de grupos hidroxilo superficiales por nm² de óxido, determinado como un promedio en el que está implicado más de un óxido:

25

$$\overline{m_c} = \overline{m_{c,o}} + \overline{m_{c,a}} \quad (7)$$

en la que

30

$$\overline{m_{c,o}} = \frac{f \times s \times n \times \overline{m_o} \times M_o \times 10^{18}}{\overline{v_c} \times N_A} = b \times \overline{m_o} \quad f \leq 1 \quad (8)$$

y

$$\overline{m_{c,a}} = \frac{\overline{v_a} \times \overline{m_a}}{\overline{v_c}} \times s = c \times \overline{m_a} \quad s > 1 \text{ o } s \leq 1 \quad (9)$$

35

usando los símbolos b y c para representar los diversos términos en cada ecuación, junto con una relación que expresa la proporción deseada r de anión con respecto a óxido:

$$\frac{\overline{m}_a}{\overline{m}_o} = \frac{1+b}{1+c} \times r \quad r \geq 0 \quad (10)$$

5 usando como una base de la limitación de que:

$$\overline{m}_a + \overline{m}_o + \overline{m}_c = 100 \quad (11)$$

10 El símbolo f da la proporción teórica de grupos hidroxilo superficiales implicados en el tratamiento con un catión y el símbolo s determina la proporción estequiométrica entre cationes y aniones. Los símbolos \overline{v}_c y \overline{v}_a representan la valencia promedio de los cationes y aniones que forman la composición y se determinan en cada caso con la siguiente forma:

$$\overline{v}_i = \frac{\sum z_i \times u_i}{\sum u_i} \quad (12)$$

15 En la que, z_i y u_i son la valencia y la proporción del i^o catión o anión como una fracción del número total de cationes o aniones, es decir, c_i y a_i . En lo mencionado anteriormente, o en la conversión de moles con respecto a pesos, M_c , M_a y M_o son los pesos moleculares del catión, anión y óxido o representan valores promedio cuando sea apropiado. N_a es el Número de Avogadro. El conjunto de ecuaciones mencionado anteriormente, junto con los valores asignados a c_i , a_i , o_i , f , s y r definen las composiciones previstas de acuerdo con la presente invención.

25 En particular, la presente invención se refiere a partículas de pigmento anticorrosivas que comprenden óxidos inorgánicos o mezclas de óxidos inorgánicos que comprenden sílice o alúmina como se ha mencionado anteriormente que presentan mesoporosidad y/o macroporosidad de modo que el tamaño de poro promedio, promediado con respecto a la mezcla de óxidos inorgánicos en la que está implicado más de un óxido, está entre 3 y 80 nm y el volumen de poro promedio es mayor que 0,2 ml/g. Se observará que en general, cuando está implicado más de un óxido inorgánico, al menos un óxido inorgánico contendrá meso o macro poros.

30 Teniendo en cuenta la naturaleza de los óxidos inorgánicos de la presente invención, los poros se clasifican normalmente de acuerdo con el tamaño. Por lo tanto, los poros que tienen una anchura inferior a 0,7 nm se denominan ultra-microporos mientras que los que tienen una anchura inferior a 2 nm se denominan microporos. Los poros que entran en el intervalo de 2 nm a 50 nm se etiquetan como mesoporos y los que tienen un tamaño superior a 50 nm se contemplan como macroporos.

35 Para determinar el volumen del poro se usa una serie de técnicas bien conocidas, expresado como volumen de poro por unidad de peso, porosidad, que se refiere a la proporción de volumen hueco con respecto al volumen de la partícula total, tamaño de poro y distribución del tamaño del poro. Las técnicas principales se basan en adsorción/desorción de gases, normalmente con nitrógeno, en las que las isotermas de adsorción y condensación en poros se estudian con una función de la presión, así como porosimetría de mercurio, en la que se determina la presión necesaria para forzar al mercurio en un poro.

45 La adsorción de gases finalmente se contempla como lo más adecuado para poros en el intervalo de 2 a 50 nm. La presencia de microporos puede dar como resultado condensación de poro a valores bastante bajos de la presión reducida (el coeficiente de presión de gas con respecto a la presión de vapor saturado), mientras que hacia el extremo superior del intervalo de mesoporo y en la región de macroporo, la condensación capilar, si se produjera, solamente se puede producir a valores de la presión reducida que están demasiado cerca de uno como para que se pueda medir de forma precisa. Otros gases tales como helio o argón pueden ser útiles para estudiar la región de microporo. Usando una adsorción de gases, los volúmenes de poro se determinan basándose en el intervalo de
50 tamaños de poro accesibles. Las picnometría de mercurio y helio son útiles para calcular el volumen de poro total y la porosidad.

55 La porosimetría de mercurio puede ser un suplemento útil a la adsorción de gases en la región superior del intervalo de mesoporo y es necesaria en el intervalo de macroporo. Aunque se pueden aplicar presiones en principio para acceder a tamaños de poro en el intervalo menor de la región de mesoporo, la compresión de las partículas se hace cada vez más un factor de complicación en estas condiciones.

- En general, estas técnicas o una combinación de técnicas de este tipo son capaces de calcular una distribución del tamaño de poro para un sólido poroso dado, a partir del cual se puede determinar un tamaño de poro promedio. Los detalles de estos métodos convencionales junto con la teoría subyacente se pueden encontrar en textos tales como "Adsorption, Surface Area and Porosity" de S. J. Gregg y K. S. W. Sing, 2ª Ed; 1982, Academic Press, London y
- 5 "Characterisation of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density" de S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas y M. Thommes, 2004, Springer, cuyos contenidos completos se incorporan en el presente documento por referencia. También se conocen métodos reológicos para calcular volúmenes de poro tales como los que se informan en el documento US 6.380.265 cuyos contenidos completos se incorporan en el presente documento por referencia.
- 10 El tamaño de poro promedio de las partículas anticorrosivas de la presente invención generalmente entrará en el intervalo de 2 nm a 100 nm. Más preferentemente, el tamaño de poro promedio entrará entre 3 nm y 80 nm, entre 3 nm y 70 nm, entre 3 nm y 60 nm y lo más preferentemente entre 4 nm y 50 nm.
- 15 El volumen de poro promedio de las partículas anticorrosivas de la presente invención generalmente entra en el intervalo de 0,2 ml/g a 3 ml/g. Más preferentemente, el volumen de poro promedio entrará entre 0,3 ml/g y 2 ml/g, entre 0,3 ml/g y 1,8 ml/g, entre 0,3 ml/g y 1,5 ml/g, y lo más preferentemente entre 0,4 ml/g y 1,2 ml/g.
- 20 Por razones relacionadas con la capacidad para incorporar inhibidores de corrosión en una amplia diversidad de sistemas de película y revestimiento así como idoneidad con respecto a resistencia a la corrosión, el pH de una suspensión acuosa de las partículas anticorrosivas en la mayoría de los casos entrará por lo general en el intervalo de 3 a 11 aunque pueden ser adecuados valores menores o mayores dependiendo de la química real del revestimiento o película en cuestión y de la naturaleza del sustrato metálico. Por las mismas razones, las solubilidades por lo general entrarán en el intervalo de 10^{-5} M a 10^{-2} M. Estas propiedades se pueden ajustar mediante la composición real seleccionada.
- 25 Se observará que la composición se puede variar mediante la selección de los componentes catiónicos, aniónicos y óxido, asignación de la proporción de cada catión, anión y óxido como una fracción del número total de cationes, aniones y óxidos, de la proporción de catión con respecto a anión y de la proporción de catión con respecto al óxido y a continuación la determinación de la proporción de cada tipo de componente a partir del conjunto de ecuaciones de 7 a 11. Por ejemplo, si se va a usar una mezcla de iones calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y aluminio (Al^{3+}) en las proporciones molares de 85:10:5, una sílice mesoporosa que tiene un área superficial de 200 m²/g de tipo, en la que el número n de grupos hidroxilo superficiales por nm² de óxido es para superficies de sílice por lo general de 4,5 nm² y una mezcla equimolar de ácidos fosforoso y fosfórico, entonces \bar{v}_c y \bar{v}_a son 2,05 y 2,5 respectivamente. A f se le podría asignar un valor de 0,1, a s se le podría asignar un valor de 1 o inferior a 1 si se desea la sal de ácido, o superior a unos y se deseaba una sal sobrebasificada y a r se podría asignar un valor de 2 si se desearan cantidades similares de anión y óxido.
- 30 El valor de r en la ecuación 10 se puede elegir para que sea cero. Cuando se elige que no sea cero, el valor por lo general será de un modo tal que los componentes de óxido inorgánico tratados con óxido inorgánico o catión polivalente estén presentes en una cantidad de al menos un 5 % en peso de las partículas anticorrosivas. Más preferentemente, esta cantidad será de al menos un 10 % en peso, al menos un 15 % en peso, al menos un 20 % en peso, al menos un 25 % en peso y lo más preferentemente al menos un 30 % en peso.
- 40 Los cationes preferentes los cationes calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), cinc (Zn^{2+}), manganeso (Mn^{2+}), y cationes de los elementos de las tierras raras tales como cationes cerio ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), pero otros cationes adecuados pueden ser cobalto (Co^{2+}), plomo (Pb^{2+}), estroncio (Sr^{2+}), litio (Li^+), bario (Ba^{2+}) y aluminio (Al^{3+}). En una realización más habitual, los iones de metal polivalente incluyen los de calcio, magnesio, manganeso, cinc, y elementos del grupo de las tierras raras tales como cerio.
- 45 Los componentes de anión incluyen una diversidad de sustancias de fósforo y sin fósforo. Los ejemplos de sustancias que contienen fósforo incluyen ácido fosforoso, hidrogenofosfato, fosfato, ácido fosfórico, fosfito, fosfosilicatos, 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 y polímeros fosfonados 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 ácidos fosfónico por molécula tales como ácidos difosfónicos tales como ácidos alquil-metano-1-hidroxi-1,1-difosfónico en los que el grupo alquilo puede estar sustituido o sin sustituir y contiene 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 moléculas tales como alquilamino-di(ácidos alquilen fosfónicos) en los que el grupo alquilo puede estar sustituido o sin sustituir y tiene de 1-12 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 amino-tri(ácidos alquilen fosfónicos) tales como nitrilo-tris-(ácido metilen fosfónico) y nitrilo-tris-(ácido propilen fosfónico). Otros derivados de amino adecuados de compuestos de amino son alquilen diamino-tetra-(ácidos alquilen fosfónicos), tales como etilen diamino-tetra-(ácido metilen fosfónico), dialquilen triamino-penta-(ácidos alquilen
- 50
- 55
- 60
- 65

fosfónicos) tales como dietilen triamino-penta-(ácido metilen fosfónico) y así sucesivamente.

5 Las sustancias sin fósforo incluyen silicato, borato, borosilicatos, metaborato, molibdato, nitroftalatos, permanganato, manganato, vanadato, tungstato, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos y carboxilatos con uno o más de un
 10 grupos ácido carboxílico por molecular y longitudes de cadena de carbono de 2 a 24, tales como ácido acético, ácido laúrico, ácido esteárico, ácido oxálico, ácido azelaico y ácido tetradecanodioico así como hidroxiácidos 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, 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 tricarboxílicos con uno o más grupos hidroxilo tales como ácido cítrico.

15 Las sustancias sin 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 tales como copolímeros de isobutileno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-ácido maleico y copolímeros de vinil alquil éter-ácido maleico tales como polivinil metil éter-co-ácido maleico).

20 Las sustancias ácidas sin fósforo incluyen adicionalmente azoles y sus derivados que contienen dos o más heteroátomos tales como 1,2,4-triazol, 1,2,3-benzotriazol, tolitriazol, 5-fenil-benzotriazol, 5-nitro-benzotriazol, 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol, 1-amino-1,2,4-triazol, 1-amino-5-metil-1,2,3-triazol, 3-amino-1,2,4-triazol, 3-mercapto-1,2,4-triazol, 3-isopropil-1,2,4-triazol benzotiazol, 2-mercaptobenzotiazol, imidazol, 4-metil-2-fenilimidazol, bencimidazol, 5-amino-tetrazol, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, 4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-tiol, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, 2-mercaptobencimidazol, benzoxazol, 2-mercaptobenzoxazol y ácido (2-benzotiazolito)succínico.

25 Las sustancias que pueden ser útiles para modificar las partículas anticorrosivas incluyen sustancias básicas tales como aminas y alcanolaminas. 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 di-alcanolaminas adecuadas son dietanolamina (2,2'-iminodietanol), 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-1,3-propanodiol, disobutanolamina (bis-2-hidroxi-1-butil)amina, diciclohexanolamina y diisopropanolamina (bis-2-hidroxi-1-propilamina). Un ejemplo de una trialcanolamina adecuada es tris(hidroximetil)aminometano. También se pueden usar aminas alifáticas cíclicas tales como morfolina, piperazina y sus derivados de N-alquilo así como a minas grasas. También son adecuadas las mezclas de cualquiera de las sustancias que contienen fósforo, sin fósforo o de amina mencionadas anteriormente. También están incluidos derivados de azol con grupo funcional amino, tales como 3-amino-1,2,4-triazol.

40 Otros agentes modificadores adecuados incluyen silanos organofuncionales, bien conocidos en la técnica y que tienen la fórmula general $RSi(OR_1)_3$ en la que R es un grupo alifático o arilo orgánico generalmente de 1 a 20 átomos de carbono tal como butil-, hexil-, fenil- y así sucesivamente en la que R también puede contener heteroátomo hostales como nitrógeno o azufre en forma de grupos funcionales tales como epoxi, acrilato, metacrilato, isocianato y así sucesivamente. R_1 por lo general será alquilo inferior de 1 a 7 átomos de carbono tal como metil-, etil- o propil- y así sucesivamente. También se pueden usar di- y monoalcoxisilanos. Los ejemplos habituales incluyen metiltrietoxi silano, metiltrietoxi silano, 3-glicidilpropiltrietoxi silano, 3-glicidilpropiltriétoxi silano, 3-glicidilpropilmetildietoxi silano, 3-metacriloxipropiltrietoxi silano, 3-aminopropiltrietoxi silano, N-β(aminoetil)-γ(aminopropil)trimetoxi silano, 3-mercaptopropiltrietoxi silano, viniltrietoxi silano y tris[(3-trietoxisilil)propil]isocianurato.

50 Los agentes modificadores adecuados también son compuestos de aluminio tales como hidroxiclورو de aluminio o aluminato sódico. Otros agentes modificadores valiosos son ésteres de alquilo o aril fosfato de la fórmula general $(RO_3)PO$, en la que los grupos R pueden ser los mismos o diferentes, por lo general que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y también pueden contener heteroátomos tales como nitrógeno, azufre u oxígeno. Los ésteres de mono- y di-alquilo o árido fosfato en los que dos o uno de los grupos R es respectivamente un H, también son agentes modificadores adecuados.

60 Los componentes aniónicos preferentes son ácido fosforoso, hidrogenofosfato, fosfato, ácido fosfórico, ácidos tri- y polifosfórico, boratos y ácidos organofosfónicos que contienen uno o más grupos ácidos fosfónico por moléculas tales como ácido 2-hidroxifosfonoacético, así como derivados de azol, tales como 1,2,3-benzotriazol, 2-mercaptobenzotiazol y ácido (2-benzotiazolito)succínico. Con respecto a los componentes mencionados anteriormente, se debe entender que la forma de ácido libre o cualquier otra forma neutralizada parcialmente o neutralizada totalmente, es decir, la especie conjugada, se puede usar en cualquier caso en particular cuando sea apropiado.

65 También se describen métodos para preparar partículas anticorrosivas. Las partículas anticorrosivas de la presente invención se preparan poniendo en contacto fuentes adecuadas de cationes polivalentes, óxidos inorgánicos y

componentes aniónicos tal como sea necesario en cantidades determinadas por la fórmula que se ha discutido anteriormente.

5 Las fuentes adecuadas de cationes polivalentes son cualquier compuesto insoluble, parcialmente soluble o soluble o sal del catión capaz de reaccionar con el óxido inorgánico y/o componente aniónico en las condiciones elegidas e incluyen óxidos, hidróxidos, cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos, lactaos, carbonatos, fosfatos y así sucesivamente.

10 Las fuentes adecuadas de aniones son cualquier compuesto insoluble, parcialmente soluble o soluble o sal del anión capaz de reaccionar con el óxido inorgánico y/o componente catiónico en las condiciones elegidas. Esto incluye la forma de ácido libre tal como ácido fosfórico, por sus diversas especies conjugadas tales como dihidrogenofosfato, hidrogeno fosfato o fosfato en el caso del ácido fosfórico. La especie conjugada puede estar en la forma del compuesto catiónico monovalente o polivalente o sal tales como las de sodio, potasio, amonio, calcio, aluminio y magnesio.

15 El componente de óxido inorgánico puede estar formado previamente, o se pueden usar precursores del óxido inorgánico tales como silicato sódico, silicatos de alquilo tales como ortosilicato de tetraetilo, cloruro de aluminio, hidroxiclورو de aluminio o aluminato sódico, de modo que la formación del óxido u óxido modificado con ion se produce durante la preparación de las partículas anticorrosivas.

20 En algunos casos, los aniones no se pueden usar en la preparación de las partículas anticorrosivas, que corresponden al caso de la ecuación 10 proporcionará anteriormente en la que la cantidad r se elige para que sea cero. En el caso de óxidos inorgánicos tratados con catión por ejemplo, éstos se pueden preparar mediante un proceso de precipitación o gelificación del óxido en presencia de los cationes necesarios. También se pueden preparar mediante puesta en contacto del óxido formado previamente con una solución que contiene los cationes inhibidores necesarios. A modo de ejemplo, el óxido por lo general se puede agitar en agua a temperatura ambiente y el pH se puede controlar con un medidor. A continuación la fuente de catión o cationes (por ejemplo, hidróxido cálcico o carbonato de cinc básico) se añade lentamente pintas que no se permite que el pH aumente demasiado (por ejemplo, por encima de 10,5 para sílice o 12 para alúmina). Es necesario que el pH sea lo suficientemente elevado como para eliminar protones pero no tan elevado como para disolver el óxido inorgánico. la absorción se puede seguir mediante la observación de la disminución del pH durante un período de tiempo después de la adición de la base. Cuando el pH ya no incluye más entonces el intercambio es completo. En este caso la proporción de catión polivalente viene dada por la ecuación 8.

35 Cuando r en la ecuación 10 es cero y las partículas anticorrosivas van estar formadas por más de un óxido inorgánico, la preparación se puede llevar a cabo mediante la mezcla de los óxidos inorgánicos formados previamente y los óxidos inorgánicos modificados con ion según sea necesario. La preparación también se puede llevar a cabo mediante la formación simultánea de los óxidos inorgánicos hidróxidos modificados con ion.

40 Cuando r en la ecuación 10 no es cero y los aniones se van a usar en la preparación de las partículas anticorrosivas, las partículas anticorrosivas se pueden preparar mezclando las sustancias formadas previamente tales como sales moderadamente solubles, óxidos inorgánicos y óxidos inorgánicos modificados con ion. Las partículas también se pueden preparar mezclando óxidos inorgánicos y óxidos inorgánicos modificados con ion según sea necesario con las fuentes apropiadas de cationes y aniones inhibidores de modo que el crecimiento y precipitación de partículas de sales moderadamente solubles se produce en presencia de los óxidos inorgánicos. En este caso, las proporciones de cationes polivalentes se determinan con las ecuaciones 7, 8 y 9 y la proporción de anión con respecto a óxido inorgánico se determina con el valor asignado a r en la ecuación 10 sujeta a la ecuación 11.

50 Cuando r en la ecuación 10 no es cero, las partículas anticorrosivas también se pueden preparar mediante un proceso en el que las sales inhibidoras moderadamente solubles se combinan con precursores de óxidos inorgánicos tales como silicato sódico, silicatos de alquilo tales como ortosilicato de tetraetilo, cloruro de aluminio, hidroxiclورو de aluminio o aluminato sódico y así sucesivamente en el caso de sílice, alúmina y aluminosilicatos de modo que la precipitación o gelificación, o simplemente formación, del óxido inorgánico se produce, íntimamente asociada con cationes y aniones inhibidores. De nuevo, la proporción relativa de ingredientes se determina con el conjunto de ecuaciones 7 a 11.

55 Del mismo modo las mezclas de fuentes de cationes y aniones y precursores de óxidos inorgánicos se pueden preparar de modo que el crecimiento, precipitación y/o gelificación de partículas de compuestos moderadamente solubles y óxidos se produce de forma simultánea, íntimamente asociadas entre sí.

60 En muchos casos, las reacciones que se han indicado anteriormente se llevan a cabo de la manera más conveniente en un disolvente adecuado tal como agua. En otros casos, la preparación de las partículas anticorrosivas se producirá de forma más conveniente mezclando fuentes de cationes polivalentes, aniones y óxidos inorgánicos o mezclando los componentes formados previamente de las partículas en el estado sólido, usando técnicas tales como mezcla de polvo seco, molienda con aire simultáneo, o molienda con corriente simultánea así como reacciones de estado sólido inducidas por vía térmica.

65

El método con el que se preparan las partículas anticorrosivas y la naturaleza en particular de la fuente de componentes catiónicos, aniónicos y óxido inorgánico para un conjunto de componentes dado, puede tener una influencia significativa en la capacidad para controlar el tipo de partículas preparadas y la facilidad con la que se puede producir el procesamiento.

5 Por ejemplo, en la preparación de una partícula anticorrosiva formada por calcio, fosfato y sílice formada previamente, la viscosidad de la mezcla de reacción y la fase clínica de las partículas depende de la forma en la que se combinan los ingredientes. Si la reacción se lleva a cabo en fase acuosa, la viscosidad transmitida por el componente de sílice a un contenido de sólidos dado dependerá del pH y por lo general es más baja en condiciones
10 ácidas o alcalinos. El pH estará determinado en parte por la fuente de fosfato y se puede hacer más ácido si se usa ácido fosfórico o más alcalino y se usa fosfato trisódico.

Del mismo modo, añadiendo la fuente de iones calcio, por ejemplo, hidróxido cálcico a una suspensión de sílice y ácido fosfórico en una cantidad tal como $\overline{m}_{c,a}$ en la ecuación 9, el número total de moles de cationes asociado con el
15 anión es una proporción de 1:1, es decir, es de dos tercios, a continuación se formará una fase de fosfato dicálcico, por lo general en forma de brushita. Al añadir de forma simultánea los componentes de anión y catión al óxido inorgánico o componente de sílice también dará como resultado la formación de una fase de fosfato dicálcico con la condición de que el pH no supere de 5 a 7. Sin embargo, si el valor de r en la ecuación 10 se selecciona para que sea suficientemente elevado, se pueden producir aumentos de temperatura durante la preparación de las partículas
20 y se forman otras fases tales como monetita en lugar de brushita.

Por otro lado, si se desea la fase de fosfato terciario, por ejemplo, fosfato tricálcico o hidroxiapatita, esto se puede realizar aumentando el pH a que se lleva a cabo la reacción, aumentando la proporción de cationes con respecto a anión hasta más de 1:1, por lo general quizá 1,5:1, añadiendo los componentes ácidos a los componentes
25 catiónicos, o añadiendo de forma simultánea los componentes aniónicos y catiónicos al óxido inorgánico o componente de sílice con la condición de que el pH supere de 5 a 7 o alguna combinación de estas aproximaciones.

Si se desea, la mezcla de reacción se puede calentar a temperaturas por lo general hasta 95 °C, por ejemplo, de aproximadamente 20 °C a 95 °C durante periodos de tiempo de hasta 24 horas. La mezcla y uniformidad de la
30 mezcla de reacción se puede conseguir mediante una diversidad de medios convencionales tales como mezcla sencilla o mezcla de alto cizallamiento o una combinación de estas técnicas. Las diversas reacciones y proceso se pueden llevar a cabo de forma discontinua o de forma continua.

La preparación de las partículas anticorrosivas se puede completar cuando sea necesario o cuando se desee mediante técnicas convencionales de lavado, filtrado, molienda y secado. Por ejemplo, el secado por pulverización,
35 secado ultrarrápido, molienda en estado húmedo, molienda al aire y molienda con vapor son todas técnicas que se pueden usar de forma individual o en combinación según sea necesario.

Si se desea, el óxido u óxido modificado con ion se puede modificar adicionalmente con silanos organofuncionales tales como 3-glicidilpropiltrimetoxi silano o 3-aminopropiltrimetoxi silano, especies de aluminio tales como hidroxloruro de aluminio o aluminato sódico y ésteres de fosfato tales como fosfato de octilo, usados como
40 tratamientos para el óxido formado previamente buen conjunto con precursores del óxido inorgánico. Esto puede ser útil para aumentar el rendimiento anticorrosivo y la compatibilidad con los medios en los que se incorporan las partículas anticorrosivas. Este procedimiento también puede ser útil para mejorar propiedades, influir en la facilidad con la que se pueden preparar y usar las partículas tal como disminución de la viscosidad en medios acuosos o a base
45 de disolventes.

Los agentes modificadores se pueden añadir en cualquier etapa en las secuencias de preparación mencionadas anteriormente, aunque por lo general se añaden después de la formación de las partículas. Cuando se usan, los
50 agentes modificadores por lo general se añaden en cantidades de hasta un 15 % en peso basándose en el peso de las partículas, pero más preferentemente hasta un 10 % en peso y lo más preferentemente hasta un 5 % en peso.

La molienda en estado húmedo se puede llevar a cabo en fase acuosa pero también se puede llevar a cabo en una fase no acuosa. Para las realizaciones no acuosas, los disolventes adecuados pueden ser cualquiera de los
55 disolventes conocidos usados normalmente en aplicaciones de revestimientos tales como alcoholes, ésteres, cetonas, glicol éteres, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, así como disolventes apróticos tales como N-Metil pirrolidona, N-Etil pirrolidona, Dimetil sulfóxido, N,N-Dimetilformamida y N,N-Dimetilacetamida. Para el caso en el que las partículas ya existen en forma de partículas adecuadamente pequeñas pero en una fase acuosa ya sea como una consecuencia de la formación y crecimiento de partículas en esa fase, una situación incluida en las realizaciones que se han descrito anteriormente, o como resultado de la molienda de partículas de mayor tamaño en la fase acuosa, los óxidos inorgánicos se pueden transferir a cualquiera de las clases de disolvente que se han mencionado anteriormente mediante técnicas conocidas en la técnica anterior. Los ejemplos son los que se discuten
60 en Journal of Colloidal & Interface Science 197, 360-369, 1998 A. Kasseh y E. Keh, "Transfers of Colloidal Silica from water into organic solvents of intermediate polarities" y en Journal of Colloidal & Interface Science 208, 162-166, 1998 A. Kasseh y E. Keh, "Surfactant mediated transfer of Colloidal Silica from water into an immiscible weakly
65

polar solvent" o se mencionan en los documentos de Patente de Estados Unidos N.ºs 2.657.149, 2.692.863, 2.974.105, 5.651.921, 6.025.455, 6.051.672, 6.376.559 y en el documento de patente GB N.º 988.330. La introducción de cationes polivalentes, componentes modificadores y/o combinación con sales moderadamente solubles se puede producir antes de la transferencia de disolvente o después de la transferencia de disolvente.

5 El diámetro de partícula promedio de las partículas anticorrosivas de la presente invención puede ser inferior a 50 micrómetros, 20 micrómetros, 10 micrómetros, 9 micrómetros, 8 micrómetros, 7 micrómetros, 6 micrómetros, 5 micrómetros, 4 micrómetros, 3 micrómetros, 2 micrómetros o inferior a 1 micrómetro.

10 Los pigmentos tienen utilidad en revestimientos protectores acuosos, no acuosos o sin disolvente, revestimientos de superficie, imprimaciones, revestimientos promotores de adhesión, adhesivos, agentes de sellado, películas finas, tratamientos previos metálicos y otras películas y soluciones de tratamiento de superficie en las que se necesitan mejoras en las propiedades de adhesión y anticorrosión. Como se describe en el presente documento, todos estos campos de aplicación están incluidos en el término individual "revestimiento".

15 Los revestimientos protectores y revestimientos y capas promotores de la adhesión se pueden basar en cualquier tipo conocido de químicas orgánicas e inorgánicas usadas en anticorrosión, por ejemplo, resinas epoxi incluidas en el disolvente, sin disolvente y acuosas, resinas de poliésteres, resinas fenólicas, resinas de amino tales como resinas de melamina-formaldehído, urea-formaldehído o de benzoguanamina, resinas de vinilo, resinas alquídicas, cauchos clorados o cauchos ciclados, químicas acrílicas y de estireno-acrílico incluyendo los tipos termoplásticos, termosellado y de autorreticulación, resinas de estireno-butadieno, ésteres de epoxi, revestimientos curables por radiación, revestimientos basados en silicato tales como silicatos ricos en cinc, revestimientos de sol-gel basados en silicatos de alquilo y/o sílices coloidales, películas, tratamientos y revestimientos obtenidos a partir de silanos organofuncionales, así como soluciones de tratamiento previo de metal ácidas o alcalinas tales como las basadas en química de hexafluorosilicato, hexafluorocirconato y hexafluorotitanato, química de sílice coloidal, química de sol-gel, química de silano y química acrílica, así como soluciones de tratamiento previo con imprimación tales como las basadas en química de poliuretano, química de epoxi o química de curado por radiación.

20 Las partículas anticorrosivas de la presente invención pueden actuar como carga para el revestimiento y se pueden incluir en cantidades relativamente grandes de hasta un 40 % en peso basándose en la composición a aplicar y hasta un 80 % en peso basándose en el peso de la película seca. Las cantidades más pequeñas en el intervalo de un 1-10 % en peso o más basándose en la composición también son adecuadas de acuerdo con los requisitos y la naturaleza del revestimiento. Las partículas anticorrosivas también se pueden utilizar en combinación con cualquiera de las tecnologías anticorrosión conocidas que se han revisado anteriormente. Las composiciones Y revestimientos anticorrosivos que contienen las partículas anticorrosivas de la presente invención se pueden formular y preparar con cualquiera de los métodos, técnicas y química de materiales conocidos, usados normalmente en las composiciones y revestimientos de ese tipo.

40 Ejemplos

Los siguientes Ejemplos se proporcionan como ilustraciones específicas de la invención reivindicada. Se debería entender, sin embargo, que la invención no se limita a los detalles específicos que se presentan en los Ejemplos.

45 EJEMPLO 1

Un pigmento anticorrosivo se preparó mezclando físicamente un gel de sílice porosa que tenía un volumen de poro de aproximadamente 1,6 ml/g tal como se determina mediante adsorción de N₂, un gel de sílice microporosa y una sílice tratada con calcio, que tenía un contenido de calcio de 1,5 milimoles/g de sílice, en el que el gel de sílice usado también era microporoso en una proporción de 2:1:1 en peso. La preparación de la sílice tratada con calcio implicó una adición lenta de un 30 % en peso de una suspensión acuosa de hidróxido cálcico con respecto a un 30 % en peso de suspensión acuosa de una sílice microporosa. El producto resultante se envejeció a 90 °C durante 4 horas, antes de filtrar, lavar, secar y moler hasta el tamaño de partícula deseado. El tipo poroso de sílice, una sílice microporosa y la sílice tratada con calcio se pueden obtener como SYLOID® 244, SYLOID® AL1 y SHIELDDEX® AC3, todos disponibles en W. R. Grace & Co. Conn.

55 EJEMPLO 2

Un 20 % en peso de una suspensión acuosa de sílice precipitada que tenía una meso porosidad y una absorción de aceite de aproximadamente 180 tal como se determina mediante DBP se trató mediante adición lenta con un 15 % en peso de suspensión acuosa de hidróxido cálcico en una cantidad que correspondía a un contenido de calcio de 0,125 milimoles/g de sílice. El producto resultante se envejeció a 90 °C durante 4 horas, antes de filtrar, lavar, secar y moler hasta el tamaño de partícula deseado. La sílice precipitada se puede obtener como PERKASIL® SM604, disponible en W. R. Grace & Co. Conn.

65 EJEMPLO 3

Un 30 % en peso de suspensión acuosa de una sílice microporosa se trató mediante adición lenta con un 30 % en peso de suspensión acuosa de hidróxido cálcico en una cantidad que correspondía a un contenido de calcio de 1,5 milimoles/g de sílice. El producto resultante se envejeció a 90 °C durante 4 horas, antes de filtrar, lavar, secar y moler hasta el tamaño de partícula deseado. Este producto se mezcló físicamente con una sílice precipitada que tenía meso porosidad y una absorción de aceite de aproximadamente 180 tal como se determina mediante DBP en una proporción de 11 partes en peso de la sílice precipitada con respecto a 1 parte en peso de la sílice tratada con calcio. La sílice precipitada se puede obtener como PERKASIL® SM604 y la sílice tratada con calcio como SHIELDEX® AC3, ambas disponibles en W. R. Grace & Co. Conn.

Los ensayos anticorrosivos en los ejemplos 1 a 3 se llevaron a cabo en un revestimiento de bobina de poliéster en paneles de ensayo de acero galvanizado Sendzimir que se habían tratado con un tratamiento previo sin cromo en forma de TP10475 disponible en Chemetall GmbH, Frankfurt. Las imprimaciones de poliéster-melamina que contenían los ejemplos se aplicaron una barra aplicadora a los paneles de ensayo con el fin de obtener un grosor de película seca de 5-7 µm y se curaron hasta una temperatura máxima del metal de 214-226 °C. Posteriormente, una capa de acabado de poliéster-melamina se aplicó a una película seca con un grosor de 20-22 µm, seguido por curado hasta una temperatura máxima del metal de 232-241 °C. Las formulaciones usadas se proporcionan a continuación en la Tabla 1. SHIELDEX® C303 (disponible en W. R. Grace & Co. Conn.) es el pigmento anticorrosivo sin cromato principal que se usa en la actualidad en la industria de revestimiento de bobina Y que se usó como una referencia.

Tabla 1a: Formulaciones de Imprimación de Revestimiento de Bobina para evaluar los Ejemplos 1 a 3 en acero galvanizado frente al pigmento anticorrosivo SHIELDEX® C303 (valores en partes en peso)

	1	2	3	4
1). Dynapol LH820	60,99	60,99	60,99	60,99
2). Solvesso 150	5,65	5,65	5,65	5,65
3). DBE	4,47	4,47	4,47	4,47
4). DAA	2,55	2,55	2,55	2,55
5). EBPA	1,61	1,61	1,61	1,61
6). Ejemplo 1	11,04	-	-	-
7). Ejemplo 2	-	11,04	-	-
8). Ejemplo 3	-	-	11,04	-
9). Shieldex C303	-	-	-	11,04
10). Resiflow FL2 *	3,04	3,04	3,04	3,04
11). Tiona 595	4,47	4,47	4,47	4,47
12). Talc IT Extra	2,10	2,10	2,10	2,10
13). Cymel 350	1,77	1,77	1,77	1,77
14). EDBSA	2,32	2,32	2,32	2,32
	100,00	100,00	100,00	100,00
*10 % en Solvesso 150				

En la formulación mencionada anteriormente, DBE es un disolvente de éster dibásico, DAA es alcohol de diacetona y EBPA y EDBSA son respectivamente catalizadores de ácido fosfórico bloqueado con epoxi y ácido sulfónico como sigue a continuación:

EDBSA

	Partes en peso
Acetato de Etilenglicol	71,25

ES 2 675 855 T3

	Partes en peso
Epikote® 828	8,72
Cycat® 600	20,03
	100,00

EBPA

	Partes en peso
Butanol	51,52
Xileno	17,20
Epikote® 828	22,20
Ácido Fosfórico (85 %)	9,08
	100,00

Tabla 1b: Formulaciones de Capa de Acabado de Revestimiento de Bobina para evaluar los Ejemplos 1 a 3 en acero galvanizado frente al pigmento anticorrosivo SHIELDDEX® C303

	% en peso
1). Dynapol LH818 (50 %)	27,32
2). Aerosil 200	0,18
3). Spezienschwarz 4	0,46
4). Lichtgelb 3R	4,92
5). TiO2 CL310	3,01
6). DBE/DAA 2:1	2,37
7). Disparlon L1984	3,64
8). Bayferrox 140M	0,91
9). Solvesso 200	6,38
10). Dynapol LH818 (50 %)	26,23
11). Syloid® ED5	4,10
12). Solvesso 200	5,01
13). DBE/DAA 2:1	3,64
14). Cymel 303	6,38
15). Byk Catalyst VP450	0,18
16). Katalysator 1203	0,91
17). Epikote 828	0,91
18). Solvesso 150	3,46
	100,00

La resistencia a disolvente (Metil Etil Cetona) se usó en un conjunto de los paneles de ensayo como una medición del curado de la película, en los que el número de dobles tratamientos de MEK para eliminar simplemente el

revestimiento y exponer el metal subyacente se determinó por medio de un paño empapado en MEK con una carga de aproximadamente 1 Kg. A continuación se prepararon los paneles revestidos restantes para resistencia a corrosión y resistencia química mediante la introducción un aparato de rayado transversal a través del metal y un borde biselado. Una región de daño por impacto también se introdujo desde el lado inverso del panel de ensayo por medio de un Aparato de Ensayo de Impacto Gardener (que se puede obtener en Erichsen Test Equipment) bajo una carga de 184,34 kg.cm (160 inch.lbs). Después de proteger el lado inverso de los paneles con una lámina de PVC transparente, algunos de los paneles se sometieron a la pulverización con sal de acuerdo con la norma ASTM B117 durante 1000 horas. para evaluar la resistencia a álcalis, un conjunto adicional de paneles de ensayo se sumergió en un baño alcalino a un pH de 12 durante un periodo de 7 días. En ambos casos, después de finalizar el ensayo, los paneles se retiraron, se aclararon brevemente, se secaron y se evaluaron en 30 minutos.

La evaluación después de la pulverización con sal implicó la clasificación de la cantidad de corrosión formada en la región de daño por impacto y en la región rayada. Las clasificaciones se proporcionaron en una escala de 0 a 10 en la que 0 significa sin descomposición y 10 significa descomposición completa. Adicionalmente, la cantidad de pérdida de adhesión en el rayado medido a partir del rayado en mm se evaluó eliminando cualquier pintura adherida ligeramente adherida usando un cuchillo y cinta adhesiva y el alcance de la deformación plástica en el borde o formación de ampollas en el borde biselado se midió en mm. Una evaluación visual del alcance de la descomposición se proporcionó a los paneles de ensayo después de exposición a la solución alcalina en la que las clasificaciones también se encontraban en una escala de 0 a 10. Los resultados para los ejemplos 1 a 3 frente a SHIELDDEX® C303 se muestran a continuación en la Tabla 2.

EJEMPLO 4

Los resultados del ensayo en los Ejemplos 1 a 3 frente al pigmento de referencia se proporcionan en la Tabla 2.

Tabla 2

	Corrosión por Impacto (0 a 10)	Corrosión por Rayado (0 a 10)	Adhesión por Rayado (mm)	Deformación Plástica en el Borde (mm)	Resistencia a Álcalis (0 a 10)	Resistencia a MEK (n.º de frotamientos)
Ejemplo 1	1	1	0	3	1	> 100
Ejemplo 2	1	1	1	3	1	> 100
Ejemplo 3	1	1	1	3	1	> 100
SHIELDDEX C303	1	1	4	4	3	60

Se puede observar que los ejemplos de la presente invención muestran un aumento de la adhesión por rayado, resistencia a álcalis y niveles más elevados de curado que el pigmento de referencia.

EJEMPLO 5 (Ejemplo Comparativo)

En un recipiente se cargaron 260 g de una solución al 50 % de ácido fosfórico. Se añadieron 1963 g de una suspensión acuosa de hidróxido cálcico al 5 % en peso lentamente con control de temperatura y pH. Durante la adición, la temperatura máxima alcanzada fue de 70 °C y el producto resultante tenía un pH de aproximadamente 6. El producto resultante se lavó, se secó y se molió hasta el tamaño de partícula deseado. El análisis de rayos X mostró que el material era Monetita.

EJEMPLO 6

En un recipiente se cargaron 475,3 g de una suspensión acuosa al 20 % en peso de sílice precipitada que tenía meso porosidad y una absorción de aceite de aproximadamente 180 tal como se determina mediante DBP y se añadieron 110,33 g de una solución al 50 % de ácido fosfórico. La adición de ácido dio como resultado una reducción considerable de la viscosidad y en consecuencia propiedades de manipulación más fáciles. Se añadieron 941,9 g de una suspensión acuosa de hidróxido cálcico al 5 % en peso lentamente con control de temperatura y pH. La temperatura máxima alcanzada fue de 30 °C y el producto resultante tenía un pH de aproximadamente 7. El producto resultante se lavó, se secó y se molió hasta el tamaño de partícula deseado. El análisis de rayos X mostró que la fase de fosfato era Brushita. La sílice precipitada se puede obtener como PERKASIL® SM604, disponible en W. R. Grace & Co. Conn.

EJEMPLO 7

En un recipiente se cargaron 475,3 g de una suspensión acuosa al 20 % en peso de sílice precipitada que tenía meso porosidad y una absorción de aceite de aproximadamente 180 tal como se determina mediante DBP y se añadieron 110,33 g de una solución al 50 % de ácido fosfórico. La adición de ácido dio como resultado una reducción considerable de la viscosidad y en consecuencia propiedades de manipulación más fáciles. Se añadieron lentamente 915,42 g de una suspensión acuosa de hidróxido cálcico al 5 % en peso e hidróxido de magnesio en una proporción molar de calcio con respecto a magnesio de 85:15, con control de temperatura y pH. La temperatura máxima alcanzada fue de 30 °C y el producto resultante tenía un pH de 7. El producto resultante se lavó, se secó y se molió hasta el tamaño de partícula deseado. El análisis de rayos X mostró que la fase de fosfato principal era Brushita. La sílice precipitada se puede obtener como PERKASIL® SM604, disponible en W. R. Grace & Co. Conn.

EJEMPLO 8

En un recipiente se cargaron 84,44 g de una solución al 50 % de ácido fosfórico y se añadieron 75 g de un gel de sílice poroso que tenía un volumen de poro de 1,6 ml/g tal como se determina mediante adsorción de N₂ para producir una concentración de suspensión de un 30 %. Sin el ácido, solamente podría haber sido factible una concentración de suspensión de un 10 %. Se añadieron lentamente 700,58 g de una suspensión acuosa de hidróxido cálcico al 5 % en peso e hidróxido de magnesio en una proporción molar de calcio con respecto a magnesio de 85:15, con control de temperatura y pH. La temperatura máxima alcanzada fue de 30 °C y el producto resultante tenía un pH de aproximadamente 7. El producto resultante se lavó, se secó y se molió hasta el tamaño de partícula deseado. El análisis de rayos X mostró que la fase de fosfato principal era Brushita. El gel de sílice se puede obtener como SYLOID® 244, disponible en W. R. Grace & Co. Conn.

EJEMPLO 9

En un recipiente se cargaron 57 g de una solución al 50 % de ácido fosfórico combinada con ácido 2-hidroxifosfonacético en una proporción molar de 95:5 y se añadieron 48,5 g de un gel de sílice poroso que tenía un volumen de poro de 1,6 ml/g tal como se determina mediante adsorción de N₂ para producir una concentración de suspensión de un 30 %. Se añadieron lentamente 460,2 g de una suspensión acuosa de hidróxido cálcico al 5 % en peso e hidróxido de magnesio en una proporción molar de calcio con respecto a magnesio de 85:15, con control de temperatura y pH. La temperatura máxima alcanzada fue de 30 °C y el producto resultante tenía un pH de 7. El producto resultante se lavó, se secó y se molió hasta el tamaño de partícula deseado. El análisis de rayos X mostró que la fase de fosfato principal era Brushita. El gel de sílice se puede obtener como SYLOID® 244, disponible en W. R. Grace & Co. Conn.

Los ensayos anticorrosivos también se llevaron a cabo en los Ejemplos 6 a 9. En este caso, una dispersión acrílica acuosa se usó como el medio de ensayo y como sustrato se usó acero enrollado en frío. Los revestimientos, que contienen los ejemplos se aplicaron con una barra aplicadora a los paneles de ensayo (Q-Panels S412 disponibles en Q-Panel Co.) con el fin de obtener una película seca con un grosor de 40 µm. El secado se realizó durante siete días a temperatura ambiente. Los Ejemplos 6 a 9 no tienen cinc y se compararon frente al pigmento anticorrosivo a base de cinc disponible en el mercado representativo, Heucophos® ZPO (disponible en Heubach GmbH) que se usa normalmente en revestimientos acrílicos acuosos. SHIELDEX® AC5 (disponible en W. R. Grace & Co. Conn.) y Heucophos® CHP (disponible en Heubach GmbH), pigmentos anticorrosivos sin cinc disponibles en el mercado, también se incluyeron como referencias. El Ejemplo 5 también se usó como una referencia, lo que representa un pigmento similar a los ejemplos 6 a 9 pero sin óxido inorgánico. Las formulaciones usadas se proporcionan a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3: Formulaciones Acrílicas Acuosas para evaluar los Ejemplos 6 a 9 en acero enrollado en frío frente a pigmentos anticorrosivos SHIELDEX® C303, Heucophos® ZPO y Heucophos® CHP.

	1	2	3	4	5
1). Neocryl XK-85	11,20	11,20	11,20	11,20	11,20
2). Agua	5,23	5,23	5,23	5,23	5,23
3). Drew 210-693	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
4). Ayd W33 Disperso	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43
5). Acrysol TT935	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
6). Agua	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30

ES 2 675 855 T3

	1	2	3	4	5
7). Ser-AD FA179	0,48	0,48	0,48	0,48	0,42
8). Butil Glicol	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15
9). Neocryl BT-24	2,74	2,74	2,74	2,74	2,74
10). Aerosil R972	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
11a). Ejemplo 5	3,39	-	-	-	-
11b). Ejemplos 6 a 9	-	3,39	-	-	-
11c). Shieldex® AC5	-	-	3,39	-	-
11d). Heucophos ZPO	-	-	-	6,72	-
11e). Heucophos CHP	-	-	-	-	6,72
12). TiO ₂ Kronos 2190	4,31	4,31	4,31	4,15	4,15
13). Talco 20MOOS	10,18	10,18	10,18	9,81	9,81
14). Hostatint Negro GR-30	0,81	0,81	0,81	0,78	0,78
15). Neocryl XK-85	44,66	44,66	44,66	42,64	42,64
16). Texanol	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
17). Nacorr 1652	1,91	1,91	1,91	1,91	1,91
18). Resydrol AX	5,06	5,06	5,06	5,06	5,06
19). Butil Glicol	2,42	2,42	2,42	2,42	2,42
	1	2	3	4	5
20). Octa Soligen Co-10 %	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
21). Amoniaco al 25 %	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
22). Agua	1,20	1,20	1,20	0,96	0,96
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Los paneles revestidos se rayaron a través del metal y se sometieron a la pulverización con sal (de acuerdo con la norma ASTM B117) durante 240 horas. Posteriormente, los paneles se aclararon brevemente, se secaron y se evaluaron en 30 minutos de retirada de la cabina de pulverización con sal.

5 La evaluación después de la pulverización con sal implicaba la clasificación de la cantidad de corrosión formada en la región rayada, la cantidad de formación de ampollas y la cantidad de corrosión a través de la película formada sobre la superficie del panel de ensayo. Las clasificaciones se proporcionaron en una escala de 0 a 10 en la que 0 significa sin descomposición y 10 significa descomposición completa. Además, la cantidad de pérdida de adhesión en el rayado medido a partir del rayado en mm se evaluó eliminando cualquier pintura adherida ligeramente usando un cuchillo y cinta adhesiva. El alcance de la pérdida de adhesión sobre la superficie del panel también se evaluó por medio de un ensayo de rayado cuadrado, eliminando cualquier pintura adherida ligeramente por medio de cinta adhesiva después de rayado cuadrado. Las clasificaciones se dan en una escala de 0 a 5 con 5 indicando una pérdida de adhesión completa. Los resultados para los Ejemplos 6 a 9 frente al Ejemplo 5, SHIELDX® AC5, Heucophos® ZPO y Heucophos® CHP se muestran a continuación en la Tabla 4.

EJEMPLO 10

Los resultados del ensayo en los Ejemplos 6 a 9 en comparación con las referencias se proporcionan en la Tabla 4 que sigue a continuación.

Tabla 4

	Corrosión por Rayado (0 a 10)	Adhesión por Rayado (mm)	Formación de Ampollas (0 a 10)	Corrosión a Través de la Película (0 a 10)	Adhesión de Rayado Cuadrulado (0 a 5)
Ejemplo 5 (Referencia)	6	1	3	7	3
Ejemplo 6	4	0	1	4	1
Ejemplo 7	3	0	1	4	0
Ejemplo 8	2	0	1	4	0
Ejemplo 9	2	0	0	3	0
SHIELDEX AC5	7	2	4	9	2
Heucophos ZPO	5	1	0	2	4
Heucophos CHP	6	1	4	7	2

5 Los resultados en la Tabla 4 demuestran que los ejemplos de la presente invención proporcionan propiedades anticorrosión superiores en comparación con los pigmentos de referencia sin metales pesados y sin cinc disponibles en el mercado, en particular en términos de corrosión por rayado, adhesión por rayado, adhesión de rallado cuadrulado, resistencia a la formación de ampollas y resistencia a la corrosión a través de la película. En comparación con la referencia a base de cinc, los ejemplos de la presente invención presentaban de nuevo menos corrosión por rayado y menos pérdida por adhesión y mejor adhesión de rallado cuadrulado, funcionando del mismo modo o de un modo bastante similar en resistencia a la formación de ampollas y corrosión a través de la película.

15 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 describe y se reivindica en el presente documento. Para las personas con una experiencia habitual en la materia puede ser evidente, después de una revisión de las realizaciones a modo de ejemplo y la descripción en el presente documento, que son posibles modificaciones y variaciones adicionales. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en el resto de la memoria descriptiva, son en peso a menos que se especifique de otro modo. Además, cualquier intervalo de números mencionados en la memoria descriptiva o en las reivindicaciones, tales como los que representan un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, está destinado a su incorporación literalmente de forma expresa en el presente documento o referencia o de otro modo, cualquier número que entra dentro de ese intervalo, incluyendo cualquier subconjunto de números dentro de cualquier intervalo mencionado de ese modo. Por ejemplo, siempre que se desvele un intervalo numérico con un límite inferior, R_L , y un límite superior R_U , cualquier número R que entre dentro del intervalo se desvela de forma específica. En particular, los siguientes números R dentro del intervalo se desvelan de forma específica: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, en la que k es una variable que varía de un 1 % a un 100 % con un incremento de un 1 %, por ejemplo, k es un 1 %, un 2 %, un 3 %, un 4 %, un 5 % ... un 50 %, un 51 %, un 52 %, ... un 95 %, un 96 %, un 97 %, un 98 %, un 99 %, o un 100 %. Además, cualquier intervalo numérico representado por cualquiera de los valores de R , tal como se ha calculado anteriormente también se desvela de forma específica. Cualquier modificación de la invención, además de las que se muestran y se describen en el presente documento, llegaron a ser evidentes para las personas con experiencia en la materia a partir de la descripción precedente. Se pretende que todas las modificaciones de ese tipo entren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

35

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de partículas anticorrosivas que comprende:
 - 5 (a) fluido, y
 - (b) partículas anticorrosivas que comprenden óxidos inorgánicos que comprenden sílice o alúmina modificada con cationes de metal polivalente que tienen mesoporosidad y/o macroporosidad de modo que el tamaño de poro promedio está entre 3 nm y 80 nm y un volumen de poro promedio de al menos 0,2 ml/g.
- 10 2. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho tamaño de poro promedio está entre 4 nm y 50 nm.
3. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las partículas de óxido inorgánico comprenden sílice o una mezcla de partículas de óxido inorgánico en la que al menos un componente es sílice precipitada.
- 15 4. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las partículas de óxido inorgánico comprenden gel de sílice o una mezcla de partículas de óxido inorgánico en la que al menos un componente es gel de sílice.
5. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho fluido comprende agua, agente formador de complejos, aglutinante, formador de película, bactericida o polímero.
- 20 6. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichas partículas tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 10 μm .
7. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichas partículas tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 1 μm .
- 25 8. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho volumen de poro promedio es de 0,2 ml/g a 3 ml/g.
- 30 9. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho volumen de poro promedio es de 0,4 ml/g a 1,2 ml/g.
10. Un revestimiento que comprende la dispersión de la reivindicación 1.
- 35 11. Un polvo de partículas anticorrosivas que comprende:
 - 40 (a) partículas anticorrosivas que comprenden óxidos inorgánicos que comprenden sílice o alúmina modificada con cationes de metal polivalente que tienen mesoporosidad y/o macroporosidad de modo que el tamaño de poro promedio está entre 3 y 80 nm y un volumen de poro promedio de al menos 0,2 ml/g.
12. Un polvo de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho tamaño de poro promedio está entre 4 nm y 50 nm.
13. Un revestimiento que comprende el polvo de la reivindicación 11.