



(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **08/06/2005** (51) Int. Cl.⁷: **C09K 15/00**
(22) Fecha de presentación: **03/12/2003**
(21) Número de solicitud: **PA03011109**

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL I. P. N.
Av. I.P.N., 2508 07360 Distrito Federal MX**

(72) Inventor(es):
**LUZ MARIA REINA AVILES ARELLANO
Libramiento Norponiente No. 2000 Fraccionamiento
Real de Juriquilla Queretaro 76230 MX**

(74) Representante:
**MARTHA FIGUEROA PEREZ
Av. Instituto Politécnico Nacional numero
2508 Distrito Federal 07360 MX**

(54) Título: **COMPOSICIONES PARA RECUBRIMIENTO RESISTENTES A LA CORROSION AMBIENTAL Y A LA
OXIDACION.**
(54) Title: **COATING COMPOSITIONS, WHICH ARE RESISTANT TO ENVIRONMENTAL CORROSION AND
OXIDATION.**

(57) Resumen

En la presente invencion se describen recubrimientos ceramicos transparentes a base de SiO₂. La materia prima es una suspension de silice coloidal, la cual puede tener diferentes porcentajes de SiO₂ y a la cual se anade metasilicato de sodio como adhesivo y cantidades menores de KOH; con la adiccion de un pequeno volumen de una emulsion acrilica se evita la corrosion del sustrato. Asi mismo la adiccion de una pequena concentracion de melaza, mejora las propiedades hidrofobicas del material.

(57) Abstract

The present invention refers to SiO₂-based transparent ceramic compositions, which use a suspension of colloidal silica as a raw material. Sodium metasilicate is added to the composition acting as an adhesive, as well as KOH but in lower amounts. With the addition of a small volume of an acrylic emulsion the corrosion of the substrate is avoided. Moreover, the addition of a small concentration of molasses improves the hydrophobic properties of the material.

Composiciones para recubrimientos resistentes a la corrosión ambiental y a la oxidación

Campo de la invención.

- 5 La presente invención se relaciona con el campo de los materiales cerámicos, más específicamente con el desarrollo de procesos para la obtención de recubrimientos mejorados con base sílice resistentes a la corrosión y oxidación ambiental.

Antecedentes de la invención.

- 10 La exposición al medio ambiente de cualquier superficie metálica le produce un daño gradual que puede ir desde un simple deterioro de la apariencia hasta la inutilidad del objeto o del material. En superficies metálicas (como cobre, plata, hierro, etc.), los cambios se deben a la reacción de elementos en la atmósfera como lo es, por ejemplo el fenómeno de la oxidación.

15

Aunque la apariencia de muchas superficies no es importante, los daños por corrosión pueden inutilizarlas; la manera de evitar estos problemas es la modificación de sus superficies, sin embargo, este proceso podría significar un incremento considerable en sus costos. Esto implica la necesidad de tener procesos baratos y efectivos para modificar la

20 superficie de diferentes materiales, que permitan incrementar su resistencia a la exposición ambiental y por tanto que alarguen el tiempo de utilización de los mismos. La aplicación de recubrimientos poliméricos sobre diversos tipos de superficie ha tenido buenos resultados, ya que además de protegerlas pueden mejorar su aspecto. Sin embargo los recubrimientos cerámicos son más estables y de mayor resistencia a

25 condiciones ambientales extremas y se pueden aplicar sobre diferentes tipos de substratos metálicos.

Dentro de este contexto, varios procesos se han utilizado para la preparación de recubrimientos protectores de diferentes tipos de superficies.

30

Por ejemplo, el proceso sol-gel se presenta como una alternativa para preparar recubrimientos de materiales cerámicos a partir de compuestos metalorgánicos. En el

proceso se obtiene una red de un óxido del metal base del compuesto, mediante las reacciones de hidrólisis y condensación. La primera reacción tiene lugar con formación de enlaces silanol (Si-OH) y partir de estos tiene lugar la siguiente reacción de condensación o polimerización^{1,2,3,4,5}. Cabe notar que los recubrimientos preparados por este proceso han mostrado no ser barreras efectivas para los diversos agentes oxidantes y corrosivos. Esto se debe a su espesor y a que su estructura es demasiado abierta o porosa.

Otras alternativas consisten en la utilización de silicatos. Varios documentos de patente mencionan el uso de una mezcla de silicatos y óxidos de metales (M. Takimoto, M. Izumi, H. Yamamoto) y silicatos y compuestos metalorgánicos de silicio parcialmente hidrolizados (H. Kushida, K. Hamano, Y. Imazawa, K.I. Kanagawa), en la formulación de soluciones para recubrir diferentes tipos de sustratos y en especial metálicos. L.E. Campbell menciona el uso de una mezcla de silicatos alcalinos de sodio y potasio con al menos el 50 % de los metales alcalinos como potasio y óxidos metálicos en concentraciones de por lo menos 1.5 % para la obtención de recubrimientos resistentes al agua. Para este tipo de materiales se utilizan temperaturas de curado de 40-150°C con el propósito de realizar la precipitación de las fases cristalinas. La adición de pequeñas concentraciones de sales de metales pesados hace que el curado del recubrimiento sea más uniforme y que se realice la precipitación de la sílice. R.W. Beers describe el uso de una mezcla de varios compuestos metalorgánicos con silicato de sodio para la obtención de un recubrimiento hidrofóbico. El aglomerante de la solución para recubrimiento consiste de una combinación crítica de un silicato o sílice coloidal y un ión que desaparece, preferiblemente sílice coloidal estabilizada con amoníaco. De acuerdo con esta información el recubrimiento es auto-consolidante y con buena resistencia al agua y a la humedad. En la patente también se describe el uso de una mezcla de silicatos de sodio-litio que también son autoconsolidantes e hidrofóbicos.

Debido a lo anterior, resulta importante el desarrollo de procesos y composiciones mejoradas para la obtención de recubrimientos de superficies que sean más resistentes a las condiciones medio-ambientales y que permitan conservar por un mayor tiempo las características de aspecto y funcionalidad de dichas superficies recubiertas.

Breve descripción de las figuras.

Figura 1. Se observa un diagrama esquemático del proceso de la invención para la preparación de soluciones y recubrimiento de piezas y objetos metálicos.

5 Objetivos de la invención.

Por lo anterior es uno de los objetivos de la invención proporcionar composiciones mejoradas para recubrimiento de superficies metálicas resistentes a la corrosión ambiental y a la oxidación.

Otro de los objetivos de la invención es proporcionar composiciones mejoradas para recubrimiento de superficies metálicas a base de sílice que sean resistentes a la corrosión ambiental y a la oxidación.

Otro de los objetivos de la invención es proporcionar métodos mejorados que permitan recubrir superficies metálicas utilizando las composiciones mejoradas de la invención.

15 Descripción detallada de la invención.

Las composiciones de recubrimiento de la invención permiten obtener superficies metálicas resistentes a la corrosión ambiental y a la oxidación.

Los recubrimientos obtenidos en la presente invención, son preparados usando sílice coloidal. La materia prima básica en este proceso es una suspensión de sílice coloidal y por tanto en ella ya se ha realizado la reacción de hidrólisis para la formación de silanoles superficiales, llevándose a cabo solamente la reacción de condensación en el proceso. En este proceso, para lograr una buena densificación de las partículas de sílice y una buena adherencia substrato-recubrimiento se hace necesario modificar la estructura tridimensional de la sílice por medio de ciertos agentes como el hidróxido de potasio (KOH), pues de otro modo el recubrimiento tiene una estructura granular y fácilmente se desprende del substrato. Las propiedades del recubrimiento obtenido dependen fuertemente del tipo de modificador de superficie, de la concentración del mismo y de la sílice en la solución inicial.

30

En general con el proceso de la invención, se pueden aplicar recubrimientos en el interior y/o el exterior de objetos con formas complejas con espesores de varias micras con un

espesor uniforme sobre grandes áreas. Adicionalmente, los recubrimientos pueden ser aplicados a diversos tipos de materiales como metales y cerámicos y el equipo para su aplicación no es costoso. La aplicación de los recubrimientos se realiza a baja temperatura; seguido de un tratamiento térmico, también a baja temperatura (menor de 5 200°C) con el propósito de densificarlos (sinterizarlos) de manera más rápida.

Las composiciones de la invención comprenden elementos tales como:

- 10 a) Sílice coloidal, el cual se encuentra en suspensión y su grado de dispersión puede variar desde un 5 a un 10% en peso con respecto del peso total de la composición, hasta un 30 a 40%. Además el sílice coloidal agregado puede tener diferentes tamaños de partícula, dependiendo de la calidad y del procesado del silicato de sodio original.
- 15 b) Un hidróxido de metal alcalino que puede estar en escamas perlas o en solución. Aunque puede utilizarse cualquiera de los conocidos en el campo técnico, se prefiere el hidróxido de potasio (KOH), el cual se utiliza en concentraciones tales que permitan la obtención de soluciones de baja viscosidad, y
- c) Un aglomerante como metasilicato de sodio, el cual puede ser grado técnico pentahidratado.

20 De manera opcional y cuando se quieran reforzar las propiedades hidrofóbicas del recubrimiento, a la composición anterior puede adicionarse un segundo aglomerante (ver figura 1, A2), el cual se selecciona del grupo que consiste de resina acrílica comercial, ión calcio o melaza. Esta última además dará además una coloración ligeramente ámbar, permitiendo incrementar el aspecto estético de la superficie cuando así se requiera.

25

El recubrimiento que se obtiene con la aplicación de las composiciones de la invención en superficies, es transparente y resistente a la oxidación por varias horas a temperaturas de hasta 350°C y con la adición de una resina acrílica comercial es resistente al ataque de los agentes del medio ambiente, tales como oxígeno y vapor de agua. La adición de una 30 pequeña concentración de una melaza grado técnico, mejorará las propiedades hidrofóbicas del material y dará una coloración ligeramente ámbar.

Como una de las ventajas de la invención, la presencia del KOH en la mezcla da como resultado la obtención de soluciones de baja viscosidad, apropiada para la obtención de recubrimientos de alrededor de 0.8 pudiéndose obtener recubrimientos de mayor espesor con capas múltiples.

5

Por otra parte, el proceso de la invención consiste en las siguientes etapas:

1. Preparación de la composición de recubrimiento.

- 10 a) Adición de sílice coloidal. Se mide con una probeta la cantidad de sílice coloidal a partir de una suspensión de sílice del 30 % (puede ser 20 % ajustando la cantidad de material) y se vacía en el recipiente donde se preparará la mezcla, agregándole posteriormente agua para dilución. Estas mezclas se realizan con agitación mecánica por un mínimo de 5 minutos a unas 400 rpm.
- 15 b) Adición de base de metal alcalino. Se agrega el hidróxido de potasio (KOH) a la solución obtenida en la etapa 1 con agitación por 2 minutos adicionales. La agitación no debe interrumpirse durante y después de agregado del álcali.
- c) Adición de aglomerante 1. Se agrega el metasilicato de sodio (ver figura 1, aglomerante A1) y se continúa con la agitación por 5 minutos más.
- 20 d) Adición de aglomerante 2. Por último cuando se quieran reforzar las propiedades hidrofóbicas del recubrimiento, se adiciona una resina acrílica comercial, ión calcio o melaza (ver figura 1, aglomerante A2). Esta última dará además una coloración ligeramente ámbar.

2. Consolidación del recubrimiento.

- 25 Después de someter a la superficie a recubrir a la composición, el recubrimiento se consolida sobre la superficie mediante la formación de enlaces entre las partículas de sílice, sometiendo la composición obtenida en la etapa 1 a temperaturas desde 180°C hasta 200°C utilizando cualesquier fuente térmica, como por ejemplo resistencias disipadoras de calor, soplete aire/gas, hornos de todos tipos, etc. Los tiempos de
- 30 tratamiento térmico deberán ser mayores a 5 minutos.

Con la finalidad de ilustrar la invención se incluyen los siguiente ejemplos, sin que estos sean limitantes del alcance de la misma.

Ejemplo 1. Recubrimiento de piezas de cobre.

5 En este ejemplo se describe el proceso para obtener un recubrimiento sobre placas de cobre, piezas de forma irregular incluyendo alambre del mismo material.

Con una probeta se miden 50 ml de sílice coloidal al 30 % de sólidos, con relación (R) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de alrededor de 50. Se adicionan 70 ml de agua destilada o de la llave, con agitación continua por 5 minutos. Se pesan 2.46 gr de KOH y se adicionan despacio a la
10 mezcla anterior con agitación por 2 minutos más. Después lentamente se adiciona una solución de metasilicato de sodio (previamente preparada disolviendo 12.5 gr de metasilicato de sodio en 70 ml de agua) con agitación por 5 minutos más. Finalmente con agitación se adicionan 80 ml de agua para completar 150 ml totales. Esta mezcla se somete a reacción a 60°C por 1.5 horas o hasta que la suspensión se torne transparente.

15

Con el material así preparado se pueden recubrir por inmersión, drenado, atomización o con brocha fina placas metálicas o piezas de forma irregular. El material recubierto se introduce en una estufa a 180°C o se seca con soplete aire/gas cuidando de no sobrepasar por mucho tiempo este valor de temperatura. El recubrimiento será resistente
20 a la corrosión por efecto de la temperatura cuando se somete a temperaturas de hasta 300°C y por varias horas cuando se somete a temperaturas mayores. Otra característica importante del recubrimiento es que es transparente para ciertas aplicaciones como por ejemplo artesanales.

25 En éste ejemplo la presencia del KOH en la mezcla dió como resultado la obtención de soluciones de baja viscosidad, apropiada para la obtención de recubrimientos de alrededor de 0.8 pudiéndose obtener recubrimientos de mayor espesor con capas múltiples.

Ejemplo 2. Recubrimiento de placas o alambres de cobre o acero al carbono.

30 En este ejemplo se describe el proceso para obtener un recubrimiento sobre placas de cobre, o de un acero al carbono de forma irregular o alambres del mismo material.

- Con una probeta se miden 50 ml de sílice coloidal al 30 % de sólidos, con relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (R) de alrededor de 50. Se adicionan 70 ml de agua, destilada o de la llave, con agitación continua por 5 minutos. En 5 ml de agua se disuelven aproximadamente 1.2 gr de resina acrílica y se incorporan a la solución de sílice coloidal lentamente. Se pesan 2.46 gr de KOH y se agregan despacio a la mezcla anterior con agitación por 2 minutos adicionales. Después lentamente se adiciona una solución de metasilicato de sodio (previamente preparada disolviendo 12.5 gr de metasilicato de sodio en 70 ml de agua) con agitación por 5 minutos más.
- 10 Con el material así preparado se pueden recubrir por inmersión, drenado, atomización o con brocha fina placas metálicas o piezas de forma irregular metálicas. El material recubierto se introduce en una estufa a 180°C o se seca con soplete aire/gas cuidando de no sobrepasar por mucho tiempo este valor de temperatura. El recubrimiento obtenido es resistente a la acción del medio ambiente corrosivo y tiene cierto grado de hidrofobicidad por la presencia de los grupos hidrocarbonados de la resina.

De nuevo, la presencia del KOH en la mezcla da como resultado la obtención de soluciones de viscosidad apropiada para la obtención de recubrimientos de alrededor de 0.8 cp pudiéndose obtener recubrimientos de mayor espesor con capas múltiples.

20

Ejemplo 3. Recubrimiento de placas o piezas de forma irregular de cobre.

En este ejemplo se describe el proceso para obtener un recubrimiento sobre placas de cobre, piezas de forma irregular incluyendo alambre del mismo material.

- Con una probeta se miden 50 ml de sílice coloidal al 30 % de sólidos, con relación (R) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de alrededor de 50. Se adicionan 70 ml de agua, destilada o de la llave con agitación continua por 5 minutos. Se pesan 2.46 gr de KOH y se adicionan despacio a la mezcla anterior con agitación por 2 minutos más. Después lentamente se adiciona una solución de metasilicato de sodio (previamente preparada disolviendo 12.5 gr de metasilicato de sodio en 70 ml de agua) con agitación por 5 minutos más. Finalmente se mezcla 1 gr de melaza con 10 ml de agua y se adicionan a la mezcla anterior con agitación por 2 minutos más.

Con el material así preparado se pueden recubrir por inmersión, drenado o atomización placas metálicas o piezas de forma irregular o figuras de los mismos materiales de forma irregular. El material recubierto se introduce en una estufa a 200°C o se seca con soplete aire/gas cuidando de no sobrepasar por mucho tiempo este valor de temperatura. El recubrimiento obtenido será hidrofóbico y tendrá una coloración ámbar que puede variar en intensidad dependiendo de la concentración del material generador de partículas de carbono.

Referencias.

- 10 1. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra y D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.
2. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry y F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 1988, 65.
3. J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich, *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Eds. Wiley, New York, 1988, 183.
- 15 4. D.W. Schaefer y K.D. Keefer, *Better ceramics through chemistry*, Elsevier, N.Y., 1984.
5. C.J. Brinker, K.D. Keefer y D.W. Schaefer, *J. of Non-Crystalline Solids*, 1984, 1-14
6. USPat 5,438,083, 1995. M. Takimoto, M. Izumi, H. Yamamoto.
7. USPat 5,091,224, 1992. H. Kushida, K. Hamano, Y. Imazawa, K.I. Kanagawa.
8. USPat 4,125,651. 1978. L.E. Campbell.
- 20 9. USPat 3,893,864, 1975. R.W. Beers.

Reinvindicaciones.

1. Una composición para recubrimiento de piezas y objetos metálicos y cerámicos con viscosidad controlada caracterizada porque comprende:
 - a) 50 ml de sílice coloidal al 30% de sólidos,
 - 5 b) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de alrededor de 50,
 - c) 70 ml de agua destilada,
 - d) 2.46 gr de KOH, y
 - e) 2.5 grs. de metasilicato de sodio disueltos en 70 ml de agua.
2. La composición para recubrimiento de la reivindicación 1 caracterizada porque puede
10 incluir una pequeña concentración de resina acrílica para cerrar la porosidad de la superficie y aumentar la hidrofobicidad del recubrimiento.
3. La composición para recubrimiento de la reivindicación 1 caracterizada por que además comprende una cantidad de melaza como generadora de partículas de carbón que permite mayor hidrofobicidad y al quemarse una coloración ámbar del
15 recubrimiento.
4. Un método para preparar una composición para recubrimiento de la reivindicación 1 caracterizada por que comprende los pasos de:
 - a) Se miden en una probeta 50 ml de sílice coloidal al 30% de sólidos con relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de alrededor de 50.
 - 20 b) Se adicionan 70 ml de agua destilada o de la llave con agitación continua por 5 minutos a 400 rpm.
 - c) Se pesan 2.46 gr de KOH y se adicionan despacio a la mezcla con agitación por dos minutos mas
 - d) Lentamente se adiciona una solución de metasilicato de sodio previamente
25 preparada disolviendo 12.5 gr de metasilicato de sodio en 70 ml de agua agitando por 5 minutos mas
 - e) Con agitación se adicionan 80 ml de agua hasta completar 150 ml totales y
 - f) Cuando se quieren reforzar las propiedades hidrofóbicas del recubrimiento, se adiciona resina acrílica, ión calcio o melaza.
 - 30 g) La mezcla se somete a reacción a 60°C por 1.5 hr o hasta que la suspensión se torne transparente.

5. Un método de conservación y preservación de objetos y superficies metálicas y cerámicas expuestas a la intemperización, corrosión y oxidación el cual consiste en:
 - a) aplicar una capa de la composición de las reivindicaciones 1 a 3 ya sea por inmersión, drenado, atomización o con brocha a dichos objetos o superficies, y
 - b) posteriormente para su secado, el material recubierto se introduce en una estufa 180°C o con un soplete aire/gas cuidando de no sobrepasar la temperatura.

Resumen.

En la presente invención se describen recubrimientos cerámicos transparentes a base de SiO_2 . La materia prima es una suspensión de sílice coloidal, la cual puede tener diferentes porcentajes de SiO_2 y a la cual se añade metasilicato de sodio como adhesivo y 5 cantidades menores de KOH; con la adición de un pequeño volumen de una emulsión acrílica se evita la corrosión del sustrato. Así mismo la adición de una pequeña concentración de melaza, mejora las propiedades hidrofóbicas del material.

FIGURA 1

