

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 904 697**

51 Int. Cl.:

C23F 11/02 (2006.01)

C09K 15/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2020** **E 20173820 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.10.2021** **EP 3739083**

54 Título: **Composiciones y procedimiento para la liberación de inhibidores de la corrosión en fase vapor**

30 Prioridad:

13.05.2019 DE 102019112436

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2022

73 Titular/es:

**EXCOR KORROSIONSFORSCHUNG GMBH
(100.0%)
Magdeburger strasse 58
01067 Dresden, DE**

72 Inventor/es:

**WOWSNICK, GREGOR;
LEITNER, BIANKA;
FASSBENDER, FRANK y
HAHN, GERHARD**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 904 697 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones y procedimiento para la liberación de inhibidores de la corrosión en fase vapor

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a combinaciones de sustancias para la liberación de inhibidores de la corrosión en fase vapor (VCI) para la protección temporal de materiales de uso habitual tales como hierro, pero también cromo, níquel, estaño, cinc, aluminio, cobre y sus aleaciones. Los polímeros o ceras de poliolefina en los que se incorporan estas sustancias, sirven típicamente, a este respecto, como depósito y material de soporte.

Antecedentes de la invención

Se sabe desde hace décadas que las sustancias inhibidoras de la corrosión sólidas y líquidas que presentan una presión de vapor elevada ya a temperatura ambiente y, por lo tanto, tienden a la sublimación, se pueden utilizar principalmente para proteger temporalmente de la corrosión objetos metálicos en espacios cerrados, por ejemplo, en envases, durante su almacenamiento o su transporte.

Entre otras cosas, se han establecido, a este respecto, como clases de sustancias muy extendidas [Bastidas, D.M., Cano, E., Mora, E.M., Anticorros. Method M., 52, 71-77 (2002)]:

- 1) Aminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo, etanolamina, ciclohexilamina o dicitclohexilamina;
- 2) Inhibidores a base de nitrito, por ejemplo, nitrito de sodio o sales similares o una combinación con sustancias de 1 en su forma de amonio, por ejemplo, nitrito de dicitclohexilamonio [documento US2419327A];
- 3) Ácidos carboxílicos o sus sales; los ácidos pueden portar, a este respecto, una amplia diversidad de radicales, por ejemplo grupos alquilo, grupos arilo u otras funcionalidades tales como, por ejemplo, alcoholes, cetonas, aldehídos, aminas, etc. Representantes típicos son el ácido benzoico y sus sales y el ácido caprílico y sus sales (caprilatos) [documento DE102007059726B4];
- 4) Triazoles; otro tipo común de inhibidores, especialmente para proteger el cobre, son los triazoles, especialmente el benzotriazol y sus derivados sustituidos. Distintas referencias de la literatura describen la protección eficaz de los metales por medio de estos compuestos, en particular también en combinación con inhibidores de los grupos descritos anteriormente [Yu. I. Kuznetsov, Int. J. Corros. Scale Inhib., 3 (2018) 271-307].

Estas sustancias o mezclas de sustancias ya no se utilizan en forma pura como VCI, sino que se aplican como recubrimiento o se incorporan sobre o en materiales de soporte. Esto incluye, por ejemplo, la impregnación o el recubrimiento de materiales a base de celulosa (papel, cartón, etc.) o el recubrimiento de plásticos tales como materiales no tejidos, placas o espumas de PE, PP, PA o poliuretano con soluciones que contienen VCI.

Otra posible aplicación es la incorporación directa de los inhibidores volátiles en forma de polvo a la masa fundida polimérica de plásticos permeables a los mismos, tales como polietileno, polipropileno o poli(acetato de vinilo) (por ejemplo descritos en los documentos US4290912A, DE2537232A1). Los materiales de carga y aditivos tales como, por ejemplo, fenoles, ésteres o ácidos silícicos, a este respecto, a menudo se describen como beneficiosos para la liberación de inhibidores y ventajosos para la protección contra la corrosión (por ejemplo, en el documento WO20030012170A1).

Una desventaja importante de los sistemas VCI descritos y actualmente en uso es la inevitable liberación prematura del VCI que contienen y la pérdida asociada de una parte de la eficacia en el uso posterior previsto para la protección contra la corrosión en el envase. Esto es consecuencia de la propiedad común a todos los sistemas de la alta presión de vapor del VCI respectivo, que también es básicamente necesaria para la aplicación.

La liberación prematura no deseada de VCI se ve particularmente favorecida por el aumento de la temperatura. Este es el caso, por ejemplo, de la producción de un compuesto a base de polímero que contiene VCI por extrusión o una película de polietileno convencional que contiene VCI, que se produce, por ejemplo, mediante el procedimiento de película soplada. En el caso de este último, suelen aparecer temperaturas superiores a 180 °C. Además, hay que contar con el tiempo de almacenamiento, que no se puede evitar en la práctica, que también genera una posible pérdida de VCI.

Esta desventaja descrita es particularmente válida para ácidos carboxílicos volátiles, por ejemplo ácido caprílico, ácido benzoico y similares, que a temperaturas moderadas poseen ya una presión de vapor tan significativa que son liberados a alta velocidad por el material emisor que contiene VCI. Dependiendo de la concentración en el emisor, este pierde muy rápidamente su efecto anticorrosivo, en función del tiempo y la temperatura. Para modificar la presión de vapor, ya se ha descrito en la literatura el uso de sales volátiles de este compuesto, formándose

convenientemente el VCI activo a partir de la reacción con inhibidores activos conocidos basados predominantemente en aminas, por ejemplo dicitclohexilamina, benzotriazol o monoetanolamina [documentos US4124549; DE2537232A1].

- 5 Sorprendentemente, estos objetos podrían lograrse según la invención proporcionando la combinación de sustancias según la reivindicación 1 y el procedimiento según la reivindicación 19. Aspectos más específicos y formas de realización preferidas de la invención son objeto de las otras reivindicaciones.

Descripción de la invención

10 Con el fin de contrarrestar la rápida degradación de los ácidos carboxílicos fácilmente volátiles debida al tiempo o a la temperatura descrita anteriormente, la combinación de sustancias de la presente invención contiene como componente o componentes activos principales por lo menos un anhídrido de ácido carboxílico no volátil o solo ligeramente volátil y también por lo menos una sal de un ácido carboxílico volátil que tiene un efecto inhibidor de la corrosión.

15 En esta mezcla, el ácido carboxílico fácilmente volátil activo por vía atmosférica inicialmente no está presente o está presente solo en trazas; más bien, solo después de la escisión hidrolítica del anhídrido se pueden liberar dos equivalentes de un ácido (o un equivalente de un ácido dicarboxílico en caso de utilizar un anhídrido cíclico). El anhídrido y los ácidos formados por hidrólisis deben ser, a este respecto, poco volátiles o no volátiles, ya que no se desea su liberación a la fase gaseosa. Más bien, en la siguiente etapa, el ácido liberado puede transferir su protón a una sal de un ácido carboxílico volátil, es decir, un carboxilato, de modo que se libere un ácido carboxílico ahora volátil mientras que la sal del ácido formado a partir del anhídrido permanece en la matriz polimérica. A este respecto, el carboxilato remanente puede actuar, dado el caso, como inhibidor de contacto, tal como se describe en la literatura.

20 La ventaja de este enfoque es que durante la producción de los emisores de VCI, que incluyen o están constituidos por una combinación de sustancias de este tipo, y cuando se almacenan en condiciones lo más secas posible, solo se forma una cantidad muy pequeña de componentes muy volátiles en el sistema. Como ya se ha mencionado anteriormente, la formación de un ácido carboxílico activo por vía atmosférica debe estar precedida en primer lugar por la disociación hidrolítica del anhídrido y una posterior transferencia de protones, disociación que está inducida principalmente por la presencia de agua, por ejemplo, en caso de una humedad elevada del aire o al alcanzar un valor inferior a un punto de rocío, y que se acelera, dado el caso, aumentando la temperatura ambiente. Estos materiales de envasado pueden administrar el inhibidor en función de las condiciones climáticas circundantes. Por lo tanto, el efecto inhibidor de la corrosión (liberación del ácido carboxílico) de dicho emisor de VCI se produce principalmente y ventajosamente solo cuando se requiere, es decir, cuando se usa en condiciones ambientales que promueven la corrosión.

25 En consecuencia, una combinación de sustancias según la invención para la liberación dependiente de un estímulo de inhibidores de la corrosión en fase vapor según la reivindicación 1 contiene por lo menos los componentes siguientes:

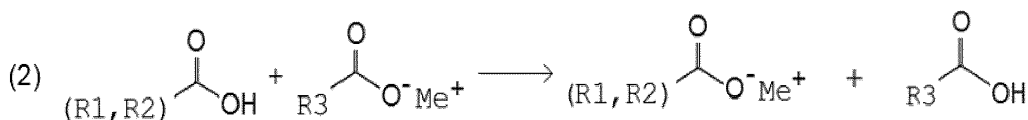
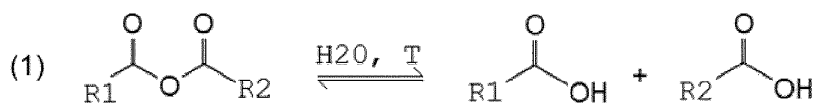
- (1) una matriz,
- 30 (2) por lo menos un anhídrido de ácido carboxílico simétrico o asimétrico de por lo menos un primer ácido carboxílico que no sea un ácido carboxílico fácilmente volátil,
- (3) por lo menos una sal de por lo menos un segundo ácido carboxílico inhibidor de la corrosión fácilmente volátil con una presión de vapor de por lo menos $1,3 \times 10^{-5}$ Pa, preferentemente por lo menos 1×10^{-4} Pa o por lo menos 1×10^{-3} Pa, a 25°C,

35 en la que el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) es un anhídrido no volátil o relativamente poco volátil con una presión de vapor inferior a 1×10^{-2} Pa, preferentemente inferior a 1×10^{-3} Pa o inferior a 1×10^{-4} Pa, a 25°C, y en la que la combinación de sustancias es capaz de liberar, en el caso de actuar el estímulo necesario, es decir, en presencia de H₂O, el o los primeros ácidos carboxílicos por hidrólisis del anhídrido y de liberar el por lo menos un segundo ácido carboxílico del componente (3) por transferencia de protones de por lo menos un primer ácido carboxílico a partir de su sal, de tal forma que por lo menos un ácido carboxílico fácilmente volátil inhibidor de la corrosión del componente (3) esté presente como un inhibidor de la corrosión en fase vapor.

40 Según la invención, la matriz es preferentemente una matriz polimérica, una cera de PE o una cera de PE oxidado.

45 La liberación del ácido carboxílico volátil inhibidor de la corrosión desde la matriz polimérica de una combinación de sustancias según la invención depende ventajosamente no solo del tiempo de almacenamiento abierto, sino principalmente de la presencia del estímulo, es decir, agua, típicamente en forma de una humedad absoluta del aire aumentada superior a 2 g/m³, preferentemente superior a 5 g/m³ y de forma más preferida superior a 10 g/m³, por lo que la velocidad de liberación depende de la temperatura y de la concentración de agua, es decir, la humedad

absoluta del aire en la atmósfera circundante de la combinación de sustancias según la invención, y está relacionada con las reacciones previas siguientes:



En estas ecuaciones, R1, R2 y R3 representan radicales orgánicos y Me⁺ representa un catión, por ejemplo, un catión alcalino, alcalinotérreo o de amonio.

Las reacciones (1) y (2) requieren tanto una difusión de agua a través de la matriz respectiva, en particular una matriz polimérica (típicamente hidrófoba) tal como, por ejemplo, el polietileno particularmente preferido, o una cera de poliolefina (típicamente hidrófoba), para desencadenar la hidrólisis del anhídrido, así como también un contacto del anhídrido o los ácidos generados por hidrólisis con la sal de ácido carboxílico, aunque estos componentes están separados o en gran parte separados por la matriz polimérica sólida. La difusión del agua, así como también la migración del anhídrido mayoritariamente sólido o sus productos de hidrólisis mayoritariamente sólidos a través de la matriz sólida a la sal de ácido carboxílico sólida, dependen, entre otras cosas, de la temperatura (al incrementar la permeabilidad al vapor de agua y aumentar las constantes de difusión). Sorprendentemente, a pesar del estado de agregación casi siempre sólido de los componentes 1, 2 y 3, este mecanismo discurre de forma suficientemente satisfactoria y se ha comprobado analíticamente que se puede descomponer hasta el 80% de la sal del ácido carboxílico (componente 3). La temperatura de reacción T se encuentra típicamente en este caso en el intervalo comprendido entre -20°C y 80°C, más a menudo en el intervalo comprendido entre 0°C y 60°C, aumentando habitualmente la velocidad de descomposición de la sal de ácido carboxílico con la temperatura en este intervalo de temperatura.

La combinación de sustancias según la invención comprende los componentes (1) a (3) y el por lo menos un primer ácido carboxílico del componente (2) no es un ácido carboxílico fácilmente volátil, por lo que la liberación de un ácido carboxílico fácilmente volátil inhibidor de la corrosión se realiza preferentemente o exclusivamente según la reacción de equilibrio (2) anterior.

El anhídrido de ácido carboxílico respectivo del componente (2) se puede formar a partir de un ácido carboxílico (anhídrido simétrico) o de dos ácidos carboxílicos diferentes (anhídrido asimétrico). Puede ser un anhídrido cíclico, que está formado por una molécula de un ácido dicarboxílico, en particular un ácido dicarboxílico que puede formar un anillo de 5, 6 o 7 miembros, o un anhídrido acíclico, que está formado por dos moléculas de un ácido carboxílico. Los ácidos carboxílicos pueden ser ácidos alifáticos saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, o ácidos carboxílicos aromáticos o heteroaromáticos. Los ácidos carboxílicos pueden estar no sustituidos o, dado el caso, también portar grupos sustituyentes, preferentemente sustituyentes hidroxilo o amino.

El anhídrido de ácido carboxílico se puede seleccionar en particular de entre el grupo que comprende anhídrido de ácido mirístico, anhídrido de ácido naftálico, en particular anhídrido de ácido 1,8-naftálico, anhídrido de ácido 2,3-naftálico y anhídrido de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, anhídrido de ácido difénico, anhídrido de ácido isatoico, anhídrido de ácido piromelítico, anhídrido de ácido melítico o anhídrido mixto asimétrico de los ácidos carboxílicos mencionados.

El anhídrido de ácido carboxílico es preferentemente un anhídrido no volátil o relativamente poco volátil con una presión de vapor inferior a 1×10^{-2} Pa, de forma más preferida inferior a 1×10^{-3} Pa, de forma particularmente preferida inferior a 1×10^{-4} Pa a 25°C.

Por una parte, los anhídridos más fácilmente volátiles reducen la ventaja según la invención de liberar los principios activos a la fase vapor solo en condiciones de corrosión, y por otra parte, los anhídridos fácilmente volátiles a menudo son más o menos irritantes para los ojos, la piel y las membranas mucosas y, por lo tanto, menos recomendables para la producción de combinaciones de sustancias inhibidoras de la corrosión y materiales emisores a temperaturas elevadas o también durante el uso final por razones de salud, por lo que no se desea expresamente una liberación o sublimación significativa del anhídrido en la fase gaseosa.

En la forma de realización descrita anteriormente, en la que todos los componentes (1) - (3) están presentes en la combinación de sustancias según la invención, se liberan típicamente ácidos poco volátiles (o ácido dicarboxílico poco volátil en caso de utilizar un anhídrido cíclico) del anhídrido de ácido carboxílico. En una reacción posterior, este ácido puede intercambiar su ion hidrógeno por el catión de la sal de un ácido carboxílico volátil (componente (3) con propiedades inhibidoras de la corrosión). El ácido carboxílico volátil formado puede abandonar el emisor,

mientras permanece una sal del ácido carboxílico o ácido dicarboxílico formado por hidrólisis del anhídrido.

En una forma de realización preferida de la invención, en la que el ácido (di)-carboxílico formado por hidrólisis se selecciona preferentemente de entre el grupo de ácidos alcanoicos, tales como, por ejemplo, ácido mirístico, o del grupo de los ácidos dicarboxílicos aromáticos que se generan a partir de anhídridos cíclicos, tales como, por ejemplo, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, se permite al ácido carboxílico o ácido dicarboxílico o, en particular, la sal de ácido (di)carboxílico formada, además, actuar como un inhibidor de contacto.

La formación de la sal de ácido carboxílico inhibidora de contacto después de la extrusión ofrece la ventaja adicional según la invención de que la sal está presente en la matriz en una forma muy finamente dividida, ya que los materiales de partida reaccionan a nivel molecular en la matriz. Es necesaria una distribución fina del inhibidor de contacto para una protección completa contra la corrosión por contacto. Esto debe lograrse mediante la adición directa de un inhibidor de contacto en forma de sal mediante un molido fino previo (evitando la reaglomeración de las partículas), ya que los cristallitos de sal individuales no se pueden triturar ni siquiera durante la extrusión.

La sal del componente (3) no está, en principio, particularmente limitada. Sin embargo, preferentemente es por lo menos una sal alcalina, alcalinotérrea o de amonio de un ácido carboxílico fácilmente volátil inhibidor de la corrosión con una presión de vapor de por lo menos 1×10^{-5} Pa o $1,3 \times 10^{-5}$ Pa, preferentemente por lo menos 1×10^{-4} Pa, o de forma particularmente preferida por lo menos 1×10^{-3} Pa, a 25°C, que se selecciona en particular de entre el grupo que contiene ácidos alcanoicos saturados e insaturados, no sustituidos, con 6-14 átomos de carbono, ácidos alcanoicos saturados e insaturados con 3-6 átomos de carbono, que portan sustituyentes amino o hidroxilo, y ácidos carboxílicos aromáticos o heteroaromáticos con 6-14 átomos de carbono, en particular ácido benzoico, derivados del ácido benzoico sustituidos con alquilo tales como ácido orto-, meta- y para-toluico, derivados de ácido benzoico sustituidos con amino o hidroxilo, ácido furano-2-carboxílico o ácido furano-3-carboxílico.

Según la invención, los componentes (2) y (3) de principio activo (potenciales) se incorporan en una matriz, más concretamente en una matriz polimérica o matriz de cera de poliolefina, con el fin de asegurar la distribución homogénea y finamente dispersada de los componentes de principio activo en la combinación de sustancias según la invención.

En el caso de una matriz polimérica, esta puede contener uno o varios polímeros, en particular polímeros extruibles.

En formas de realización más específicas, este o estos polímeros se seleccionan de entre el grupo que comprende polímeros poliolefínicos, polímeros de estireno, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, poli(cloruro de vinilo) y polímeros biodegradables tales como polilactidas, adipato-tereftalato de polibutileno, ácido polihidroxibutírico.

En general, se seleccionan preferentemente aquellos polímeros, en particular polímeros poliolefínicos, que garantizan, por una parte, una forma de granulado estable después de la incorporación de los componentes VCI y, por otra parte, una buena incorporación, una buena dispersión y homogeneidad de los componentes VCI gracias a una fuerte compatibilidad o afinidad de la matriz polimérica de la mezcla maestra con respecto al material de matriz del producto final.

El término "polímeros poliolefínicos", tal como se utiliza en el presente documento, incluye tanto homopolímeros de poliolefinas como copolímeros de monómeros de olefinas con monómeros de otras olefinas o con monómeros de otras moléculas orgánicas polimerizables, tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, estireno, acrilatos y metacrilatos. Se encuentra comercialmente disponible una amplia diversidad de dichos polímeros poliolefínicos.

Ejemplos específicos no limitantes de polímeros poliolefínicos adecuados son polietileno, polipropileno, acetato de etilenvinilo (EVA), copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA), copolímero de etileno-octeno y copolímero de etileno-propileno.

Los polímeros de estireno pueden ser homopolímeros o copolímeros con monómeros de otras moléculas orgánicas polimerizables tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, olefinas, acrilatos y metacrilatos, en particular copolímeros en bloque de estireno tales como copolímeros de estireno-butadieno, ABS, SAN, ASA.

Una forma de realización de la combinación de sustancias según la invención se refiere a las denominadas mezclas maestras que contienen los componentes de principio activo en una concentración relativamente alta y que pueden mezclarse con uno o más de otros polímeros y utilizarse para producir productos finales con un mayor proporción de matriz polimérica.

Dichos polímeros para mezclar con una mezcla maestra se seleccionan preferentemente de entre el grupo que comprende poliolefinas, por ejemplo, polietileno o polipropileno o sus copolímeros, poliestirenos y sus copolímeros, poliamidas y sus copolímeros, poliuretanos y sus copolímeros, poliésteres y sus copolímeros, poli(cloruros de vinilo) o polilactidas y ácido polihidroxibutírico.

A este respecto, los polímeros de la mezcla maestra y los polímeros añadidos posteriormente se coordinan preferentemente entre sí teniendo en cuenta la compatibilidad mutua y según los respectivos requisitos del producto final.

- 5 Por ejemplo, los polímeros poliolefinicos de la mezcla maestra a menudo se mezclan con uno o más de otros polímeros poliolefinicos, por ejemplo, polietileno, polipropileno, etc.

Algunos ejemplos típicos, no limitantes, de dichos polímeros poliolefinicos de mezcla maestra son, por ejemplo, polietileno (PE), copolímeros de etileno tales como LLDPE (típicamente < 15% en masa de olefinas C3 a C8) o POE (típicamente con el 15-20% en masa de olefinas C3 a C8) o copolímeros de etileno con una proporción de acetato de vinilo copolimerizado (típicamente >= 40% en masa), una proporción de acrilato de butilo (típicamente <= 25% en masa) o una proporción de (éster) de ácido (met)acrilico (típicamente >= 15% en masa) y polipropileno (PP) o copolímeros de propileno análogos, por ejemplo copolímeros en bloque de etileno-propileno.

15 Otras formulaciones típicas de mezcla maestra incluyen polímeros seleccionados de entre los grupos siguientes:

- Copolímeros en bloque de estireno, tales como, por ejemplo, copolímeros de estireno-butadieno para su incorporación en (o su mezclado con) poliestireno y sus copolímeros tales como ABS, SAN, ASA;
- Materiales de matriz que se pueden incorporar en (o son miscibles con) poliamidas y sus copolímeros, en particular elastómeros termoplásticos y de los mismos específicamente el grupo de TPE-amidas;
- Materiales de matriz que se pueden incorporar en (o son miscibles con) poliuretanos, en particular elastómeros termoplásticos y de los mismos específicamente el grupo de TPE-U;
- Materiales de matriz que se pueden incorporar en (o son miscibles con) poliéster, en particular elastómeros termoplásticos y de los mismos específicamente el grupo de TPE-E;
- Materiales de matriz que se pueden incorporar en (o son miscibles con) poli(cloruros de vinilo), en particular polímeros poliolefinicos que poseen una alta afinidad por el PVC;
- Polímeros biodegradables tales como polilactidas, adipato-tereftalato de polibutileno, ácido polihidroxibutírico.

35 En otra forma de realización, se puede utilizar una cera de poliolefina como matriz del componente 1, que entonces representa la matriz como aglutinante. En este caso, no debe tener lugar ninguna extrusión y la mezcla se puede utilizar, por ejemplo, en forma prensada.

En principio, como matriz son adecuadas tanto ceras de poliolefina no polares como polares, en particular ceras de polietileno. Las ceras de poliolefina polares se pueden obtener, por ejemplo, mediante oxidación de ceras de poliolefina no polares, por ejemplo con oxígeno atmosférico. Estas ceras de poliolefina polares son generalmente mezclas de hebras poliméricas de cadena más corta, que se han obtenido por escisión oxidativa de las ceras no polares, y contienen típicamente, por ejemplo, grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo o éster, pudiendo determinarse la cantidad de grupos carboxilo por el índice de acidez.

Preferentemente se utilizan una cera de polietileno de estructura general $H(CH_2-CH_2)_xH$, en la que x es un número entero que indica el grado de polimerización (típicamente < 700), y una masa molar media de entre 3.000 y 20.000 g/mol, preferentemente 3.500-10.000 g/mol, o derivados más polares oxidados de dicha cera de polietileno para la combinación de sustancias según la invención. En una forma de realización preferida, la cera de polietileno utilizada según la invención tiene una viscosidad cinemática de por lo menos $11 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ a 100 °C.

Las ceras de poliolefina polares, en particular las ceras de polietileno, con un índice de acidez de 0 a 20 son especialmente ventajosas para la combinación de sustancias según la invención.

55 Además de los componentes (1) a (3), la combinación de sustancias según la invención también puede contener otros aditivos o coadyuvantes, en particular sustancias ya introducidas como inhibidores de la corrosión, preferentemente inhibidores de la corrosión en fase vapor, individualmente o como una mezcla de los mismos.

Dichos inhibidores de la corrosión adicionales pueden ser, por ejemplo, triazoles (por ejemplo, benzotriazol y sus derivados sustituidos) o ácidos carboxílicos fácilmente volátiles inhibidores de la corrosión con una presión de vapor de por lo menos $1,3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, preferentemente por lo menos $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, a 25°C, tal como se ha definido anteriormente.

Un ácido carboxílico inhibidor de la corrosión fácilmente volátil adicional se puede seleccionar en particular de entre el grupo que incluye ácidos alcanicos saturados e insaturados, no sustituidos, con 6-14 átomos de carbono, ácidos

alcanoicos saturados e insaturados con 3-6 átomos de carbono, que portan sustituyentes amino o hidroxilo, y ácidos carboxílicos aromáticos o heteroaromáticos con 6-14 átomos de carbono, en particular ácido benzoico, derivados de ácido benzoico sustituidos con alquilo tales como ácido orto-, meta- y para-toluico, derivados de ácido benzoico sustituidos con amino o hidroxilo, ácido furano-2-carboxílico o ácido furano-3-carboxílico.

Otros posibles coadyuvantes son, por ejemplo, estabilizantes, por ejemplo fosfitos o fenoles, o aditivos y materiales de carga tales como ácido silícico o pigmentos de color.

Una forma de realización especial de la combinación de sustancias según la invención comprende los componentes siguientes:

Componente (1) con una proporción en el intervalo comprendido entre el 55 y el 99,5% en peso, o entre el 10 y el 99,5% en peso si es una cera y la combinación de sustancias no tiene que extruirse,

Componente (2) con una proporción en el intervalo comprendido entre 100 y 300.000 ppm, o entre 100 y 400.000 ppm si el componente 1 es una cera y la combinación de sustancias no tiene que extruirse, preferentemente entre 10.000 y 300.000 ppm, de forma más preferida entre 50.000 y 200.000 ppm y de forma aún más preferida entre 50.000 y 150.000 ppm,

Componente (3) con una proporción en el intervalo comprendido entre 2.000 ppm y 300.000 ppm, o entre 2.000 ppm y 800.000 ppm si el componente 1 es una cera y la combinación de sustancias no tiene que extruirse, preferentemente entre 10.000 y 300.000 ppm, de forma más preferida entre 20.000 y 200.000 ppm y de forma aún más preferida entre 100.000 y 200.000 ppm, y, eventualmente, otros aditivos o coadyuvantes con una proporción en el intervalo comprendido entre 10 y 100.000 ppm, preferentemente entre 1.000 ppm y 100.000 ppm, de forma más preferida entre 20.000 y 100.000 ppm,

en cada caso con respecto a la cantidad total de la combinación de sustancias.

Esta forma de realización de la combinación de sustancias contiene los componentes de principio activo potenciales en proporciones relativamente altas y puede utilizarse como tal, dado el caso después de haberse llevado a la forma deseada, directamente como un producto de protección contra la corrosión VCI, o como una "mezcla maestra", es decir como un producto de partida concentrado, mezclado con uno o varios polímeros adicionales y para la fabricación de productos finales con una mayor proporción de matriz polimérica.

Una forma de realización especial de la combinación de sustancias según la invención, típica para los productos finales mencionados anteriormente, comprende los componentes siguientes:

Componente (1) con una proporción en el intervalo comprendido entre el 95 y el 99,95% en peso,

Componente (2) con una proporción en el intervalo comprendido entre 10 y 30.000 ppm, preferentemente entre 600 y 15.000 ppm, de forma más preferida entre 1000 ppm y 8000 ppm,

Componente (3) con una proporción en el intervalo comprendido entre 10 ppm y 30.000 ppm, preferentemente entre 1.000 y 25.000 ppm, de forma aún más preferida entre 2000 y 8000 ppm,

y dado el caso otros aditivos o coadyuvantes con una proporción en el intervalo comprendido entre 10 y 25.000 ppm, en cada caso con respecto a la cantidad total de la combinación de sustancias.

En este caso, el componente (1) también incluye los polímeros que se añadieron a la composición original de la mezcla maestra.

Dichos polímeros para el mezclado con una mezcla maestra se seleccionan preferentemente de entre el grupo que comprende poliolefinas, por ejemplo, polietileno o polipropileno y sus copolímeros, poliestirenos y sus copolímeros, poliamidas y sus copolímeros, poliuretanos y sus copolímeros, poliésteres y sus copolímeros, poli(cloruros de vinilo) y polilactidas, adipato-tereftalato de polibutileno y ácido polihidroxibutírico.

Las combinaciones de sustancias según la invención pueden presentarse en una diversidad de formas, por ejemplo en forma de una mezcla en polvo, una pieza prensada, una hebra extruida, un granulado, una película, típicamente con un espesor en el intervalo comprendido entre 10 y 400 μm , u otro cuerpo moldeado, o como un componente en un material compuesto, en particular como una película de material compuesto o un laminado sobre un material de soporte.

Otro aspecto de la presente invención comprende procedimientos para la producción y, dado el caso, la conformación de las combinaciones de sustancias según la invención.

Un procedimiento típico para producir una combinación de sustancias según la invención comprende por lo menos

las etapas siguientes:

- producir una mezcla que comprende a) un polímero extruible o una mezcla polimérica extruible, b) el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) o el o los correspondientes primeros ácidos carboxílicos, c) la sal del componente (3) y d) dado el caso otros aditivos o coadyuvantes,
- extruir la mezcla obtenida a una temperatura en el intervalo de típicamente 90-250 °C para formar una mezcla maestra.

Otra forma de realización típica de este procedimiento comprende además por lo menos la etapa de procesamiento adicional de la mezcla maestra, dado el caso después de un mezclado con un polímero fundible o extruible adicional o una mezcla polimérica fundible o extruible adicional, hasta obtener un producto final en una forma deseada, por ejemplo, una hebra enrollada, un granulado, una película o una pieza moldeada por inyección.

En esta etapa de procesamiento adicional, la mezcla maestra o una mezcla de la mezcla maestra con otro polímero extruible puede someterse, por ejemplo, a extrusión de película soplada, mediante la cual se produce una película con un diámetro deseado, o procesarse adicionalmente y darle la forma deseada por medio de otros procedimientos tales como extrusión de perfiles, procedimientos de moldeo por inyección, procedimientos de embutición profunda, procedimientos de moldeo por soplado, laminación a temperaturas de entre 50 y 250°C.

En una forma de realización especial del procedimiento para producir una combinación de sustancias según la invención, se forma el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) *in situ* mediante una reacción de ciclación de por lo menos un primer ácido dicarboxílico del componente (2) durante la extrusión o extrusión por soplado de la mezcla que hay que extruir a una temperatura de entre 50°C y 300°C, en particular en el intervalo de entre 80°C y 250°C. Los ácidos dicarboxílicos adecuados para esta forma de realización son, por ejemplo, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico y ácido 2,3-naftalenodicarboxílico.

Otra forma de realización especial implica la coextrusión de un polímero extruible, por ejemplo mediante extrusión de película soplada, en particular para obtener películas multicapa. A este respecto, se pueden utilizar alternativamente diferentes mezclas maestras para las capas, cada una de las cuales presenta una composición básica dentro del marco de la descripción anterior. No obstante, las relaciones entre el anhídrido (componente 2) y la sal de ácido carboxílico (componente 3) son diferentes, concretamente preferentemente de tal manera que en una mezcla maestra el anhídrido esté presente en exceso estequiométrico, mientras que en la segunda mezcla maestra la sal de ácido carboxílico está presente en exceso estequiométrico (dado que una molécula de un anhídrido puede liberar dos moléculas de ácido carboxílico, la estequiometría con respecto a la cantidad de sustancia es 1:2). Si se procede de esta forma, en ambas capas, incluso en presencia de agua, solo una parte del componente añadido en exceso puede reaccionar inicialmente según las ecuaciones de reacción 1 y 2 descritas (concretamente en función de la cantidad de componente añadido no estequiométricamente). El anhídrido remanente o el ácido (di)-carboxílico producido por hidrólisis de una capa tiene que migrar en primer lugar a través del polímero a la segunda capa. Esta difusión depende adicionalmente de la temperatura y, en función del espesor de la capa, el ácido carboxílico fácilmente volátil activo final se libera más lentamente y durante un periodo de tiempo aún más largo, incluso en condiciones climáticamente exigentes, mientras que a temperatura ambiente o temperaturas ligeramente más altas inferiores a 40 °C no se produce casi ninguna migración y por lo tanto apenas se forma el ácido carboxílico volátil. Por lo tanto, no es aconsejable separar completamente ambos componentes (por ejemplo, en diferentes capas), ya que dichas películas en condiciones climáticas moderadas tales como, por ejemplo, 25°C casi solo pueden descargar el VCI que se ha formado durante o poco después del proceso de extrusión mediante la presencia de trazas de agua o de un breve contacto con la humedad del aire en las interfaces de capa.

La concentración de componentes añadidos a lo largo de todas las capas de las películas se encuentra finalmente de nuevo dentro del intervalo ya especificado cuando se usa solo una mezcla maestra.

En otra forma de realización especial, en la que la matriz del componente (1) comprende o representa una cera de poliolefina, en particular una cera de polietileno o una cera de polietileno oxidado, un proceso típico para producir una mezcla de sustancias según la invención comprende por lo menos las siguientes etapas:

- producir la mezcla de todos los componentes,
- comprimir mecánicamente para formar una pieza prensada, opcionalmente con un breve calentamiento hasta 100°C.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la liberación dependiente de un estímulo de inhibidores de la corrosión en fase vapor, que comprende:

proporcionar una combinación de sustancias según la invención que contenga por lo menos:

- (1) una matriz polimérica o una cera de poliolefina o cera de poliolefina oxidada,
 - (2) por lo menos un anhídrido de ácido carboxílico simétrico o asimétrico de por lo menos un primer ácido carboxílico que no sea un ácido carboxílico fácilmente volátil,
 - (3) una sal de por lo menos un segundo ácido carboxílico inhibidor de la corrosión fácilmente volátil con una presión de vapor de por lo menos $1,3 \times 10^{-5}$ Pa, preferentemente por lo menos 1×10^{-4} Pa o 1×10^{-3} Pa, a 25°C,
- siendo el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) un anhídrido no volátil o relativamente poco volátil con una presión de vapor inferior a 1×10^{-2} Pa, preferentemente inferior a 1×10^{-3} Pa o inferior a 1×10^{-4} Pa, a 25°C, y
- someter a hidrólisis el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) en presencia del estímulo H_2O , mediante lo cual se libera por lo menos un primer ácido carboxílico y se libera el por lo menos un segundo ácido carboxílico del componente (3) de su sal por transferencia de protones de por lo menos un primer ácido carboxílico,
- de modo que por lo menos un ácido carboxílico fácilmente volátil inhibidor de la corrosión del componente (3) esté presente como inhibidor de la corrosión en fase vapor.

La velocidad de la hidrólisis depende, a este respecto, de la concentración del estímulo H_2O , es decir, la humedad absoluta del aire (normalmente por lo menos 2 g/m³, preferentemente por lo menos 5 g/m³ y de forma más preferida por lo menos 10 g/m³) así como de la temperatura (típicamente en el intervalo comprendido entre -20 °C y + 80 °C, más a menudo en el intervalo comprendido entre 0°C y 60°C).

Las combinaciones de sustancias según la invención se utilizan principalmente para proteger de la corrosión atmosférica la amplia gama de metales de uso común, tales como hierro, cinc, cromo, níquel, aluminio, cobre, plomo, estaño, magnesio, plata, y sus aleaciones y combinaciones, incluidos aceros cincados, estañados, cromados, niquelados, plateados, cobreados u otro de los metales mencionados anteriormente en el envasado y durante el almacenamiento en espacios cerrados.

En consecuencia, otro aspecto de la invención se refiere al uso de una combinación de sustancias según la invención para la protección contra la corrosión de metales de uso común, tales como hierro, cinc, cromo, níquel, aluminio, cobre, plomo, estaño, magnesio, plata, y sus aleaciones o combinaciones, en particular en los procesos de envasado, almacenamiento y transporte.

Las combinaciones de sustancias según la invención se utilizan de forma especialmente preferente para proteger hierro, cinc, aluminio y cobre y sus aleaciones y combinaciones.

El término combinaciones, tal como se utiliza en el presente documento, se pretende que incluya, en particular, combinaciones mecánicas de metales, por ejemplo, piezas metálicas atornilladas, soldadas con soldadura fuerte o soldadas con soldadura blanda, así como metales base chapados o revestidos, por ejemplo aceros cincados, estañados, cromados, niquelados, plateados, cobreados u otros de los metales mencionados anteriormente.

El objeto de la solicitud se explica con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

El procedimiento para la producción de emisores de VCI como granulado o como película fue el siguiente: se extruyó una mezcla maestra a partir de las mezclas según la invención en una extrusora de doble husillo a temperaturas de 110°C-180°C y a continuación se granuló. La presión de la masa se encontraba entre 50 y 100 bares. La hebra se enfrió en un baño de agua y a continuación se granuló utilizando una cuchilla circular.

Para evaluar los emisores concentrados, se soldó 1 g de granulado en una bolsa Tyvek. Para producir películas, se mezcló el 2,5% del granulado de la mezcla maestra respectiva con un LDPE común (DOW LDPE 310E) en una extrusora de película soplada y se extruyó a temperaturas de entre 170 y 210°C para formar una columna de burbujas. El espesor de la película se estableció en 100 ± 5 µm.

Ejemplo 1:

A partir de una mezcla de:

- 15% en peso de anhídrido de ácido 1,8-naftálico
- 10% en peso de caprilato de sodio
- 1,5% en peso de estabilizante (Irgafos 168)

0,75% en peso de estabilizante (Irganox 1010)
72,75% en peso de LDPE

se extruyó una mezcla maestra y se selló en una bolsa Tyvek y se expuso a condiciones climáticas de ultramar dinámicas cíclicas según la norma DIN EN 60068-2-30. Incluso después de una semana de envejecimiento en estas duras condiciones, el granulado todavía mostró una excelente protección contra la corrosión en el ensayo posterior según la norma TL 8135-0002.

Además, se produjo una película a partir de la mezcla maestra en las condiciones mencionadas. También se produjo un lote de referencia y a partir del mismo una película de referencia que, siendo el resto de las condiciones completamente análogas, tenía en la mezcla maestra la composición siguiente:

10% de ácido caprílico
10% de Sipernat S22S
1,5% de estabilizante Irgafos 168
0,75% de estabilizante Irganox 1010
77,75% de LDPE

La película con la mezcla de anhídrido de ácido 1,8-naftálico y caprilato de sodio se examinó para determinar su protección contra la corrosión en un estado recién producido y después de un almacenamiento abierto en condiciones climáticas exteriores durante 3 y 14 días mediante un ensayo según la norma TL 8135-0002 y en comparación con una película de referencia que contenía adicionalmente el 10% de ácido caprílico, además de LDPE, los estabilizantes. Resultado: ambas películas muestran en un estado recién preparado (sin puntos de corrosión visibles) una excelente protección contra la corrosión, que todavía estaba presente en una medida suficiente en la película que contiene anhídrido tanto después de 3 días como después de 14 días de exposición (solo puntos de corrosión débilmente visibles). Por el contrario, la única película a base de ácido caprílico proporciona solo una protección contra la corrosión muy débil, de ninguna manera adecuada después de 3 días, que desaparece por completo después de 14 días de exposición (en este caso, el cuerpo de ensayo está muy fuertemente corroído en toda la superficie de forma correspondiente a una referencia exenta de VCI).

Este ensayo también se llevó a cabo con películas que previamente se habían sometido a un envejecimiento muy severo mediante almacenamiento abierto en una cabina climatizada a 55°C y el 34% de humedad relativa del aire con suministro/circulación de aire fresco constante. A este respecto, la película a base de ácido caprílico mostró que solo después de 1 hora en estas condiciones climáticas ya no poseía la protección adecuada contra la corrosión, que fue totalmente deficiente después de 4 horas y 8 horas de permanecer colgada (fuerte corrosión superficial del cuerpo de ensayo), mientras que la muestra que contenía anhídrido ofreció después de hasta 8 horas una protección completa suficiente. Incluso después de 72 horas en estas condiciones climáticas, el ensayo TL todavía demostró un claro efecto de protección contra la corrosión, incluso aunque, a este respecto, ya se observaron unas primeras manchas de óxido locales que indicaron una protección en declive pero aún existente en estas duras condiciones de envejecimiento. Las muestras de esta película se mantuvieron durante 72 horas a 55 °C y una humedad absoluta del aire de 10 y 73 g/m³ (correspondiente a una humedad relativa del aire del 10% y el 70% a esta temperatura) y después se examinaron utilizando el ensayo según la norma TL 8135-0020. Se encontró, a este respecto, que la película que había envejecido en las condiciones climáticas más húmedas ya no presentaba ninguna protección contra la corrosión, mientras que la película que se almacenó en las condiciones climáticas más secas presentaba una protección adecuada contra la corrosión (presentando solo puntos de corrosión locales muy pequeños). Esto muestra que el principio activo volátil se liberó de forma esencialmente más rápida en las condiciones climáticas húmedas corrosivas. Estos experimentos muestran claramente que estas películas basadas en el sistema de anhídrido de ácido naftálico/caprilato son capaces de liberar el inhibidor de la corrosión activo, normalmente muy volátil, muy lentamente y de una forma más controlada.

Para investigar la protección por contacto, se envolvieron de forma ajustada planchas de acero estructural con película y, además, se añadieron 10 ml de H₂O y después se soldaron herméticamente en el extremo superior de modo que el cuerpo de ensayo estuviera en parte en contacto estrecho con la película y en parte rodeado de agua en la zona inferior y aire en la zona superior. A continuación, la muestra de ensayo se sometió a un ensayo climático cíclico según la norma DIN EN 60068-2-30 y se comparó con una referencia exenta de VCI. En un ensayo de inmersión en agua dentro de una película correspondientemente seleccionada, los primeros puntos de corrosión en estas condiciones extremadamente corrosivas en la plancha de acero dentro de una referencia exenta de VCI ya eran evidentes después de 30 minutos. Estos se intensificaron muy intensamente después de 1 ciclo (formación superficial de óxido rojo-marrón en la chapa de acero). Los cuerpos de ensayo que se envasaron con la película que contiene anhídrido descrita no mostraron signos de corrosión incluso después de 29 ciclos.

Para evaluar la protección contra la corrosión del cinc, se envasaron cuerpos de ensayo metálicos de acero cincado en contacto directo con una película o se fijaron en el centro de un marco espaciador como soporte. A continuación, este marco se envasó de forma completa con la película que contenía VCI. Las muestras se sometieron a un ensayo climático cíclico descrito en la norma DIN EN 60028-2-30. A este respecto, se encontró que la referencia exenta de VCI mostraba manchas blancas claras de óxido después de solo 5 ciclos, mientras que la película que

contenía anhídrido no mostraba rastros de óxido blanco o estos eran muy leves, incluso después de 29 ciclos en estas condiciones climáticas duras. Esto demuestra la muy buena protección de una de las películas según la invención también para cinc.

- 5 El ensayo de protección contra la corrosión en el marco distanciador descrito también se llevó a cabo con un cuerpo de ensayo de aluminio. También en este caso, no se observaron cambios de color ni otros cambios en la superficie después de 29 ciclos. Por el contrario, una referencia exenta de VCI y una referencia que contenía ácido caprílico mostraron zonas blancas claramente visibles distribuidas por la superficie, lo que presumiblemente se debe a una modificación química o morfológica de la capa de aluminio oxidado que siempre está presente en la superficie.

10 **Ejemplo 2:**

Las mezclas maestras de la composición mencionada en el ejemplo 3 se extruyeron cada una, en lugar de polietileno, en polímeros alternativos que son adecuados para la extrusión de una mezcla maestra: copolímero de etileno-acrilato de butilo, copolímero de etileno-octeno, copolímero de estireno-butadieno, polipropileno, copolímero en bloque de etileno-propileno.

Las mezclas maestras de este tipo se añadieron a un PE en una dosis del 2,5%. Todas estas películas obtenidas de esta forma mostraron una protección contra la corrosión de buena a excelente por vía atmosférica, tal como se pudo demostrar mediante el ensayo TL con películas recién preparadas y películas almacenadas de forma abierta durante 3 días y 14 días.

20 **Ejemplo 3:**

25 Una mezcla maestra con la composición.

15% de anhídrido de ácido naftálico
1,5% de AT168
0,75% de AT1010
30 82,75% de LDPE

se sometió a soplado para proporcionar una película con una dosis del 5% en PE. En un ensayo de inmersión en agua dentro de una película adecuadamente seleccionada, se demostró en un almacenamiento en condiciones climáticas cambiantes húmedas, que la mera presencia del anhídrido de ácido naftálico podía proteger la chapa en la fase acuosa y que no se observaba ninguna corrosión.

Esto demuestra que el anhídrido disuelto en agua, que es capaz de hidrolizarse en la misma para dar su ácido dicarboxílico, puede actuar como inhibidor de contacto. En la parte superior de una bolsa de PE exenta de VCI, en cambio, la chapa de acero ya estaba notablemente corroída, ya que obviamente ni el anhídrido disuelto en el agua ni el correspondiente ácido dicarboxílico tienen una presión de vapor suficientemente alta para poder protegerla por vía atmosférica.

40 **Ejemplo 4:**

45 15% de anhídrido de ácido naftálico
10% de sorbato de potasio o 10% de pelargonato de sodio o 10% de decanoato de sodio
1,5% de AT168
0,75% de AT1010

50 Se añadieron mezclas maestras de la composición anterior a un PE en una dosis del 2,5%. Una película que contenía un total del 0,25% de pelargonato de sodio mostró una protección de buena a excelente contra la corrosión del acero en el ensayo según la norma TL 8135-0002 tanto recién preparada como después de envejecimiento mediante almacenamiento abierto en estado desplegado después de 3 días y 14 días.

55 **Ejemplo 5:**

15% de anhídrido de ácido naftálico
30% de caprilato de sodio
55% de cera de PE (Ceretan ME 1430, no polar) o cera de PE oxidada (CWO-308)

60 se mezclaron estrechamente entre sí. Se conformaron 500 mg de la mezcla de polvo para dar una pieza prensada con un diámetro de 10 mm bajo una carga de 10 t. Las piezas prensadas se introdujeron en bolsas Tyvek y se acondicionaron o se envejecieron tanto 1 día en condiciones climáticas exteriores (condiciones tales como en el ejemplo 1) como 3 días en condiciones climáticas de ultramar cíclicas (norma DIN EN 60028-2-30). A continuación, se comprobó la protección contra la corrosión de estas muestras según la norma TL 8135-0002. Se encontró que todas las muestras presentaban una excelente protección contra la corrosión independientemente del

envejecimiento, mientras que una pieza prensada de cera exenta de principio activo no presentaba protección contra la corrosión en absoluto, incluso en el estado no envejecido.

Ejemplo 6:

A partir de mezclas de

a) 1% de anhídrido de ácido 1,8-naftálico

15% de caprilato de sodio
3% de benzoato de sodio
0,75% de AT168
0,375% de AT1010
79,875% de PE

y de

b) 9% de anhídrido de ácido 1,8-naftálico

2% de caprilato de sodio
0,75% de AT168
0,375% de AT1010
87,875% de PE

se extruyeron mezclas maestras. Para producir una película multicapa, se extruyó en una coextrusora de 3 capas una película de polietileno de 3 capas, cuya capa interna presentaba 40 µm y se dosificó exclusivamente una mezcla maestra b) con una concentración del 5% en esta capa intermedia. Las dos capas exteriores tenían 20 µm de espesor cada una y se dosificó exclusivamente la mezcla maestra a) con una concentración del 5% en cada caso.

Se sometieron trozos de dicha película a una carga climática de 55°C al 35% de humedad relativa del aire para envejecerlas. Después de unos determinados periodos de tiempo, se retiró un trozo, se extrajo la película y se determinó el contenido de inhibidor del eluido mediante CG-EM. Este procedimiento permite la determinación del contenido de inhibidor restante en la película después del envejecimiento.

La tabla siguiente muestra que, incluso en condiciones severas, la película pierde inhibidor de forma constante y comparativamente lenta durante por lo menos 72 h después de una caída inicial más intensa esperada en la concentración de caprilato de sodio.

Tabla 1

Duración del envejecimiento a 55 °C, 35% de HR [h]	Contenido de inhibidor rel.
0	100
2	80,7
4	78,4
8	71,5
24	68
72	47,5

REIVINDICACIONES

1. Combinación de sustancias para la liberación dependiente de un estímulo de inhibidores de la corrosión en fase vapor que contiene por lo menos:

(1) una matriz, en particular una matriz polimérica o una cera de poliolefina o cera de poliolefina oxidada,

(2) por lo menos un anhídrido de ácido carboxílico simétrico o asimétrico de por lo menos un primer ácido carboxílico que no sea un ácido carboxílico fácilmente volátil,

(3) por lo menos una sal, en particular una sal alcalina o alcalinotérrea, de por lo menos un segundo ácido carboxílico fácilmente volátil inhibidor de la corrosión con una presión de vapor de por lo menos $1,3 \times 10^{-5}$ Pa a 25 °C, preferentemente de por lo menos 1×10^{-4} o 1×10^{-3} Pa, a 25°C,

siendo el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) un anhídrido no volátil o poco volátil con una presión de vapor preferentemente inferior a 1×10^{-3} Pa a 25°C,

y siendo capaz la combinación de sustancias, en el caso de actuar el estímulo necesario, es decir, en presencia de H₂O, de liberar el o los primeros ácidos carboxílicos por hidrólisis del anhídrido y liberar el por lo menos un segundo ácido carboxílico del componente (3) por transferencia de protones de por lo menos un primer ácido carboxílico a partir de su sal,

de tal forma que por lo menos un ácido carboxílico fácilmente volátil inhibidor de la corrosión del componente (3) está presente como inhibidor de la corrosión en la fase vapor.

2. Combinación de sustancias según la reivindicación 1, en la que el anhídrido de ácido carboxílico representa o comprende un anhídrido cíclico que está formado por un ácido dicarboxílico que puede formar un anillo de 5, 6 o 7 miembros.

3. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1-2, en la que el anhídrido de ácido carboxílico se selecciona de entre el grupo que comprende anhídrido de ácido mirístico, anhídrido de ácido naftálico, en particular anhídrido de ácido 1,8-naftálico, anhídrido de ácido 2,3-naftálico y anhídrido de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico, anhídrido de ácido difénico, anhídrido de ácido isatoico, anhídrido de ácido piromelítico, anhídrido de ácido melítico o anhídridos mixtos asimétricos de los ácidos carboxílicos mencionados.

4. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el por lo menos un primer ácido carboxílico del componente (2) presenta una presión de vapor inferior a 1×10^{-3} Pa a 25°C, preferentemente inferior a 1×10^{-4} Pa o inferior a $1,3 \times 10^{-5}$ Pa.

5. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el por lo menos un segundo ácido carboxílico del componente (3) se selecciona de entre el grupo que comprende ácidos alcanoicos saturados e insaturados no sustituidos con 6-14 átomos de carbono, ácidos alcanoicos saturados e insaturados con 3-6 átomos de carbono que portan sustituyentes amino y/o hidroxilo, así como ácidos carboxílicos aromáticos o heteroaromáticos con 6-14 átomos de carbono, en particular ácido benzoico, derivados de ácido benzoico, tales como ácido orto-, meta- y para-toluico, sustituidos con alquilo, derivados de ácido benzoico sustituidos con amino y/o hidroxilo, ácido furano-2-carboxílico o ácido furano-3-carboxílico.

6. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la matriz del componente (1) es una matriz polimérica que contiene uno o varios polímeros que se seleccionan de entre el grupo que comprende polímeros poliolefinicos, en particular polietileno, polipropileno, acetato de etilenvinilo (EVA), copolímero de etileno-acrilato de butilo (EBA), copolímero de etileno-octeno, copolímero de etileno-propileno, polímeros de estireno, en particular poliestireno, copolímero de estireno-butadieno, poliamidas, poliuretanos, poliésteres, poli(cloruro de vinilo) y polímeros biodegradables, en particular polilactidas y adipato-tereftalato de polibutileno, ácido polihidroxibutírico.

7. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la matriz del componente (1) es una cera de poliolefina o cera de poliolefina oxidada, preferentemente una cera de polietileno con una masa molar media de 3500-10.000 g/mol o un derivado oxidado de dicha cera de polietileno, en particular con un índice de acidez de 0-20.

8. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 7, que además contiene, junto con los componentes (1) a (3), otros aditivos o coadyuvantes, en particular sustancias ya introducidas como inhibidores de la corrosión, preferentemente inhibidores de la corrosión en fase vapor, en particular triazoles o ácidos carboxílicos inhibidores de la corrosión fácilmente volátiles con una presión de vapor de por lo menos $1,3 \times 10^{-5}$ Pa, preferentemente por lo menos 1×10^{-3} Pa, a 25°C, individualmente o como mezcla de los mismos.

9. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 8, en particular para su uso como mezcla maestra, si la matriz es una matriz polimérica, o para su uso como una mezcla en polvo o pieza prensada, si la matriz es una cera, combinación de sustancias que contiene el componente (1) en una proporción en el intervalo comprendido entre el 55 y el 99,5% en peso, o en una proporción en el intervalo comprendido entre el 10 y el 99,5% en peso, si se trata de una cera y la combinación de sustancias no tiene que extruirse,

contiene el componente (2) en una proporción en el intervalo comprendido entre 100 y 300.000 ppm, o en una proporción en el intervalo comprendido entre 100 y 400.000 ppm, si el componente (1) es una cera y la combinación de sustancias no tiene que extruirse, preferentemente entre 1000 y 200.000 ppm, de forma más preferida entre 50.000 y 200.000 ppm y de forma aún más preferida entre 50.000 y 150.000 ppm,

contiene el componente (3) en una proporción en el intervalo comprendido entre 2000 ppm y 300.000 ppm, o en una proporción en el intervalo comprendido entre 2000 ppm y 800.000 ppm, si el componente (1) es una cera y la combinación de sustancias no tiene que extruirse, preferentemente entre 10.000 y 300.000 ppm, de forma más preferida entre 20.000 y 200.000 ppm y de forma incluso más preferida entre 100.000 y 200.000 ppm,

y opcionalmente contiene aditivos o coadyuvantes adicionales en una proporción en el intervalo comprendido entre 10 y 100.000 ppm, preferentemente entre 1000 ppm y 100.000 ppm, de forma más preferida entre 20.000 y 100.000 ppm,

en cada caso con respecto a la cantidad total de la combinación de sustancias.

10. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 9, que

contiene el componente (1) en una proporción en el intervalo comprendido entre el 95 y el 99,95% en peso, contiene el componente (2) en una proporción en el intervalo comprendido entre 10 y 30.000 ppm, preferentemente entre 600 y 15.000 ppm, de forma más preferida entre 1000 ppm y 8000 ppm,

contiene el componente (3) en una proporción en el intervalo comprendido entre 10 ppm y 30.000 ppm, preferentemente entre 1000 y 25.000 ppm, de forma más preferida entre 2000 y 8000 ppm, y opcionalmente aditivos o coadyuvantes adicionales en una proporción en el intervalo comprendido entre 10 y 25.000 ppm,

en cada caso con respecto a la cantidad total de la combinación de sustancias.

11. Combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 10, que se presenta en forma de una mezcla en polvo, una pieza prensada, una hebra extruida, un granulado, una película, en particular con un espesor en el intervalo comprendido entre 10 y 400 μm , u otro cuerpo moldeado, o como un componente en un material compuesto, en particular como una película compuesta o un laminado sobre un material de soporte.

12. Combinación de sustancias según la reivindicación 11, que se presenta como una película de dos o más capas, en la que las capas presentan diferentes proporciones de sus componentes, en particular diferentes relaciones de componente (2) con respecto a componente (3).

13. Procedimiento para producir una combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la matriz es una matriz polimérica, que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- producir una mezcla que comprende por lo menos a) un polímero extruible o una mezcla polimérica extruible, b) el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) o el o los primeros ácidos carboxílicos correspondientes, c) la sal del componente (3),

- extruir la mezcla obtenida a una temperatura en el intervalo comprendido entre 90 y 250°C para producir una mezcla maestra.

14. Procedimiento según la reivindicación 13,

que comprende además por lo menos la etapa siguiente:

- procesar adicionalmente la mezcla maestra, eventualmente después de mezclarla con un polímero extruible adicional o una mezcla polimérica extruible adicional, para producir un producto final en la forma deseada, en particular una hebra enrollada, un granulado, una pieza moldeada por inyección o una película.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que la mezcla maestra o una mezcla de la mezcla maestra con un polímero extruible adicional se somete a extrusión de película soplada, como resultado de lo cual se produce una película con un diámetro deseado, o se procesa adicionalmente por medio de otros procedimientos, en particular extrusión de perfiles, procedimientos de moldeo por inyección, procedimientos de embutición profunda,

procedimientos de moldeo por soplado, laminación, a temperaturas de entre 50 y 250°C.

16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, en el que por lo menos dos mezclas maestras/mezclas poliméricas diferentes, en particular con diferentes relaciones de los componentes (2) y (3), se producen y se extruyen mediante coextrusión en diferentes capas dispuestas una encima de otra que juntas forman una película.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 16, en el que se forma el anhídrido de ácido carboxílico *in situ* mediante una reacción de ciclación de por lo menos un primer ácido dicarboxílico del componente (2) durante extrusión o extrusión por soplado de la mezcla que hay que extruir a una temperatura en el intervalo comprendido entre 80 y 250°C.

18. Procedimiento para producir una combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la matriz es una cera, que comprende por lo menos las etapas siguientes:

- producir una mezcla que comprende por lo menos a) una cera de poliolefina o cera de poliolefina oxidada, en particular una cera de polietileno o cera de polietileno oxidada, b) el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) o el o los primeros ácidos carboxílicos correspondientes, y c) la sal del componente (3),
- prensar la mezcla para obtener una pieza prensada, opcionalmente con un breve calentamiento hasta un máximo de 100°C.

19. Procedimiento para la liberación dependiente de un estímulo de inhibidores de la corrosión en fase vapor, que comprende:

- proporcionar una combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 12, que contiene por lo menos:

(1) una matriz polimérica o una cera de poliolefina o cera de poliolefina oxidada,

(2) por lo menos un anhídrido de ácido carboxílico simétrico o asimétrico de por lo menos un primer ácido carboxílico que no sea un ácido carboxílico fácilmente volátil,

(3) una sal de por lo menos un segundo ácido carboxílico inhibidor de la corrosión fácilmente volátil con una presión de vapor de por lo menos $1,3 \times 10^{-5}$ Pa a 25°C, preferentemente por lo menos 1×10^{-4} o 1×10^{-3} Pa a 25°C,

siendo el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) un anhídrido no volátil o un anhídrido poco volátil con una presión de vapor preferentemente inferior a 1×10^{-3} Pa a 25°C, y

- someter a hidrólisis el anhídrido de ácido carboxílico del componente (2) en presencia del estímulo H₂O, como resultado de lo cual se libera por lo menos un primer ácido carboxílico y el por lo menos un segundo ácido carboxílico del componente (3) por transferencia de protones de por lo menos un primer ácido carboxílico a partir de su sal,

de forma que por lo menos un ácido carboxílico fácilmente volátil inhibidor de la corrosión del componente (3) esté presente como inhibidor de la corrosión en la fase vapor.

20. Uso de una combinación de sustancias según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la protección contra la corrosión de metales de uso habitual en procesos de envasado, almacenamiento y transporte, en el que los metales de uso se seleccionan en particular de entre hierro, cinc, cromo, níquel, aluminio, cobre, plomo, estaño, magnesio, plata y aleaciones o combinaciones de los mismos.