

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 843 743**

21 Número de solicitud: 202030035

51 Int. Cl.:

C04B 35/524 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

20.01.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.07.2021

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

17.01.2022

Fecha de concesión:

08.02.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

15.02.2022

73 Titular/es:

PRIMALCHIT SOLUTIONS, S.L. (100.0%)
Ribera, 18 pta. 14
46002 VALENCIA (Valencia) ES

72 Inventor/es:

LLOBELL LLEO, Juan Ramón y
GARCIA MONDRIA, Regina María

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **ESMALTE ANTICORROSIVO DE MATERIAL CARBONOSO, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO**

57 Resumen:

Esmalte anticorrosivo de material carbonoso, su procedimiento de obtención y su uso.

La presente invención describe un recubrimiento continuo esmáltico anticorrosivo que se caracteriza porque comprende un esmalte vítreo carbonoso con una estructura amorfa, con un contenido en átomos de carbono superior al 40 % con respecto al total de átomos y donde dichos átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y sp^3 , y tiene un espesor uniforme sobre la superficie del sustrato que puede variar entre un 1 nm y 100 nm. También es objeto de la presente invención, el procedimiento para la obtención de dicho recubrimiento continuo esmáltico anticorrosivo, y su uso para formar, sobre la superficie de un sustrato, una capa continua resistente a la corrosión, la oxidación química y ambiental.

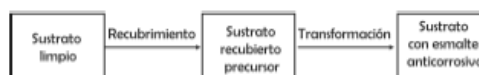


Figura 1

ES 2 843 743 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

ESMALTE ANTICORROSIVO DE MATERIAL CARBONOSO, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO

5

SECTOR TÉCNICO

La presente invención describe recubrimientos continuos esmálticos anticorrosivos constituidos por una película delgada de material vítreo carbonoso amorfo que puede
10 incorporar o no componentes particulados y procedimientos adecuados que permiten el recubrimiento con este esmalte de objetos de cualquier forma espacial y tamaño.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Existen materiales que sufren corrosión y deterioro de sus propiedades al estar
15 expuestos durante periodos prolongados a las condiciones ambientales tanto en medios terrestres como marinos, o por estar inmersos en medios y ambientes especiales. Para ralentizar en lo posible el deterioro y la corrosión, los materiales pueden recubrirse de capas delgadas micrométricas especiales que las protejan del efecto negativo de los agentes ambientales (Sørensen, P. A., et al. *Anticorrosive coatings: a review. Journal of Coatings Technology and Research*. 2009. 6(2): 135-
20 176). Ejemplo de materiales que se someten a tratamientos superficiales para evitar corrosión son los objetos a base de hierro y otros metales, así como elementos de edificación.

25 Los tratamientos anticorrosivos crean una capa continua, generalmente de varias micras de espesor, y típicamente entre 1 y 10 micras, que tiene por objeto recubrir el material a proteger y evitar el contacto directo del material con la atmósfera o el entorno. Uno de los tipos de recubrimientos anticorrosivos más empleados consiste en una dispersión en proporciones adecuadas de diferentes partículas que van
30 suspendidas en agua o en otros medios que contienen disolventes orgánicos (Hare, C. H. and S. J. Wright. *Anti-corrosive primers based on zinc flake*. 1982, url: <https://trid.trb.org/view/416244>, fecha de acceso 11 diciembre del 2019). Las partículas presentes en la dispersión tienen tamaños entre 100 nm y varias micras. Las partículas de mayor tamaño presentan formas generalmente planas que facilitan la
35 formación de la capa protectora. En la composición de estos recubrimientos

comerciales habituales se encuentran en porcentajes más elevados partículas metálicas de elementos tales como el Zn, Al, Ni y/u otros, además de óxidos metálicos tales como TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ entre otros. Otros aditivos pueden ser alcóxidos metálicos, entre los que pueden encontrarse alcoxisilanos y alcóxidos de titanio o de aluminio.

La misión que deben cumplir los componentes de los recubrimientos comerciales es la de crear una barrera continua sobre el sustrato que evite el contacto del mismo con el entorno y la de protección contra el proceso químico redox ó ácido/base que causa la corrosión. Así, algunas partículas metálicas, tales como las de Zn o Ni, tienen como misión el actuar como agentes de sacrificio, sufriendo una oxidación química con mayor facilidad que el sustrato que recubren, por lo que al oxidarse con preferencia al sustrato que protegen evitan la corrosión de éste. Por otro lado, los óxidos metálicos y los alcóxidos metálicos pueden actuar de ligantes, rellenando el espacio y creando una barrera continua que evite la exposición de la superficie del sustrato recubierto al ambiente. Además de como agentes de sacrificio y barrera, otras funciones habituales de los componentes de los recubrimientos son la estética, promotores de la adherencia, secuestradores de iones, etc.

Estos tipos de recubrimientos pueden no contener, o contienen en una proporción baja compuestos de carbono, tales como partículas poliméricas, que ayudan a sellar la superficie y evitar la corrosión por efecto barrera.

Otros tipos de recubrimientos anticorrosivos usados habitualmente se basan en el recubrimiento del material a proteger con un polímero orgánico de naturaleza definida, los cuáles pueden contener o no aditivos que potencien su acción (Sørensen, P. A., et al. *Anticorrosive coatings: a review. Journal of Coatings Technology and Research*. 2009. 6(2): 135-176). Este polímero puede ser sintético tales como polianilina ó puede ser de origen natural tales como el quitosano (Deng, Y.-q., et al. "Development of the research in polyaniline anti-corrosion coatings". *Corrosion and protection-nanchang*. 2003. 24(8): 333-336; El-Fattah, M. A., et al. "Improvement of corrosion resistance, antimicrobial activity, mechanical and chemical properties of epoxy coating by loading chitosan as a natural renewable resource." *Progress in Organic Coatings*. 2016. 101: 288-296). Estos polímeros pueden incorporar aditivos antioxidantes que protejan del proceso químico redox del sustrato que recubren. No obstante, muchos de estos recubrimientos orgánicos presentan el inconveniente de que sufren ataque por disolventes, entre ellos el agua a diferentes valores de pH.

Por otro lado, los polímeros precursores plásticos también pueden presentar desventajas como recubrimientos anticorrosivos entre las que destacan la presencia de porosidad, el ataque por agua en cierto rango de valores de pH o ataque por disolventes orgánicos, así como envejecimiento y degradación por exposición a la luz solar u otras condiciones ambientales, además de que la adhesión al sustrato suele ser insuficiente.

En la práctica habitual, los tratamientos anticorrosivos se llevan a cabo mediante la aplicación de los recubrimientos descritos anteriormente sobre superficies previamente limpiadas y pretratadas siguiendo diferentes procedimientos tales como inmersión del objeto en una suspensión, rociado del objeto con un aerosol o aplicación del recubrimiento mediante pintado del objeto. Posteriormente, el tratamiento se completa con una etapa de recocido o tratamiento térmico que promueve la adherencia entre el sustrato y la capa de recubrimiento, pero que no cambia la composición química del recubrimiento. Para objetos de gran tamaño, no es posible el recocido.

Como se ha comentado, los recubrimientos actuales no poseen o poseen un porcentaje bajo de carbono y es por ello que al ser sometidos a tratamientos físicos no se produce una modificación de los mismos, lo que los hacen diferentes a la invención aquí descrita. Tal como indica se describe a continuación, las desventajas de los recubrimientos empleados actualmente en la práctica habitual son superados en gran medida si estos recubrimientos orgánicos plásticos son transformados en esmaltes vítreos carbonosos.

Es por ello, que en el presente documento se describen una serie de recubrimientos que mediante el tratamiento adecuado sufren una alteración severa de su estructura química inicial, variando notablemente su composición elemental de manera que aumenta significativamente el porcentaje en carbono respecto a los valores iniciales y mejorando exponencialmente su adhesión al sustrato y recubriendo totalmente la superficie del sustrato presentar sin fisuras, independientemente de la forma geométrica y el tamaño que presente dicho sustrato.

La presente invención, por tanto, se presenta como una alternativa muy ventajosa con respecto a los esmaltes anticorrosivos que existen actualmente en el mercado. Dicha invención es un esmalte vítreo carbonoso que se basa en la capacidad de algunos

polímeros de formar películas continuas sobre objetos tridimensionales, y que de forma sorprendente e inesperada, se transforman en esmaltes vítreos carbonosos sin que se produzca discontinuidad ni rotura en el proceso de transformación de la película precursora.

5

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe un recubrimiento anticorrosivo carbonoso amorfo de aspecto vítreo, que se sintetiza a partir de los precursores adecuados para conseguir
10 estos recubrimientos. Así mismo, la presente invención también tiene como objeto el procedimiento por el que se obtiene dicho recubrimiento anticorrosivo y su uso para formar una capa continua sobre materiales de cualquier geometría, naturaleza o tamaño.

15 Por tanto, un primer objeto de la presente invención es un recubrimiento anticorrosivo carbonoso para recubrir un sustrato caracterizado porque:

- a. comprende un esmalte vítreo carbonoso con una estructura amorfa, con un contenido en átomos de carbono superior al 40 % con respecto al total de átomos y donde dichos átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y sp^3 ;
- 20 b. tiene un espesor uniforme sobre la superficie del sustrato que puede variar entre un 1 nm y 100 nm.

En el ámbito de la presente invención, se entiende por recubrimiento anticorrosivo carbonoso una capa de espesor submicrométrico, con un porcentaje en carbono
25 superior al 40 %, preferiblemente superior al 60 % y aun más preferentemente del 80 % o superior. El espesor del recubrimiento aquí descrito puede ser de unos pocos nanómetros y típicamente inferior a los 100 nanómetros (nm). El espesor mínimo del recubrimiento puede ser de un 1 nm. En el contexto de la presente invención, dicho recubrimiento es continuo en toda la superficie del sustrato o material sobre el que se
30 deposita con el fin de proteger dicho material de la acción erosionante o corrosiva de agentes ambientales o químicos.

Por esmalte vítreo, o esmalte en el presente documento, se entiende un material de recubrimiento amorfo de estructura química no definida que presenta brillo y que se
35 obtiene por tratamiento térmico que ocasiona la transformación de un polímero precursor en un material carbonoso vítreo que es el que presenta adherencia y

propiedades anticorrosivas tal y como se describe en el presente documento.

En realizaciones de la presente invención, el contenido en átomos que comprende el recubrimiento anticorrosivo se da en porcentaje en peso con respecto al total.

5

El recubrimiento anticorrosivo objeto de la presente invención, al tener una estructura química amorfa, se puede caracterizar mediante técnicas de microscopía electrónica y de fuerza atómica. La microscopía electrónica de barrido se puede acoplar con un bombardeo de iones rápidos que permita la excavación de la superficie del material hasta decenas de micras. Mediante esta combinación de microscopía de barrido-bombardeo de iones es posible determinar con una precisión de decenas de nanómetros el espesor de la capa de recubrimiento y la presencia y tamaño de partículas que puedan estar contenidas en la misma. Esta técnica puede requerir la manipulación del objeto y el corte de una cierta parte del mismo a fin de que se pueda introducir en la cámara del microscopio.

La microscopía de fuerza atómica permite determinar el espesor de la capa de recubrimiento con resolución nanométrica. Ello puede requerir la adaptación del espécimen a medir al equipo de microscopía, como por ejemplo cortar una parte de la pieza. El espesor se determina comparando la altura de la punta del microscopio sobre el recubrimiento y en una parte de la pieza en la que éste se haya eliminado, por ejemplo, realizando un corte en la película con un objeto cortante.

La espectroscopía vibracional Raman para el recubrimiento aquí descrito presenta de forma general tres bandas anchas que aparecen sobre 2700-2950, 1590 y 1350 cm^{-1} y que son conocidas como bandas 2D, G y D en materiales carbonosos. La anchura e intensidad relativa de estas bandas puede variar de un recubrimiento a otro en función de la naturaleza del precursor, siendo el rango de valores entre la intensidad de la banda G sobre la D entre 0,8 y 1,5. Esta espectroscopía Raman proporciona espectros de la superficie recubierta que pueden considerarse como la huella dactilar común para los recubrimientos vítreos carbonosos descritos en la presente invención. A modo ilustrativo, la Figura 2 del presente documento proporciona un espectro Raman de uno de los recubrimientos de la presente invención.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS de sus siglas en inglés) permite establecer la proporción atómica relativa en la superficie de los elementos presentes en el recubrimiento. Esta técnica también indica la distribución de cada elemento en

diferentes familias químicas dependiendo de los porcentajes de cada átomo que poseen entornos de coordinación diferente. Así, el análisis de XPS de los recubrimientos de la presente invención revela la presencia del pico de C1s a un valor de enlace en torno a 285 eV con diferentes componentes, entre los que se incluyen átomos de carbono grafitico sp², carbono unido a átomos de oxígeno con enlaces simples dobles y triples. El oxígeno es otro elemento que se encuentra también generalmente presente en los esmaltes carbonosos y que se caracteriza por el pico O1s que aparece a un valor de energía de enlace en torno a 533 eV.

5
10 En una realización de la presente invención, el recubrimiento anticorrosivo puede comprender heretoátomos o aditivos o una combinación de ambos, tal y como se describe más adelante del presente documento. En dichas realizaciones preferidas de la invención, la presencia de heteroátomos en el esmalte carbonoso, tales como N y P, también se puede detectar en XPS, mediante la observación de los picos correspondientes a estos elementos. Si el recubrimiento contiene aditivos tales como nanopartículas de Zn o Ni, los elementos constitutivos de estos aditivos también son detectables en XPS. La intensidad relativa de los picos de XPS hace posible cuantificar la proporción atómica de estos elementos presentes en la superficie del esmalte.

20

La adherencia de los esmaltes sobre el soporte puede determinarse por los métodos estándar aplicables a recubrimientos. Una forma simple es el ensayo de la cinta adhesiva sobre el recubrimiento previamente marcado en cuadrículas. La adherencia de los recubrimientos a los sustratos depende de varios factores, incluyendo la naturaleza del sustrato y los tratamientos previos de éste antes del recubrimiento del precursor.

25

La propiedad anticorrosiva del esmalte vítreo carbonoso aquí descrito deriva de la naturaleza química del esmalte que es resistente a sufrir oxidación por exposición a la atmósfera y/o entornos agresivos y a su capacidad de recubrir completamente un objeto tridimensional de cualquier tamaño sin que existan fisuras, agujeros o discontinuidad en el recubrimiento.

30

De esta manera el esmalte vítreo carbonoso aquí descrito crea una barrera inerte protectora que recubre el sustrato. Otras propiedades que se derivan de la naturaleza del recubrimiento objeto de la invención que pueden jugar un papel en la protección de la corrosión son su naturaleza hidrofóbica, su absorción en la región del ultravioleta, su

35

posible capacidad de secuestrar iones y su posible conductividad eléctrica y térmica.

Estos esmaltes vítreos carbonosos además del efecto barrera pueden presentar propiedades anticorrosivas que hacen que el sustrato recubierto resulte protegido de la
5 corrosión ambiental, incluso en medios altamente agresivos. De esta manera la presente invención describe la naturaleza de estos esmaltes, los precursores poliméricos orgánicos adecuados y procedimientos que permiten transformar una película delgada de estos precursores en un recubrimiento continuo constituido por un esmalte vítreo carbonoso protector de la corrosión.

10

El recubrimiento objeto de la invención se obtiene a partir de unos polímeros que en el presente documento se denominan polímeros precursores. Dichos polímeros precursores ya se encuentran descritos en el estado del arte como recubrimientos anticorrosivos. Pero de forma novedosa y no esperable, la presente invención describe
15 un recubrimiento anticorrosivo que se obtiene a partir de algunos de estos polímeros precursores los cuales mediante una transformación dan lugar a unos esmaltes continuos carbonosos anticorrosivos donde se ha producido un cambio en la estructura química de dicho polímero precursor a un material amorfo de estructura indefinida que presenta una mayor protección anticorrosión y adherencia. El cambio
20 estructural aquí descrito es tal que cualquiera de las propiedades espectroscópicas que caracterizan al polímero dejan de observarse y los espectros sufren cambios drásticos cuando ocurre la transformación de los polímeros precursores en el esmalte vítreo carbonoso.

25

En realizaciones de la presente invención, la transformación de los polímeros precursores es mediante una transformación térmica.

Los precursores poliméricos adecuados a la presente invención son los que cumplen los siguientes requisitos: i) forman películas delgadas continuas y conformales en los
30 sustratos, sin fisuras ni agujeros, ii) se pueden transformar en películas vítreas carbonosas continuas sin que sufran fisuras, roturas de las películas, y iii) poseen resistencia a sufrir oxidación.

35

Sólo algunos de los polímeros plásticos cumplen adecuadamente las propiedades anteriores. Entre los polímeros naturales, los que cumplen con los requisitos de la presente invención son el quitosano, alginatos solubles en medio acuoso como los de sodio y amonio, carragenos y gelatinas. Entre los polímeros plásticos se encuentran el

acrilonitrilo y poliestirenos. En todos los casos, la estructura del recubrimiento resultante tras la transformación es diferente al polímero precursor y, por tanto, se trata de un material diferente al del precursor de partida. Generalmente la transformación aquí descrita tiene lugar con una contracción notable en el espesor de las películas del precursor. A modo de ejemplo, películas de alginato de sodio de 30 nm se reducen a un valor de entre 5 y 10 nm cuando se transforman en el recubrimiento carbonoso aquí descrito.

De entre los polímeros precursores que dan lugar al recubrimiento anticorrosivo objeto de la invención, los hay que son origen natural o sintético.

En realizaciones de la presente invención donde los polímeros precursores son polímeros de origen natural, éstos pueden ser polisacáridos y proteínas naturales tales como alginato, quitosano, carrageno, gelatinas y combinaciones de los anteriores. En otras realizaciones de la presente invención donde los polímeros precursores son de origen sintético, dichos polímeros pueden ser poliestireno, poliestirenos sustituidos solubles, poliácrilonitrilo y combinaciones de los anteriores.

El proceso de obtención del recubrimiento objeto de la invención se basa en la transformación, de forma preferida transformación térmica, de los polímeros precursores anteriormente descritos produciendo un aumento en el contenido de carbono dando lugar, en algunas realizaciones de la presente invención, a la obtención de un esmalte con un contenido en carbono superior a 40%, en una realización preferida, superior al 70 % y, en otras realizaciones aún más preferidas, superior al 80 %.

Tal y como se había comentado con anterioridad, el esmalte carbonoso vítreo objeto de la invención, también se caracteriza por contener carbonos con hibridación atómica sp^2 y sp^3 , presentando dominios estructurales de anillos aromáticos condensados y grupos funcionales residuales en proporciones no definidas y distribuidas al azar. Además la estructura química del recubrimiento antioxidante carbonoso es totalmente diferente al del polímero precursor. Estas características determinan que los recubrimientos vítreos carbonosos aquí descritos no puedan considerarse idénticos a los polímeros plásticos iniciales.

Además la resistencia a la oxidación de los esmaltes vítreos carbonosos aquí descritos, que es una propiedad de gran importancia en la protección anticorrosiva,

aumenta con la presencia de heteroátomos, que en una realización preferida que comprende entre 0 a 10% con respecto al total de átomos del recubrimiento anticorrosivo que se seleccionan del grupo que consiste en Nitrógeno (N), Fósforo (P), Silicio (Si), Boro (B) o combinación de los mismos y en una realización aun más
5 preferida, comprende átomos de nitrógeno en un contenido inferior al 10 % en el esmalte carbonoso. Esta mejora de propiedades es inesperada, puesto que las películas de muchos materiales tienden a sufrir cuarteamiento y rotura de su continuidad cuando sufren transformación en su composición debido a las tensiones térmicas y estructurales.

10

En realizaciones de la presente invención, el contenido de heteroátomos que comprende el recubrimiento anticorrosivo se da en porcentaje en peso con respecto al total.

15

Es también objeto de la presente invención el método por el que se obtiene el recubrimiento anticorrosivo descrito en el presente documento, caracterizado porque comprende:

20

a. depositar mediante inmersión, pintado o aerosol un polímero precursor de origen natural o sintético un espesor entre 1nm y 100nm sobre la superficie de un sustrato, y

25

b. transformar el polímero precursor en el esmalte vítreo carbonoso, mediante
- tratamiento término por horno eléctrico o de gas a una temperatura entre 350°C y 900°C durante un periodo de 45 a 90 minutos; o

- irradiación por microondas a una potencia entre 400W a 800W durante un periodo entre 30 a 90 segundos, seguido de un periodo de reposo de 3 a 6 minutos, repitiéndose el intervalo de tratamiento y reposo entre 2 a 6 veces; o

30

- inducción magnética a una temperatura comprendida entre 400°C a 750°C durante un periodo de entre 1 a 8 minutos, seguido de un periodo de reposo de entre 8 a 11 minutos, en ausencia de oxígeno, repitiéndose el intervalo de tratamiento y reposo entre 4 a 10 veces; o

35

- irradiación de laser continuo durante 30 segundos o irradiación de laser pulsado mediante 10 pulsos por segundo durante 30 segundos a una longitud de onda comprendida entre 255 a 1200 nm, repitiéndose la irradiación hasta un máximo de 10 veces con intervalos de reposo de un minuto; o

- mediante exposición a plasma de gases a presión atmosférica durante un intervalo de entre 12 a 18 minutos seguidos con periodos de reposo del mismo intervalo de tiempo.

En algunas realizaciones de la presente invención, la transformación del precursor se hace en ausencia de oxígeno que, en el ámbito de la presente invención, se puede realizar mediante atmósfera inerte que consiste en desplazar, dentro del área de trabajo, el oxígeno por un gas inerte. Tal y como se conoce en el estado de la técnica, dicho gas inerte puede ser argón o el helio.

Tal y como se ha indicado, la disposición del precursor polimérico en la superficie del sustrato se puede realizar mediante inmersión, pintado o deposición de aerosoles formando una delgada capa que cubre toda la superficie de dicho material.

Previamente a la formación de la capa del precursor, el método objeto de la invención puede comprender una etapa adicional que es un pretratamiento de la superficie del sustrato por el cual se favorece posteriormente la adhesión del recubrimiento anticorrosivo carbonoso aquí descrito. Es recomendable aunque no imprescindible que el objeto a recubrir esté limpio. En el caso de objetos metálicos, estos se someten a decapados por tratamientos ácidos a fin de eliminar los óxidos superficiales. Además, los objetos pueden someterse a golpes mecánicos y diferentes formas de granallado a fin de crear sobre la superficie del material a proteger la rugosidad adecuada que permita una mejor adherencia del recubrimiento.

La preparación del recubrimiento vítreo carbonoso requiere de la obtención previa de recubrimientos del precursor que posteriormente es transformado en el recubrimiento anticorrosivo. Un requisito importante en la formación de los recubrimientos anticorrosivos aquí descritos es la continuidad de la película del precursor sobre el sustrato y la ausencia de puntos, agujeros o roturas en la misma. Sobre la superficie limpia y tratada del objeto a recubrir se forma una capa delgada del precursor. Esta película puede formarse convenientemente mediante inmersión del objeto a proteger en una disolución del precursor, mediante pintado, por deposición del precursor como aerosol o de cualquier forma. La temperatura de la aplicación puede ser la ambiente o superior a ésta por llevarse a cabo la aplicación en una cámara o recinto cerrado termostatzado.

En una realización preferida de la presente invención, la transformación del precursor puede llevarse a cabo, cuando el sustrato así lo permite mediante un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno a temperaturas entre 350°C y 900°C. En otras realizaciones preferidas, la temperatura del tratamiento térmico está comprendido

entre 375°C a 850°C, y en otras realizaciones aún más preferidas, la temperatura está comprendida entre 400°C a 600°C. El tiempo al que se somete a dicho tratamiento está comprendido entre 45 minutos a 90 minutos, siendo en una realización más preferida, a un intervalo entre 50 minutos a 75 minutos. El calentamiento que
5 transforma el precursor puede llevarse a cabo igualmente en hornos eléctricos o de gas tanto de forma estática como moviendo los objetos a través del horno. La velocidad de calentamiento puede ser muy elevada, produciéndose un incremento brusco de temperatura desde la temperatura ambiente, que puede estar comprendida entre 18 a 24°, y en realizaciones preferidas, 20 °C hasta la temperatura deseada, que
10 es la temperatura del tratamiento térmico indicada anteriormente, y en un intervalo de tiempo de pocos segundos, siendo en una realización preferida un intervalo de 5 a 30 segundos y en una realización más preferida de entre de 15 a 20 segundos. Este hecho hace posible acortar los tiempos del tratamiento y puede hacer posible la aplicación de este proceso a sustratos que no toleren un calentamiento prolongado.
15 Este tratamiento térmico ultrarrápido puede, dependiendo del precursor llevarse a cabo incluso en presencia de aire. En general, el calentamiento prolongado a las temperaturas indicadas en presencia de aire da lugar a la combustión del polímero precursor, sin que quede ninguna capa anticorrosiva de esmalte vítreo carbonoso. Sin embargo, el acortamiento de los tiempos de calentamiento y la selección adecuada de
20 la temperatura del tratamiento, puede no hacer necesario la eliminación total o parcial del aire.

El calentamiento también se puede llevar a cabo por distintos procedimientos, incluyendo tratamiento por microondas o inducción magnética durante cortos periodos
25 de tiempo.

Cuando en una realización preferida de la presente invención, el calentamiento de recubrimiento se realiza mediante microondas, el tratamiento consiste en radiar dicha superficie durante un intervalo de tiempo de entre 30 segundos a 90 segundos, siendo
30 aun más preferido durante un periodo de 60 segundos, a una potencia comprendida entre 400W a 800W, siendo aun más preferido a una potencia entre 500W y 700W, seguido de un periodo de reposo de entre 3 a 6 minutos. Este ciclo de tratamiento por microondas se repite "n" veces hasta conseguir el recubrimiento deseado, siendo en una realización preferida, un número "n" comprendido entre 2 a 6 repeticiones del ciclo
35 de tratamiento, y aun más preferida, entre 2 a 4 repeticiones del ciclo de tratamiento. El equipo de microondas empleado puede ser fijo, operando por cargas o en continuo mediante cintas que se mueven en su interior. Alternativamente, para objetos a

recubrir de gran tamaño, el microondas puede ser portátil y manejado por un operador.

En otra realización preferida cuando el tratamiento es por inducción magnética, el tratamiento consiste en someter dicha superficie durante un intervalo de tiempo de entre 1 minuto a 8 minutos, siendo aun más preferido durante un periodo de 1 a 5 minutos, a una temperatura comprendida entre 400°C a 750°C, siendo aun más preferido a una potencia entre 500°C y 600°C, seguido de un periodo de reposo de entre 8 a 11 minutos, en ausencia de oxígeno. Este ciclo de tratamiento por microondas se repite "n" veces hasta conseguir el recubrimiento deseado, siendo en una realización preferida, un número "n" comprendido entre 2 a 10 repeticiones del ciclo de tratamiento, y aun más preferida, entre 2 a 4 repeticiones del ciclo de tratamiento.

En una realización aun más preferida de la presente invención, en el tratamiento por microondas o por inducción magnética, la capa precursora puede contener partículas que actúen como centros susceptores o inductores donde se absorbe la radiación o donde se producen los cambios de inducción magnética y originan el calentamiento localizado de la capa precursora, sin modificar las propiedades del objeto que recubren.

La transformación del precursor se puede llevar a cabo mediante otros procedimientos físicos como la irradiación de luz infrarroja, luz visible o luz ultravioleta. Una variante es la exposición del recubrimiento a pulsos de laser de distinta longitud de onda que puede ir desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. En ciertos casos es necesaria la modificación del polímero precursor mediante la aditivación de un componente que actúe como recolector de fotones, según la longitud de onda. Una combinación adecuada es el empleo de ftalocianinas de zinc como aditivo y, en una realización preferida, se emplea un láser con una longitud de onda en el visible entre 450 nm a 800 nm, siendo una realización más preferida, entre 500 a 650 nm, y en una realización aun más preferida, a una longitud de onda de 532 nm para inducir el cambio. La eficiencia de este proceso puede depender de la naturaleza del material a recubrir, siendo el empleo de láseres más eficiente en casos donde el precursor está recubriendo metales o cuarzo. El proceso puede llevarse a cabo preferiblemente en atmósfera inerte o, según el precursor, también al aire. El control de la potencia del laser y la forma del haz puede determinan la penetración de la zona de tratamiento, pudiendo ocurrir selectivamente en la película del precursor sin afectar al sustrato.

En realizaciones de la presente invención, puede ser un laser de cualquier longitud de onda. En una realización preferida de la presente invención, si el recubrimiento no tiene colorante como aditivo es más apropiado el laser de CO₂. En otra realización preferida de la invención, en el que el precursor del recubrimiento tiene colorante en su composición, la longitud de onda más apropiada es la que irradia al colorante.

Otros procedimientos de transformación del precursor en el esmalte carbonoso que también pueden ser adecuados son la acción de plasmas, incluyendo los de presión atmosférica, o descargas eléctricas.

En una realización preferida de la presente invención, donde la transformación del precursor se hace mediante plasma, el tratamiento consiste en emplear plasma frío de diferentes gases, siendo en una realización más preferida el plasma de hidrógeno o metano, a presión atmosférica requiriéndose ciclos donde se alterna la exposición al plasma durante un intervalo de entre 12 a 18 minutos con periodos de reposo del mismo intervalo de tiempo, siendo en una realización aun más preferida un periodo de tiempo entre 13 a 16 minutos, y en una realización aun más preferida un tiempo de 15 minutos. En el presente documento, se indica plasma frío de diferentes gases ya que el presente tratamiento se realiza a una temperatura fría cercana a la temperatura ambiente, siendo en el contexto de la presente invención una temperatura comprendida entre 15°C a 25°C, siendo aun más preferida a una temperatura comprendida entre 16 a 19°C.

En el contexto de la presente invención, se entiende como presión atmosférica el peso que tiene la columna de aire sobre un punto particular de la superficie terrestre, y en el ámbito de la presente invención presenta un valor de la presión atmosférica es de 101,325 kPa.

Estas películas de precursores que se transforman en esmaltes vítreos carbonosos pueden comprender en su composición desde un 0,1 a 10% en peso con respecto al total de al menos un aditivo que proporciona ciertas propiedades al recubrimiento, y que se pueden observar en la matriz de los esmaltes cuando se analizan los mismos mediante microscopia electrónica. Estos aditivos se clasifican dentro del ámbito de protección de la presente invención en aditivos con una determinada función, en base a la cual reciben la siguiente denominación en el presente documento:

- agente de sacrificio,
- función pigmentante, o

- función promotora de la transformación del polímero precursor.

En una realización preferida de la presente invención, donde el aditivo tiene función de agente de sacrificio, dichos aditivos sufren oxidación preferente sobre la superficie del sustrato donde se depositan y se selecciona del grupo que consiste en nanopartículas de zinc, níquel o combinación de los anteriores.

En una realización preferida de la presente invención, donde el aditivo tiene función estética, que en el presente documento también se denomina función pigmentante y son nanopartículas de aluminio u óxidos de metales que se selecciona preferentemente del grupo que consiste en óxidos de titanio, óxidos de hierro, óxidos de metales de transición o combinación de los anteriores, siendo algunos de ellos pigmentos que modifiquen el aspecto visual del esmalte.

En el ámbito de la presente invención cabe destacar que los esmaltes vítreos carbonosos poseen una resistencia a la oxidación química por agentes ambientales o químicos que depende de la presencia residual de heteroátomos en el material. Específicamente se ha observado que la presencia de N o P en la composición en un porcentaje entre 0,1 y 10 % y más específicamente en torno al 5 % convierte los materiales carbonosos en notablemente resistentes a la oxidación química. Así, no es posible oxidar los materiales carbonosos que contienen un 5 % de N mediante permanganato potásico en ácido sulfúrico. Esta elevada estabilidad frente a agentes oxidantes, unido al efecto barrera de la película continua son las causas de la protección anticorrosiva del recubrimiento.

Finalmente, es también objeto de la invención el uso del recubrimiento anticorrosivo descrito en el presente documento para formar sobre la superficie de un sustrato una capa continua resistente a la corrosión, la oxidación química y ambiental.

En base a las características técnicas del recubrimiento anticorrosivo carbonoso de la presente invención se derivan las siguientes ventajas:

- el recubrimiento constituye una película continua sin fisuras ni agujeros que recubre completamente;
- se adaptan de manera conformal siguiendo fielmente la forma de un objeto de cualquier figura geométrica, forma o tamaño que recubra;
- soportar condiciones ambientales extremas, o si comprende heretoátomos en su composición, también mejora su resistencia a agentes oxidantes y

corrosivos;

- crea una barrera inerte protectora que recubre el sustrato;

- gracias a su naturaleza hidrofóbica, tiene la capacidad de secuestrar iones

- poseen una elevada conductividad eléctrica y térmica;

5 - poseen una resistencia a la oxidación química por agentes ambientales o químicos que depende de la presencia residual de heteroátomos.

10 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Figura 1. Diagrama del procedimiento de preparación de los recubrimientos anticorrosivos esmálticos carbonosos de la presente invención

15 Figura 2. Espectro vibracional Raman de un esmalte vítreo carbonoso registrado por excitación con un láser de 514 nm. Los espectros Raman se pueden considerar como la huella dactilar del tipo de recubrimientos anticorrosivos carbonosos descritos en la presente invención.

20

DESCRIPCIÓN DE EJEMPLOS DE LA PRESENTE INVENCION

Con objeto de contribuir a una mejor comprensión de la invención, y de acuerdo con una realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de esta descripción una serie de ejemplos de realizaciones preferidas de la presente invención.

Habiendo presentado de forma general las condiciones que deben cumplir los precursores, la manera de aplicar estos precursores y cómo se pueden transformar estos precursores en los recubrimientos anticorrosivos vítreos carbonosos, se describen a continuación algunos ejemplos representativos de la presente invención con el fin de ilustrar los sustratos que son susceptibles de recubrimiento, los precursores y aditivos que pueden contener y los procedimientos que transforman el precursor en el esmalte carbonoso.

35

Ejemplo 1. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre acero inoxidable a partir de quitosano.

Se preparan 100 mL de disolución acuosa de 200 mg de quitosano comercial (grado de desacetilación >90 %) utilizando 200 μ L ácido acético para facilitar el proceso. El objeto de acero a recubrir se somete a una limpieza que puede incluir una formulación
5 detergente, seguido de un tratamiento con ácido clorhídrico 0,05 M a temperatura ambiente durante 1 hora. Posteriormente el objeto se lava con agua destilada, se seca con aire forzado caliente y se somete a granallado abrasivo a fin de adaptar la superficie del objeto a recubrir y favorecer la adhesión posterior del esmalte vítreo antioxidante carbonoso. El objeto de acero pretratado de la forma anterior se sumerge
10 en el interior de la disolución de quitosano a temperatura ambiente durante diez minutos. El objeto se extrae de la disolución y se seca. Alternativamente, dependiendo de la forma del objeto, la deposición de la capa de quitosano puede llevarse a cabo introduciendo el objeto en una cámara que rocía completamente la superficie del objeto con un aerosol de la disolución de quitosano preparada anteriormente. La
15 cámara puede estar a temperatura superior a la ambiente, en particular a 60 °C. Otras forma de deposición de la capa de quitosano puede ser mediante untado o pintado de la superficie. Espesores típicos del recubrimiento de quitosano en las condiciones indicadas se encuentran entre 30 y 100 nm. Tras la deposición de la capa de quitosano sobre el objeto de acero a recubrir, éste se somete a un calentamiento por
20 microondas en el interior de un sarcófago adecuado con una potencia de 500 W durante 40 segundos, con lo que se produce la transformación del quitosano en el esmalte carbonoso. Un procedimiento alternativo de calentamiento consiste en colocar el objeto en una cinta o soporte que se mueve y atraviesa una zona donde la temperatura es de 700°C o superior y el oxígeno está ausente o en concentración
25 baja. La longitud del horno puede ser de un metro lineal, la atmósfera puede ser empobrecida en oxígeno y la velocidad del objeto en su interior de 10 cm \times min⁻¹. Alternativamente el objeto puede también calentarse de modo estático en un recipiente cerrado dentro de un horno eléctrico o de gas. El análisis químico del esmalte indica que el contenido en carbono de este esmalte de del 78 %, estando presente el
30 oxígeno en un porcentaje del 17 % en peso y N en un 5 %. Este esmalte se encuentra adherido según el método de cuadrícula con un objeto cortante la superficie e intentar despegar el esmalte de una cuadrícula con cinta adhesiva. Este esmalte protege el acero de la corrosión por inmersión con ácido clorhídrico 0,1 M a temperatura de 20 °C durante 5 h.

35

Ejemplo 2. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre acero inoxidable a partir de quitosano conteniendo nanopartículas de zinc.

Se procede como el ejemplo anterior con la diferencia que la concentración de quitosano es mayor al disolver en 100 mL de agua destilada 300 mg de quitosano y 400 μ L de ácido acético. Una vez completada la disolución, se suspenden nanopartículas de zinc de un tamaño promedio de 50 nm con un porcentaje en peso respecto al quitosano de un 2 %. Otras nanopartículas que pueden emplearse como aditivo son las de aluminio, níquel, sílice y TiO₂ con un porcentaje en peso para cada uno de ellos que puede variar entre el 0,1 y el 5 %. También se pueden dispersar mezclas en proporciones adecuadas de varias de estas nanopartículas en un porcentaje total inferior al 5 % en peso. La suspensión viscosa se mantiene, se homogeneiza por medios mecánicos o ultrasonidos y se emplea para formar la película precursora del recubrimiento antioxidante. El resto de etapas indicadas en la Figura 1 se llevan a cabo como se ha comentado en el ejemplo 1.

Ejemplo 3. Preparación de recubrimiento vítreo carbonoso sobre acero inoxidable a partir de alginato.

Se procede como el ejemplo 1 pero empleando alginato de sodio como precursor del esmalte antioxidante carbonoso. Para ello la disolución de alginato de sodio en agua se prepara disolviendo en 100 mL de agua milliQ, cuyo pH ha sido previamente ajustado a un valor de 7 empleando 10⁻² M de NaOH, 250 mg de alginato de sodio. Esta disolución puede filtrarse a presión en caso de que se observen partículas no disueltas en suspensión. La superficie del objeto a recubrir se puede pretratar como se ha indicado en el ejemplo 1. El recubrimiento del objeto de acero y su transformación en el esmalte antioxidante carbonoso se puede llevar a cabo por cualquiera de los procedimientos indicados en el ejemplo 1. El contenido de carbono del esmalte es del 81 %, siendo el contenido en oxígeno del 18 %.

Ejemplo 4. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre acero inoxidable a partir de gelatina.

Se procede como el ejemplo 1, pero empleando como precursor del recubrimiento antioxidante carbonoso una disolución de 100 mL de agua destilada conteniendo 200 mg de gelatina de origen animal.

Ejemplo 5. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre acero inoxidable a partir de carragenano.

Se procede como el ejemplo 1, pero empleando como precursor del recubrimiento antioxidante carbonoso una disolución de 100 mL de agua destilada conteniendo 200 mg de carragenano, preferiblemente su variedad kappa. Análisis elemental del esmalte

revela que el contenido de carbono es del 68 %, estando presente en la composición el azufre en un porcentaje en peso del 7 % y el oxígeno en un 25 %.

5 Ejemplo 6. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre acero inoxidable a partir de poliestireno.

A diferencia de los ejemplos anteriores, el empleo de poliestireno requiere de disolventes orgánicos. De esta manera se disuelven 200 mg de poliestireno de peso molecular promedio de 150000 en 100 mL de diclorometano. Se limpia el objeto de acero inoxidable siguiendo los procedimientos empleados en el ejemplo 1. El objeto
10 limpio se sumerge en la disolución conteniendo poliestireno durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, el objeto se recupera y se deja secar por evaporación del disolvente. El recubrimiento antioxidante se puede llevar a cabo por cualquiera de los tratamientos indicados anteriormente.

15 Ejemplo 7. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre acero inoxidable a partir de poliacrilonitrilo.

Se disuelven 200 mg de poliacrilonitrilo de bajo peso molecular en 100 ml de dimetilformamida calentando a 60°C para favorecer el proceso. Esta disolución se emplea para formar un recubrimiento del acero inoxidable con poliacrilonitrilo como
20 precursor que es transformado por calentamiento, siguiendo alguno de los procedimientos indicados, en un esmalte vítreo carbonoso con un elevado contenido en nitrógeno.

Ejemplo 8. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso a partir de quitosano
25 sobre un objeto de titanio ó cobre u otro metal.

Se sigue el procedimiento indicado en el ejemplo 1, pero empleando un objeto metálico diferente al acero inoxidable y que puede ser de titanio, cobre u otro metal, incluyendo metales (semi)nobles tales como la plata o níquel. La limpieza de la
30 superficie puede llevarse a cabo tal como se indica en el ejemplo 1. El objeto metálico recubierto pasa el ensayo de adherencia mediante cinta adhesiva y soporta la corrosión del ácido clorhídrico 0.1 M por inmersión durante 5 h.

Ejemplo 9. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre un objeto de
35 cerámica a partir de quitosano.

Se prepara una disolución de quitosano en agua tal como se ha indicado en el ejemplo

1. La superficie del objeto cerámico puede ser sometida a métodos mecánicos de abrasión para aumentar su rugosidad. A continuación, el objeto cerámico a recubrir se limpia por métodos mecánicos, seguido de lavado con detergentes. Después la superficie se recubre con la capa de quitosano. Si el objeto es plano, un procedimiento de recubrimiento adecuado es haciendo avanzar el objeto a velocidad constante a través de una cortina de disolución, seguido del paso de un dispositivo mecánico que controle el espesor de la capa disolución que permanece sobre la superficie plana. La transformación de la película de quitosano puede llevarse a cabo introduciendo el objeto cerámico en un horno eléctrico a 700°C durante 60 minutos. La atmósfera del horno está purgada con un flujo de nitrógeno, para desfavorecer la entrada de oxígeno en el proceso.

Ejemplo 10. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre un objeto de madera a partir de quitosano por irradiación con un láser de infrarrojo.

15

Se prepara una disolución de quitosano en agua como se indica en el ejemplo 1. Se limpia mecánicamente la superficie del objeto de madera a recubrir, pintándose a continuación el objeto con el gel del quitosano. El pintado puede ser manual o mediante rociado con aerosol u otro procedimiento automático. El objeto de madera con el recubrimiento se deja secar a temperatura de 50°C durante 1 h. La transformación de la capa precursora en el recubrimiento protector carbonoso se lleva a cabo por irradiación con un láser de CO₂ operando al 20 % de su potencia máxima. El sistema permite disponer el objeto sobre un soporte motorizado de manera que se mueve en las 3 dimensiones del espacio y se puede exponer al haz de láser en toda su superficie.

25

Ejemplo 11. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre un objeto de madera a partir de películas de quitosano conteniendo nanopartículas de carburo de silicio como susceptor y transformación mediante microondas.

30

Se prepara una suspensión acuosa de quitosano como se indica en el ejemplo 2, pero sustituyendo las nanopartículas de zinc en su misma proporción por otras de carburo de silicio de 20 nm de tamaño promedio. Alternativamente pueden emplearse nanopartículas de otros materiales susceptores. La dispersión se homogeneiza por medios mecánicos y ultrasonidos. La dispersión homogénea se emplea para recubrir la superficie del objeto de madera. La transformación del quitosano precursor en el recubrimiento protector carbonoso se lleva a cabo introduciendo el objeto en un horno

35

microondas que produce el calentamiento localizado en torno a las nanopartículas de carburo de silicio. La potencia del horno microondas es de 500 W y el tiempo de tratamiento son dos periodos de 30 segundos cada uno con un intervalo entre los dos tratamientos de 5 minutos.

5

Ejemplo 12. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre un objeto de madera a partir de películas de quitosano conteniendo nanopartículas de carburo de hierro como inductor y transformación mediante inducción magnética.

Se procede como el ejemplo 11, pero reemplazando el carburo de silicio por carburo de hierro de tamaño de partícula inferior a 40 nm. Alternativamente puede emplearse nanopartículas de otros materiales inductores. Tras el recubrimiento de la superficie del objeto de madera, la transformación del quitosano en el recubrimiento protector carbonoso puede llevarse a cabo mediante inducción magnética controlando la temperatura de la capa a valores en torno a 550°C durante un periodo de tiempo de 5 minutos. El tratamiento por inducción se puede repetir por otros periodos transcurrido un intervalo de 10 minutos entre ellos.

20

Ejemplo 13. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre un objeto de plástico a partir de películas de poliestireno por transformación con un láser de infrarrojo.

Se prepara una disolución de poliestireno en diclorometano tal como se ha indicado en el ejemplo 6 y se recubre el objeto constituido por resina, fibra o material plástico mediante rociado con aerosol en cámara a 50°C. Tras secar el objeto, la película protectora carbonosa se forma por irradiación de la superficie con un láser de CO₂ operando a una potencia inferior al 20 %.

25

Ejemplo 14. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre un objeto de resina, fibra polimérica o material plástico a partir de películas de poliacrilonitrilo conteniendo nanopartículas de carburo de silicio como inductor y transformación mediante microondas.

30

Se disuelven 200 mg de poliacrilonitrilo de bajo peso molecular en 100 mL de metilpirrolidona mediante agitación durante 24 h. Transcurrido ese tiempo se añaden 25 mg de nanopartículas de carburo de silicio y la suspensión se dispersa homogéneamente mediante agitación mecánica o ultrasonidos. Esta suspensión se emplea para recubrir el objeto de resina, fibra polimérica o material plástico. La transformación de la película del precursor en el recubrimiento protector carbonoso se lleva a cabo mediante irradiación por microondas a una potencia de 500 W durante un

35

periodo de 30 segundos. Este tratamiento por microondas puede repetirse transcurridos 10 minutos de la primera aplicación.

Ejemplo 15. Preparación de un recubrimiento vítreo carbonoso sobre un objeto de resina, fibra polimérica o material plástico a partir de películas de poliestireno conteniendo nanopartículas de carburo de hierro como inductor y transformación mediante inducción magnética.

Se disuelven 200 mg de poliestireno de peso molecular promedio de 150000 dalton en 100 mL de diclorometano por agitación durante 2 h a temperatura ambiente.

Transcurrido este tiempo se suspenden nanopartículas de carburo de hierro de un tamaño promedio de 25 nm y se agita la suspensión o se somete a ultrasonidos. Esta dispersión se emplea para formar las películas de precursor que son transformadas en el recubrimiento protector carbonoso sobre el objeto de resina, de fibra polimérica o de material plástico al ser sometidas a calentamiento por inducción magnética a temperaturas de 550 °C durante 1 minuto en una cámara en ausencia de oxígeno. El ciclo de inducción magnética puede repetirse una segunda vez transcurridos 10 minutos del primer tratamiento.

Ejemplo 16. Preparación de una capa de recubrimiento vítreo carbonoso sobre la fachada de un edificio ya construido a partir de una disolución de quitosano conteniendo nanopartículas de carburo de silicio como susceptor y transformación por microondas.

Se procede a limpiar la fachada del edificio a recubrir con detergentes y posterior enjuague. A continuación la fachada se rocía o se pinta con una suspensión de quitosano conteniendo carburo de silicio preparada tal como se indica en los ejemplos 1 y 11. Esta película se transforma en el esmalte vítreo correspondiente por tratamiento con ciclos de 30 segundos a una potencia de 700 W con un emisor de microondas portátil. El ciclo de tratamiento se puede repetir dos o más veces.

Ejemplo 17. Preparación de una capa de recubrimiento vítreo carbonoso sobre elementos constructivos exteriores o interiores a partir de una disolución de quitosano conteniendo nanopartículas de carburo de silicio como susceptor y transformación por microondas.

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 16 se puede proceder a proteger con el esmalte carbonoso anticorrosivo otros tipos de elementos constructivos tanto de exterior como de interior.

Ejemplo 18. Preparación de una capa de recubrimiento vítreo carbonoso sobre un componente de fuselaje de avión a partir de una disolución de quitosano conteniendo nanopartículas de carburo de silicio como susceptores y transformación por microondas.

Se procede como en el ejemplo 11 pero empleando una pieza limpia del fuselaje de un avión.

5

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento anticorrosivo para recubrir un sustrato caracterizado porque:
 - a. comprende un esmalte vítreo carbonoso con una estructura amorfa, con un contenido en átomos de carbono superior al 40 % con respecto al total de átomos y donde dichos átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y sp^3 ;
 - b. comprende entre 0,1 a 10% en peso con respecto al total de N o P;
 - c. tiene un espesor uniforme sobre la superficie del sustrato que varía entre un 1nm y 100nm;
2. Un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el esmalte vítreo carbonoso tiene un espectro de Raman con tres vibraciones en las regiones entre 3000-2700, 1650-1550 y 1400-1300 cm^{-1} .
3. Un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende heteroátomos entre 0 a 10% en peso con respecto al total de átomos que se seleccionan del grupo que consiste en Si, B o combinación de los mismos.
4. Método para la obtención de un recubrimiento anticorrosivo descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque comprende:
 - a. depositar mediante inmersión, pintado o aerosol un polímero precursor de origen natural que es un polisacárido o proteína natural que se selecciona del grupo que consiste en alginatos, quitosano, carragenanos y gelatinas, así como una cualquiera de sus combinaciones, o un polímero precursor de origen sintético que se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestireno sustituido soluble y poliacrilonitrilo así como una cualquiera de sus combinaciones, y que tiene un espesor entre 1nm y 100nm sobre la superficie de un sustrato, y
 - b. transformar el polímero precursor en el esmalte vítreo carbonoso mediante:
 - irradiación por microondas a una potencia entre 400W a 800W durante un periodo entre 30 a 90 segundos, seguido de un periodo de reposo de 3 a 6 minutos, repitiéndose el intervalo de tratamiento y reposo entre 2 a 6 veces; o
 - inducción magnética a una temperatura comprendida entre 400°C a 750°C durante un periodo de entre 1 a 8 minutos, seguido de un periodo de reposo de entre 8 a 11 minutos, en ausencia de oxígeno, repitiéndose el intervalo de tratamiento y reposo entre 4 a 10 veces; o
 - irradiación de laser continuo durante 30 segundos o irradiación de laser pulsado mediante 10 pulsos por segundo durante 30 segundos a una longitud de onda comprendida entre 255 a 1200 nm, repitiéndose la irradiación hasta un máximo de 10 veces con intervalos de reposo de un minuto; o

- mediante exposición a plasma de gases a presión atmosférica durante un intervalo de entre 12 a 18 minutos seguidos con periodos de reposo del mismo intervalo de tiempo.

5 5. Método de obtención de un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la reivindicación 4, donde dicho método comprende una etapa adicional previa a la etapa (a) que consiste en pretratar la superficie del sustrato mediante la técnica que se selecciona del grupo que consiste en tratamientos químicos corrosivos con ácidos, bases, agentes oxidantes o reductores, limpieza química, o procesos físicos que se
10 selecciona entre golpes mecánicos y granallado así como una cualquiera de sus combinaciones.

6. Método de obtención de un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en un material metálico, cerámico, madera, vidrio, un material polimérico y un elemento de
15 edificación.

7. Método de obtención de un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la reivindicación 6, donde cuando el sustrato es un material metálico se selecciona del grupo que consiste en hierro, aluminio, titanio, cobre y plata así como una cualquiera de sus aleaciones.

20 8. Método de obtención de un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la reivindicación 6, donde cuando el sustrato es un material polimérico se selecciona del grupo que consiste en resinas, fibra y material plástico, así como una cualquiera de sus combinaciones.

9. Método de obtención de un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con una
25 cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, donde el polímero precursor comprende en su composición de 0,1 a 10% en peso con respecto al peso total de al menos un aditivo que tiene función de agente de sacrificio, función pigmentante o función promotora de la transformación del polímero precursor.

10. Método de obtención de un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la
30 reivindicación 9, donde cuando el aditivo tiene función de agente de sacrificio se selecciona del grupo que consiste en nanopartículas de zinc, níquel y aluminio o combinación de los anteriores.

11. Método de obtención de un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la
35 reivindicación 9, donde cuando el aditivo tiene función pigmentante son nanopartículas de aluminio u óxidos de metales que se seleccionan del grupo que consiste en óxidos de titanio, óxidos de hierro y óxidos de metales de transición, así como una cualquiera de sus combinaciones.

12. Método de obtención de un recubrimiento anticorrosivo de acuerdo con la reivindicación 9, donde cuando el aditivo tiene función promotora de la transformación del polímero precursor se selecciona del grupo que consiste en nanopartículas de carburo de silicio y carburo de hierro.
- 5 13. Uso de un recubrimiento anticorrosivo de la reivindicación 1 para formar una capa continua resistente a la corrosión, la oxidación química y ambiental sobre la superficie de un sustrato.

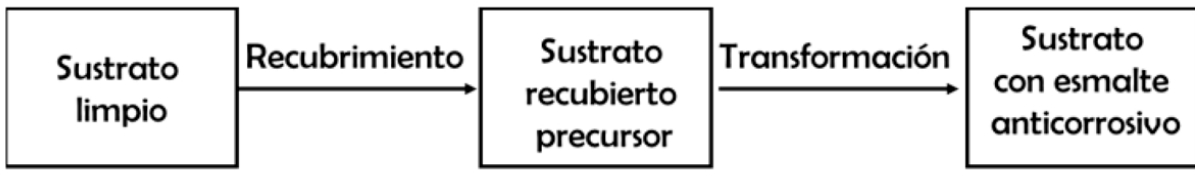


Figura 1

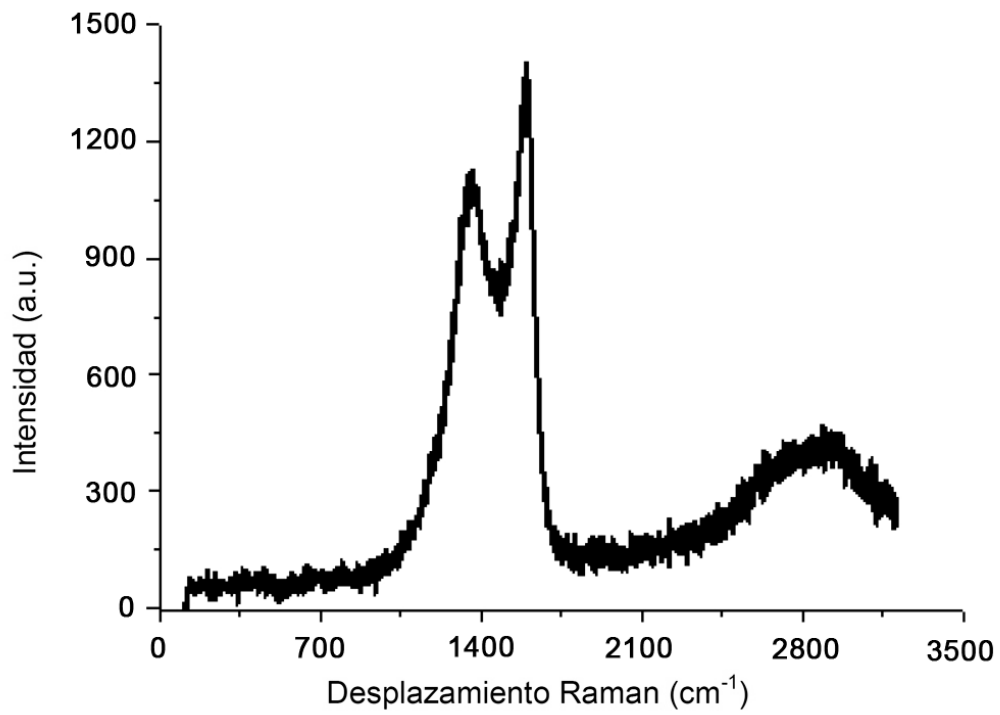


Figura 2