

Novel corrosion inhibitors for high performance coatings



R. Ravichandran

Nuovi inibitori di corrosione per rivestimenti di alta prestazione

Ravi Ravichandran*, Robert Coughlin - King Industries, Inc., USA

Abstract

Novel corrosion inhibitors have been developed that are capable of imparting superior rust preventive properties, in a variety of aqueous and non-aqueous high performance coating applications. These novel organic corrosion inhibitors can be used as the primary corrosion inhibitor or in combination with environmentally friendly anti-corrosive pigments. They are compatible with a wide variety of resins used in primers and direct to metal topcoats for a multitude of industrial applications.

Riassunto

Sono stati sviluppati i nuovi inibitori di corrosione in grado di offrire proprietà superiori di prevenzione della formazione della ruggine in svariate applicazioni di rivestimenti di alta prestazione a base acquosa e non. Questi nuovi inibitori di corrosione organici possono essere utilizzati come inibitori di corrosione primari oppure in combinazione con i pigmenti anticorrosione ecocompatibili. Essi sono compatibili con una grande varietà di resine utilizzate nei primer e finiture dirette su metallo per diverse applicazioni industriali.

INTRODUCTION

The total annual corrosion costs in the U.S. rose above \$1 trillion in the middle of 2013, according to a study initiated by Nace International—The Corrosion Society, illustrating the broad and expensive challenge that corrosion presents to equipment and materials. At an estimate of over 6.2% of GDP, corrosion is one of the largest single expenses in the US economy. A 2001 U.S. government-sponsored study estimated the costs of corrosion for military systems and infrastructure alone to be about \$20 billion annually. Most of the loss is due to the corrosion of iron and steel, used in the fabrication of highways & bridges, transmission pipelines, storage tanks, automobiles, ships, sewer systems and the like. Corrosion costs money and lives, resulting in dangerous failures and increased charges for everything from utilities to transportation and more.

Organic coatings, in addition to their primary attribute of providing improved appearance, play a crucial role in prevention of corrosion of substrates underneath. Paint formulators use three basic strategies to provide corrosion

INTRODUZIONE

In base ai dati divulgati dallo studio condotto da Nace International – The Corrosion Society nella prima metà del 2013, i costi totali annuali per la prevenzione della corrosione negli Stati Uniti hanno superato il trilione di dollari. Questo studio illustra l'entità e gli alti costi della sfida lanciata dalla corrosione alle attrezzature e materiali. Con una stima superiore al 6,2% del Prodotto Interno Lordo, la corrosione rappresenta una delle principali aree di costo individuali dell'economia statunitense. Una indagine finanziata dal governo statunitense del 2001 ha stimato che i costi della corrosione relativi soltanto agli apparati e alle infrastrutture militari sono pari a 20 miliardi all'anno. La maggior parte delle perdite è dovuta al processo corrosivo del ferro e dell'acciaio, utilizzati per la fabbricazione di autostrade e ponti, condotte di trasmissione, taniche di stoccaggio, automobili, navi, sistemi di scarico fognario e simili. La corrosione costa denaro e vite, provocando degradazione e spese aggiuntive, a partire dai servizi pubblici al trasporto e altro ancora.

I rivestimenti organici, oltre alla loro funzione principale di

protection for metal surfaces: Coating as barrier technology to prevent oxygen and water from getting to the metal surface; passivation of the metal surface using corrosion inhibiting additives and or pigments and galvanic protection using a sacrificial metal additive.

Barrier coatings reduce permeability, thereby eliminating the transport of oxygen and water through the coating film. Barrier properties are often imparted by the use of platelet-type (micaceous) additives for ex: platy talcs, mica, micaceous iron oxides, and metal flake pigments such as aluminium. Use of zinc-rich primers are a prime example of coatings that provide corrosion protection at least partly galvanically. The zinc metal incorporated into the film acts as the anode and corrodes in preference to the iron substrate, as zinc is more electrochemically negative than iron, thereby cathodically protecting the iron surface.

Use of anticorrosive pigments is one of the most widely used methods to improve the corrosion resistance of a coating. Anti-corrosive pigments are reactive with absorbed water in

fornire attributi estetici, gioca un ruolo essenziale nella prevenzione del processo corrosivo dei substrati sottostanti. I formulatori di pitture utilizzano tre strategie di base per offrire protezione dalla corrosione le superfici metalliche: il rivestimento come tecnologia barriera per evitare che l'acqua e l'ossigeno entrino nella superficie metallica, la passivazione della superficie metallica con l'ausilio degli additivi inibitori di corrosione oppure i pigmenti e la protezione galvanica con l'ausilio degli additivi del metallo sacrificale.

I rivestimenti barriera riducono la permeabilità, eliminando in questo modo il trasporto dell'ossigeno e dell'acqua attraverso il film di rivestimento. Le proprietà barriera sono spesso possibili grazie all'utilizzo degli additivi di tipo lamellare (micacee) come i talchi lamellari, la mica, gli ossidi di ferro micacei e i pigmenti metallici in scaglia come l'alluminio.

L'utilizzo dei primer ricchi di zinco rappresenta un chiaro esempio di rivestimenti che offrono protezione contro la corrosione almeno in parte galvanica. Il metallo di zinco incorporato nel film agisce come l'anodo e corrode preferibil-

the paint film and release inhibitive ions, which migrate to the metal surface, and passivate the metal surface by the deposition or adsorption of an inorganic layer on the metal substrate. Historically, metal salts based on zinc, strontium and lead chromate were used for corrosion inhibition, since their cations formed insoluble deposits on the metal surface and added a protective layer inhibiting further corrosion. Due to their toxicity, alternative non-toxic and environmentally safe anti-corrosive pigments have been developed as replacements for the chromates. These non-toxic pigments are usually based on metal salts of phososilicates, phosphates, borates and metaborates. Unlike chromates, the anodic portion of these pigments function by restricting the diffusion oxygen to the metal surface. Their anodic sites may not be as effective at passivating the metal surface resulting in poorer corrosion resistance.

Regulatory issues will remain a driving force for some time to come, particularly for corrosion inhibitors.

Recent significant developments include special hazardous labeling of zinc oxide and zinc phosphate-containing products for the European Union (EU) and reduction in the Occupational Health and Safety Administration's (OSHA) permissible exposure limits (PEL) for hexavalent chromium inhibitors.

Incorporation of organic corrosion inhibitors into a coating is yet another method of improving the corrosion resistance of the coating film. These organic corrosion inhibitors are based on a broad range of chemical compounds, including amines, aromatics, heterocyclics, carboxylic acids, sulfur and nitrogen containing moieties. These corrosion inhibitors function by passivating either the anode or cathode on the metal substrate or by forming a protective layer on the metal surface that disrupts the flow of corrosive ions to the substrate.

New innovative corrosion protection technologies have enabled us to respond to the changing environmental regulations, and technical challenges. Herein we describe our latest efforts to improve the corrosion resistance of various coatings including direct to metal coatings.

DISCUSSION

A leading trend in the coatings market today is to eliminate the primer in high performance coatings systems and replace them with fortified topcoats suitable for direct to metal (DTM) applications. This approach reduces the overall cost by removing the primer and costs associated with its application. The downside is loss of corrosion resistance and adhesion provided by the primer. Including non-toxic anti-corrosive pigments into the DTM coating

mente il substrato di ferro, in quanto lo zinco è più negativo elettrochimicamente del ferro, proteggendo catodicamente la superficie di ferro.

L'uso dei pigmenti anticorrosione costituisce una delle tecniche più usate per apportare migliorie alla resistenza alla corrosione di un rivestimento. I pigmenti anticorrosivi sono reattivi con l'acqua assorbita nel film di pittura e rilasciano ioni inibitori, che migrano sulla superficie del metallo passivandola per deposizione o adsorbimento di uno strato inorganico sul substrato di metallo. Nel passato, i sali di metallo a base di zinco, stronzio e cromato di piombo venivano usati come inibitori di corrosione perché i loro cationi formano depositi insolubili sulla superficie metallica aggiungendo uno strato protettivo che inibisce ulteriormente il processo corrosivo. Eppure, a causa della loro tossicità sono stati nel tempo messi a punto pigmenti anticorrosione alternativi, sicuri per l'ambiente e atossici, in sostituzione dei cromati.

Questi pigmenti atossici sono solitamente a base di sali di metallo o fosfosilicati, fosfati, borati e metaborati. Diversamente dai cromati, la parte anodica di questi pigmenti agisce riducendo la diffusione dell'ossigeno sulla superficie del metallo. I loro punti anodici potrebbero non essere efficaci nella passivazione della superficie del metallo offrendo una scarsa resistenza alla corrosione.

Le normative vigenti continueranno ad essere la forza trainante nel prossimo futuro, in particolare per gli inibitori di corrosione. I recenti sviluppi comprendono l'etichettatura speciale di segnalazione del pericolo dei prodotti contenenti ossido di zinco e fosfato di zinco per i paesi dell'Unione Europea e la riduzione dei limiti massimi di esposizione (PEL) degli inibitori a base di cromo esavalente.

L'incorporazione degli inibitori di corrosione organici in un rivestimento è anch'essa un'altra tecnica per migliorare la resistenza alla corrosione del film di rivestimento. Questi inibitori di corrosione organici sono a base di un ampio spettro di composti chimici, comprendenti i veicoli contenenti ammine, aromatiche, eterocicliche, acidi carbossilici, zolfo e azoto. Questi inibitori di corrosione agiscono passivando o l'anodo o il catodo sul substrato metallico oppure formando uno strato protettivo sulla superficie metallica che rompe il flusso di ioni corrosivi sul substrato.

Le nuove tecnologie per la protezione dal processo corrosivo hanno permesso di conformarsi alle normative ambientali e alle nuove sfide tecniche in costante cambiamento. Nei prossimi paragrafi verranno descritti gli ultimi contributi offerti al miglioramento della resistenza alla corrosione di vari rivestimenti fra cui quelli applicati direttamente su metallo.

can improve corrosion resistance, but typically not to the same degree as the systems with primers. One method of addressing this deficiency is to add an organic corrosion inhibitor to the DTM coating along with the non-toxic anti-corrosive pigments.

In the past, organic corrosion inhibitors used in primer systems were based on phosphates, sulfonates and carboxylates. These chemistries worked well, but were often found to be deficient when used in DTM coatings. Development of DMT coatings with improved corrosion resistance requires the use of more robust organic corrosion inhibitors that act synergistically with non-toxic type anti-corrosive pigments.

To meet this challenge, several new liquid corrosion inhibitors were developed based on metal salts of complex organic acids. These inhibitors offer improved corrosion resistance and wet adhesion alone and when used in conjunction with non-toxic anti-corrosive pigments. These products were found to be particularly effective in solventborne 2K urethane systems based on acrylic or polyester polyols crosslinked with aliphatic isocyanates.

DISCUSSIONE

Una tendenza dominante del mercato dei rivestimenti odierno è quella dell'eliminazione del primer nei sistemi di rivestimento di alta prestazione per sostituirli con finiture rinforzate adatte ad applicazioni dirette su metallo (DTM). Questa tecnica riduce i costi generali grazie alla rimozione del primer e i costi associati alla sua applicazione. L'effetto negativo è però la perdita della resistenza alla corrosione e dell'adesione fornite dal primer. L'inclusione dei pigmenti anticorrosione atossici nel rivestimento DTM può migliorare la resistenza alla corrosione, ma, tipicamente, non nella stessa misura dei sistemi associati ai primer. Una tecnica che risolve questa carenza è rappresentata dall'aggiunta di un inibitore di corrosione organico al rivestimento DTM insieme ai pigmenti anticorrosione atossici.

Nel passato, gli inibitori di corrosione organici utilizzati nei sistemi primer erano a base di fosfati, solfonati e carbossilati. Questi processi chimici agivano efficacemente, ma erano spesso ritenuti carenti quando utilizzati nei rivestimenti DTM. Gli sviluppi dei rivestimenti DTM dotati di una superiore resistenza alla corrosione richiedono l'impiego di inibitori di

UNOVEL CORROSION INHIBITORS FOR 2K URETHANE DIRECT TO METAL COATINGS

To demonstrate the effectiveness of these novel corrosion inhibitors, they were compared to more conventional organic corrosion inhibitors in various DTM coatings. In the first formula, a white 2K urethane was prepared by using an acrylic polyol and crosslinking it with an aliphatic HDI trimer. The system was formulated to a pigment to binder ratio of 1/1. The system contained 5% by weight of a strontium zinc phosphosilicate anti-corrosive pigment. The coating was modified with 2% by weight of a conventional metal sulfonate corrosion inhibitor and with 2% by weight of one of the new metal complex inhibitors, Nacor[®] XR-424. Both samples were compared to a control panel that contained anti-corrosive pigment but no organic corrosion inhibitor. Panels were prepared by applying 1.5 -1.7 mils of dry coating to Bonderite 1000 iron 2hosphate panels and were then cured for 7 days at room temperature. Panels were then placed in the salt spray cabinet and exposed for 500 hours per ASTM Test Method B117. After exposure the panels were removed from the cabinet and the scribe line was immediately scraped using a metal spatula as described in section 7.2 of ASTM D1654. As can be seen in the pictures below the new corrosion inhibitor gives much better wet adhesion and rust protection compared to the conventional organic inhibitor and to the control with only anti-corrosive pigment. In the second formulation, a heavily pigmented white 2K polyester polyol was formulated to a 1.5/1 pigment to

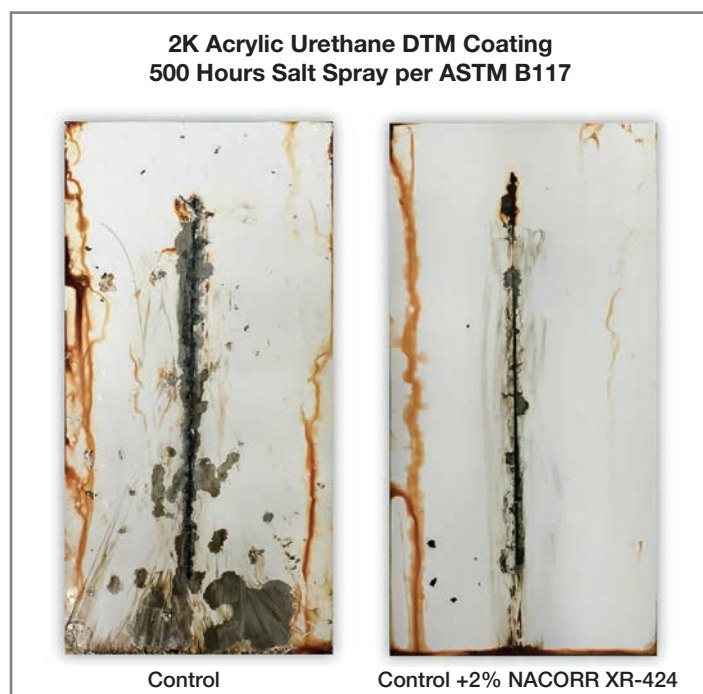


Fig. 1

corrosione organici molto resistenti che agiscono in sinergia con i pigmenti anticorrosione atossici.

Per far fronte a questa sfida, sono stati messi a punto diversi inibitori di corrosione liquidi, costituiti da sali di metallo di acidi organici complessi. Questi inibitori offrono singolarmente una maggiore resistenza alla corrosione e adesione su bagnato e nei casi in cui sono impiegati insieme ai pigmenti anticorrosione atossici. Questi prodotti si sono rivelati particolarmente efficaci nei sistemi uretanici bicomponenti a base solvente, a base di polioli poliesteri o acrilici, reticolati con isocianati alifatici.

NUOVI INIBITORI DI CORROSIONE PER RIVESTIMENTI URETANICI 2K DIRETTI SU METALLO

Per dimostrare l'efficacia di questi nuovi inibitori di corrosione, essi sono stati paragonati agli inibitori di corrosione convenzionali in diversi rivestimenti DTM. Nella prima formula, un'uretanica bianca 2K è stata preparata con l'ausilio di un poliolo acrilico e reticolata con un trimero alifatico HDI. Il sistema è stato formulato con un rapporto pigmento legante pari a 1:1. Il sistema conteneva il 5% in peso di un pigmento anticorrosione stronzio zinco fosfosilicato. Il rivestimento è stato poi modificato con il 2% in peso di un inibitore di corrosione solfonato convenzionale e con il 2% in peso di uno dei nuovi inibitori di metallo complessi Nacor[®] XR-424. Entrambi i campioni sono stati confrontati con un pannello campione che conteneva il pigmento anticorrosione ma non l'inibitore di corrosione organico. I pannelli sono stati preparati applicando 1,5-1,7 ml di rivestimento essiccato sui pannelli fosfato di ferro Bonderite 1000 per poi essere sottoposti a reticolazione per 7 giorni a temperatura ambiente. I pannelli sono stati poi posti nella cabina del test della nebbia salina ed esposti per 500 ore in base al metodo di test ASTM B117. Dopo l'esposizione i pannelli sono stati rimossi dalla cabina e incisi immediatamente con la spatola di metallo come descritto nel paragrafo 7.2 di ASTM D1654. Come si osserva in fig. 1 il nuovo inibitore di corrosione fornisce una migliore adesione su bagnato e protezione dalla ruggine rispetto all'inibitore organico convenzionale e al campione di controllo contenente soltanto il pigmento anticorrosione. Nella seconda formulazione, è stato realizzato un poliolo poliesteri 2K ad alto contenuto di pigmento e con un rapporto pigmento legante pari a 1,5/1 e con il 5% di pigmento anticorrosione in aggiunta, su peso base totale. In questo caso, il pigmento anticorrosione era un silicato di calcio. Anche in questo caso la formulazione è stata reticolata con un trimero HDI e modificata con il 2% in peso di un inibitore di corrosione solfonato convenzionale e con il 2% in peso di uno dei nuovi inibitori complessi del metallo, Nacor 1389MS. Entrambi i campioni sono stati comparati con un pannello di controllo

binder ratio with 5 % anti-corrosive pigment added on a weight basis. In this case the anti-corrosive pigment was a calcium silicate type. Again the formulation was crosslinked with an HDI trimer and modified modified with 2% by weight of a conventional metal sulfonate corrosion inhibitor and with 2% by weight of one of the new metal complex inhibitors, Nacorr 1389MS.

Both samples were compared to a control panel that contained anti-corrosive pigment but no organic corrosion inhibitor. Panels were prepared by casting films on Bonderite 1000 panels at a dry film thickness of 1.4-1.6 mils and cured for 7 days at room temperature. Panels were then placed in salt spray and exposed for 500 hours per ASTM B117. The panels were removed after 500 hours of exposure and scraped along the scribe line using a spatula. Again the improvement in corrosion resistance can be seen with the new class of corrosion inhibitor compared to the control and conventional organic inhibitor.

NEW CORROSION INHIBITOR FOR WATERBORNE THERMOSET SYSTEMS

Although these new corrosion inhibitors were developed for DMT coatings without primer, they can also be used in primer systems. A waterborne thermoset red oxide primer was formulated using a water reducible polyester crosslinked with hexamethoxymethyl melamine (HMMM). The formulation contain red oxide as the primary rust inhibiting pigment and strontium zinc phosphosilicate was used as the secondary anti-corrosive pigment at 2.5% on total formula weight. The pigment to binder ratio was 1/1. The formulation was treated with 2% con-

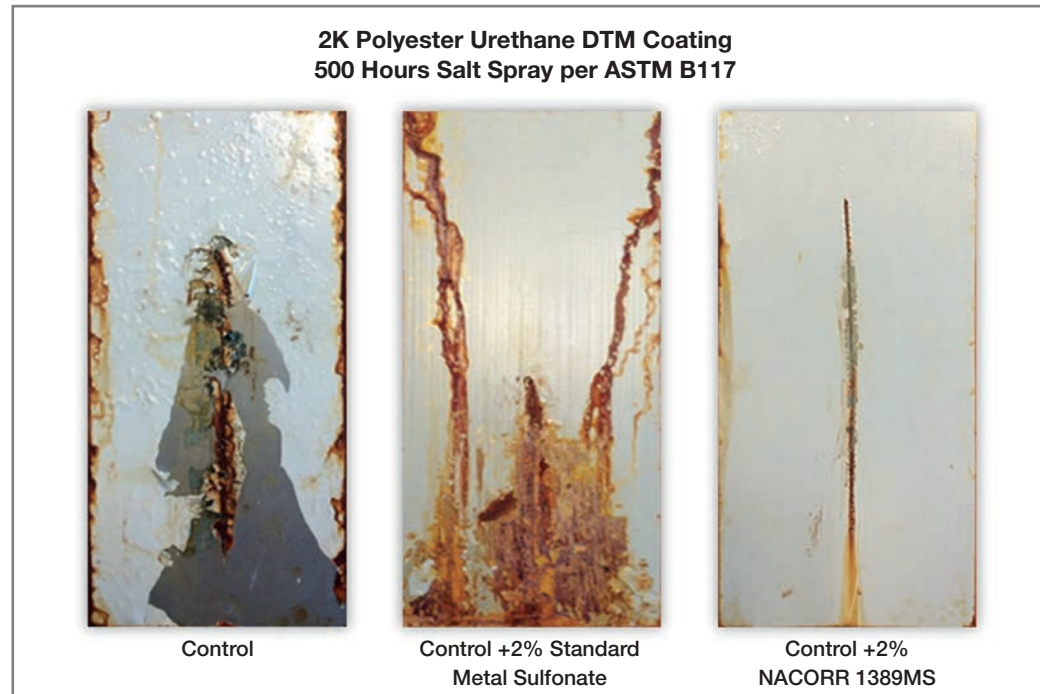


Fig. 2

che conteneva pigmento anticorrosione ma nessun inibitore di corrosione organico. I pannelli sono stati preparati fondendo i film sui pannelli Bonderite 1000 con uno spessore del film essiccato di 1,4-1,6 mil, reticolati per 7 giorni a temperatura

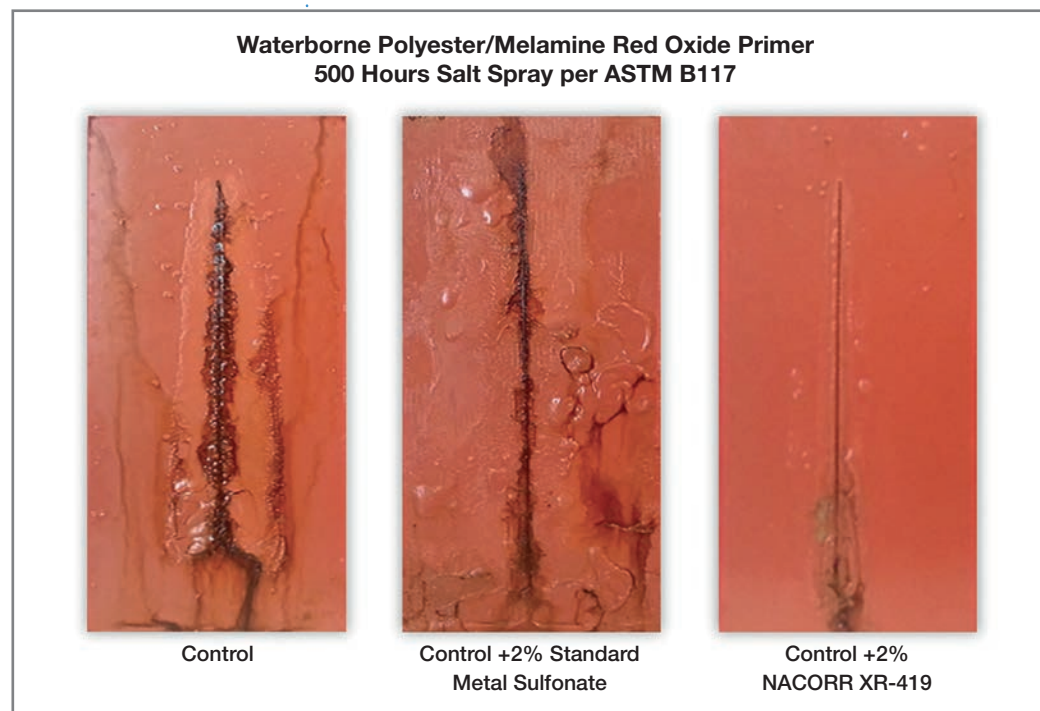


Fig. 3

ventional organic inhibitor and 2% of novel metal complex inhibitor, Nacorr XR-419. Again, both samples were compared to a control panel with only anti-corrosive pigments. Panels were prepared by applying coating to Bonderite 1000 panels to a dry film thickness of 1.0- 1.2 mils. Panels were cured in an oven for 15 minutes at 150°C (300°F) and placed in the salt spray cabinet for 500 hours and removed for inspection. As can be seen in the photos below, the novel inhibitor outperforms the standard inhibitor when compared to the control formulation.

This new generation of liquid organic corrosion inhibitors can be used to enhance the performance of non-toxic anticorrosive pigments in direct to metal coatings. They work synergistically with these pigments to boost the corrosion resistance, allowing the formulator to reduce the need for primers in less critical metal coating applications.

about the author

Ravi Ravichandran is Vice President, R&D at King Industries, Norwalk, Connecticut. He was previously a Senior Research Director at Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York. The author, coauthor of over 30 journal articles, book chapters and books including Handbook of Coating Additives 2nd Ed., (Marcel Dekker), Plastics and Coatings: Durability, Stabilization, and Testing (Hanser Gardner), holds over 120 US patents and is a member of the American Chemical Society. Dr. Ravichandran received the B.S. degree in Chemistry from University of Madras, Madras, India, the M.S. degree in chemistry from Indian Institute of Technology, Madras, India and Ph.D. degree in chemistry from Vanderbilt University, Nashville, Tennessee. He spent his post doctoral years as a Research Associate at Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.

Ravi Ravichandran è Vice Presidente, Ricerca e Sviluppo presso King Industries, Norwalk, Connecticut. In precedenza è stato Direttore Senior per la ricerca presso Ciba Specialty Chemicals, a Tarrytown, New York. Autore, co-autore di oltre 30 articoli per riviste, capitoli di libri e pubblicazioni, tra cui il Manuale per gli additivi per coatings 2nd Ed, (Marcel Dekker), e per plastica: Durata, stabilizzazione e Prove (Hanser Gardner), detiene più di 120 brevetti negli Stati Uniti ed è un membro della American Chemical Society. Il Dr. Ravichandran ha ottenuto un master superiore in Chimica presso l'Università di Madras, presso Madras, in India, master in chimica presso Indian Institute of Technology, Madras, India e la laurea in chimica presso la Vanderbilt University, Nashville, Tennessee. Negli anni del post dottorato è stato ricercatore associato presso il Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.

ambiente. I pannelli sono stati poi collocati nella cabina del test della nebbia salina ed esposti per 500 ore come da ASTM B117. I pannelli sono stati poi rimossi a seguito dell'esposizione della durata di 500 ore e incisi lungo la linea data usando una spatola. Anche in questo caso si è osservato un miglioramento della resistenza alla corrosione grazie alla nuova classe di inibitori di corrosione rispetto all'inibitore campione e organico convenzionale.

NUOVI INIBITORI DI CORROSIONE PER SISTEMI TERMOINDURENTI A BASE ACQUOSA

Sebbene questi nuovi inibitori di corrosione siano stati sviluppati per rivestimenti DMT senza primer, essi possono essere utilizzati anche nei sistemi che prevedono l'utilizzo del primer. È stato poi formulato un primer termoisolante a base acquosa ossido ferrico con l'ausilio di un poliestere idrosolubile reticolato con esametossimetil melammina (HMMM). La formulazione contiene ossido ferrico come pigmento inibitore primario della formazione di ruggine e lo stronzio zinco fosforato è stato utilizzato come pigmento anticorrosione secondario al 2,5% sul peso totale della formulazione. Il rapporto pigmento legante era 1:1. La formulazione è stata trattata con il 2% di inibitore organico convenzionale e il 2% del nuovo inibitore di metallo complesso, Nacorr XR-419. Entrambi i campioni sono stati comparati con un pannello di controllo dotato soltanto di pigmenti anticorrosione. I pannelli sono stati preparati applicando il rivestimento su Bonderite 1000 con uno spessore del film essiccato pari a 1,0-1,2 ml. Questi sono stati poi reticolati in forno per 15 minuti a 150°C (300°F) e posti nella cabina del test della nebbia salina per 500 ore per poi essere rimossi per il controllo finale. Come si osserva in fig. 3 il nuovo inibitore supera l'inibitore standard nell'analisi comparata con la formulazione campione.

Questa nuova generazione di inibitori di corrosione organici liquidi può essere utilizzata per potenziare la prestazione dei pigmenti anticorrosione atossici nei rivestimenti diretti su metallo. Essi operano in sinergia con questi pigmenti migliorando la resistenza alla corrosione e consentendo al formulatore di attenuare l'esigenza di usare i primer in applicazioni critiche di rivestimenti su metallo.

2016 SHOW & CONFERENCE

rams pec

raw materials specialties chemicals

CHEMICALS for HUMAN BEING,
for the ENVIRONMENT,
for the INDUSTRY

11-13 October 2016 - MiCo Milano Congressi, Milan - Italy

2nd edition



www.ramspec.eu