



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0410852-3

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0410852-3

(22) Data do Depósito : 27/05/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 09/12/2004

(51) Classificação Internacional : C23G 5/06; C23F 11/14; C09D 5/08; E21B 41/02; C23G 1/14

(30) Prioridade Unionista : 28/05/2003 US 60/474,081

(54) Título : Método para inibição de corrosão de um substrato de metal

(73) Titular : Lonza, Inc., Sociedade Norte Americana. Endereço: 17-17 Route 208, Fair Lawn - NJ 07410, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : Michael Y. Chiang. Endereço: 14 Madison Avenue, Flemington - NJ 08822-3306, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Larry K. Hall. Endereço: 1792 Chardonnay Drive, Easton - PA 18045-5436, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Joseph Kimler. Endereço: 5 Dailey Drive, Yardville - NJ 08620-2601, Estados Unidos.; Joseph W. Scheblein. Endereço: 45 Adams Court, Flemington - NJ 08822-2016, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 01/07/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 1 de Julho de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA INIBIÇÃO DE CORROSÃO DE UM SUBSTRATO DE METAL"**.

A presente invenção refere-se ao uso de carbonatos e bicarbonatos de amônio quaternário como agentes anticorrosivos. Em processos
5 onde superfícies de metal entram em contato com água, seja como água líquida ou ar úmido, há sempre o perigo de corrosão. Isto é particularmente problemático quando o próprio metal é propenso à corrosão e não é revestido.

Exemplos de metais propensos à corrosão são encontrados
10 em partes de carro de metal cunhadas feitas de ligas de ferro, superfícies esfoliadas tal como partes de aço de operação de máquina e componentes de máquina feitos de ferro fundido. Embora inibidores de corrosão (ou agentes anticorrosivos) sejam conhecidos há muitos anos, a maioria ainda é inadequada. Uma inadequação chave é aquela da solubilidade em
15 água. A maioria dos inibidores de corrosão é produzida de ácidos graxos de cadeia longa e derivados e muitas vezes têm solubilidade aquosa pobre. Isso é especialmente problemático quando a superfície do metal contata ambos água e óleo, tal como em produção de óleo e gás, processamento de petróleo e aplicações de trabalho de metal. O próprio proces-
20 samento petroquímico apresenta uma ampla disposição de desafios para inibidores de corrosão incluindo sistemas de resfriamento, unidades de refinaria, tubulações, geradores de vapor e unidades de produção de óleo ou gás.

A fim de reduzir a taxa de corrosão de metais (tal como recipientes de metal, partes de metal de equipamento, superfícies de equipamento, tubulações e equipamento usado para armazenar os fluidos), especialmente
25 aqueles contendo ferro, os inibidores de corrosão são tipicamente adicionados ao fluido contatando o metal. O fluido pode ser um gás, uma pasta fluida ou um líquido.

30 Solventes tradicionais para limpeza de metal e partes de metal, tal como líquidos minerais e querosene, foram substituídos nos últimos anos

por formulações aquosas devido a preocupações com os carbonos orgânicos voláteis (VOCs). Essa mudança para formulações à base de água para limpeza de partes de metal não está livre de problemas. A água não solubiliza a graxa ou resíduos oleosos facilmente, e a própria água pode aumentar muito a corrosão das partes de metal. Ainda, as formulações são tipicamente usadas como microemulsões, que requer o uso de tensoativos adicionais para estabilização durante o processo de limpeza. Morfolina é frequentemente usada nessas formulações de limpeza para prover proteção contra corrosão. No entanto, a morfolina faz muito pouco para contribuir para limpeza, e não estabiliza a microemulsão, uma vez que ela não é um bom tensoativo. Ainda, a morfolina é um produto regulado, uma vez que ela pode ser usada para preparar drogas ilícitas.

Compostos de amônio quaternário encontraram uso limitado como inibidores de corrosão. A Patente U.S. Nº 6.521.028 descreve o uso de sais de piridínio e quinolínio particulares, em solventes ou de propileno glicol ou éter de propileno glicol, como inibidores de corrosão. As Patentes U.S. Nº 6.080.789 e 6.297.285 descrevem o uso de carbonatos de amônio quaternário como desinfetantes.

A Patente U.S. Nº 4.792.417 descreve uma composição para inibição de corrosão por estresse de aço inoxidável em contato com soluções aquosas e/ou orgânicas polares que contêm íons de cloreto e opcionalmente íons cuprosos. A composição compreende uma solução orgânica aquosa ou polar de um alquilcarbonato de amônio quaternário ou benzilcarbonato de amônio quaternário particular. Há ainda a necessidade de inibidores de corrosão que possuam boa afinidade para superfícies metálicas e sejam solúveis em ambos água e óleo. Ainda, há um desejo quanto a novos inibidores de corrosão que adicionem capacidade de limpeza ou tensoativa. Inibidores de corrosão que também ofereçam proteção microbiana à formulação acabada a qual eles são aplicados seriam particularmente vantajosos.

Foi agora constatado que carbonatos e bicarbonatos de amônio quaternários inibem a corrosão de metais.

A presente invenção refere-se a um método para inibição de cor-

rosão de superfícies de metal através da aplicação (ou depósito) de uma quantidade eficaz de inibição de corrosão de uma composição compreendendo (a) pelo menos um carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário ou uma mistura deles; e (b) opcionalmente, um solvente. Este método é particularmente útil para aplicações de perfurações em campos de petróleo e trabalho com metal.

Uma outra modalidade é um revestimento anticorrosivo para substratos de metal. O revestimento inclui pelo menos um carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário, ou uma mistura deles, e um material de revestimento. Tipicamente, o carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário ou uma mistura deles é disperso no material de revestimento. De acordo com uma modalidade preferida, o revestimento também exibe eficácia antimicrobiana. O revestimento pode incluir uma quantidade antimicrobiana eficaz do carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário anticorrosivo, ou uma mistura deles, ou de um agente antimicrobiano diferente.

Ainda uma outra modalidade é um substrato de metal tendo um revestimento anticorrosivo da presente invenção sobre sua superfície.

Ainda uma outra modalidade é o uso de uma solução aquosa compreendendo uma quantidade eficaz de inibição de corrosão de pelo menos um carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário anticorrosivo, ou uma mistura deles, como uma solução de limpeza anticorrosiva. A solução de limpeza aquosa pode ser um limpador de metal de base aquosa.

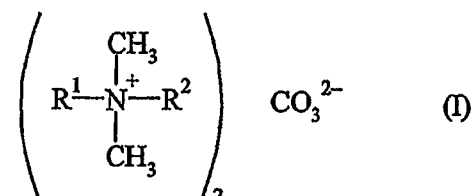
Ainda uma outra modalidade é o uso de uma solução aquosa ou não-aquosa compreendendo uma quantidade eficaz de inibição de corrosão de pelo menos um carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário anticorrosivo, ou uma mistura deles, como um fluido de trabalho de metal anticorrosivo. Ainda uma outra modalidade é o uso de uma solução aquosa ou não-aquosa compreendendo uma quantidade eficaz de inibição de corrosão de pelo menos um carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário ou uma mistura deles, como um inibidor de corrosão em metalurgia de pó.

Composições Inibidoras de Corrosão

A presente invenção refere-se à inibição de corrosão de substra-

tos de metal. O termo "inibição de corrosão" conforme usado aqui inclui, mas não está limitado a, a prevenção ou redução na taxa de oxidação de uma superfície de metal, geralmente quando o metal é exposto à água ou ar, ou uma combinação dos dois. A oxidação do metal é uma reação eletroquímica
 5 geralmente resultando em ou uma perda de metal da superfície ou um acúmulo de produtos de oxidação na superfície do metal. O termo "metal" conforme aqui usado inclui, mas não está limitado a, aço, ferro fundido, alumínio, ligas metálicas e suas combinações. Em uma modalidade, o substrato de metal é uma lata de aerossol.

10 Carbonatos de amônio quaternário úteis na presente invenção incluem, mas não estão limitados a, aqueles tendo a fórmula:



onde R^1 e R^2 são, cada um, independentemente um grupo C_{1-20} alquila ou um grupo C_{1-20} alquila substituído com arila (por exemplo, um grupo benzila). R^1 e R^2 podem ser iguais ou diferentes.

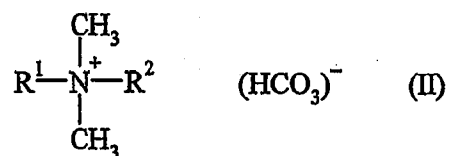
15 O termo "grupo alquila substituído por arila" refere-se a um grupo alquila substituído por um ou mais anéis de carbono aromáticos, em particular anéis fenila, tal como feniletila (o grupo alquila sendo ligado ao átomo de nitrogênio) ou benzila. Similarmente, o termo "grupo C_{1-20} alquila substituído com arila" refere-se a um grupo C_{1-20} alquila substituído por um ou mais
 20 anéis de carbono aromáticos.

O termo grupo " C_{n-m} alquila" (por exemplo, "grupo C_{1-20} alquila") refere-se a qualquer grupo alquila linear ou ramificado tendo de n a m (por exemplo, de 1 a 20) átomos de carbono.

De acordo com uma modalidade, R^1 e R^2 são grupos C_{4-20} alquila ou C_{4-20} alquila substituídos com arila. De acordo com uma modalidade preferida, R^1 é um grupo C_{8-12} alquila ou C_{8-12} alquila substituído com arila.
 25 Um carbonato de amônio quaternário mais preferido é carbonato de didecildimetilamônio, tal como carbonato de di- n -decildimetilamônio.

Carbonato de didecildimetilamônio está disponível como uma solução a 50 por cento em peso em água contendo 4 por cento ou menos em peso de um álcool, tal como metanol ou etanol. A solução é um líquido amarelo/laranja que tem um odor levemente de fruta.

- 5 Bicarbonatos de amônio quaternário adequados incluem, mas não estão limitados a, aqueles tendo a fórmula:



onde R^1 e R^2 têm os significados e os significados preferidos conforme acima definido para os carbonatos de amônio quaternário (I).

- Um bicarbonato de amônio quaternário preferido é bicarbonato de didecildimetilamônio, tal como bicarbonato de di-*n*-decildimetilamônio. Os carbonatos e bicarbonatos de amônio quaternário acima mencionados podem ser preparados através de métodos conhecidos na técnica, tal como aqueles descritos na Patente U.S. Nº 5.438.034 e Publicação Internacional Nº WO 03/006419.

- 15 Os carbonatos e bicarbonatos de amônio quaternário estão em equilíbrio. As concentrações de bicarbonatos e carbonatos variam dependendo do pH da solução na qual eles estão contidos.

- Em uma modalidade preferida, R^1 e R^2 nos carbonatos de amônio quaternário (I) e/ou bicarbonatos (II) significam o mesmo grupo C_{1-20} alquila.

Em uma modalidade mais preferida, R^1 e R^2 nos carbonatos de amônio quaternário (I) e/ou bicarbonatos (II) significam grupos C_{10} alquila, com mais preferência grupos *n*- C_{10} alquila.

- Em uma outra modalidade preferida, R^1 nos carbonatos de amônio quaternário (I) e/ou bicarbonatos (II) significa um grupo metila. Com mais preferência, ambos R^1 e R^2 significam um grupo metila.

Em ainda uma outra modalidade preferida, R^1 nos carbonatos de amônio quaternários (I) e/ou bicarbonatos (II) significa um grupo benzila ou feniletila.

Os carbonatos e bicarbonatos de amônio quaternário descritos acima podem ser usados sozinhos como inibidores de corrosão ou formulados em formulações inibidoras de corrosão.

5 Diferente dos cloretos de amônio quaternário tradicionais, os compostos de amônio quaternário baseados em carbonato e bicarbonato descritos aqui não têm apenas baixas propriedades de corrosão, mas agem como inibidores de corrosão.

10 Os carbonatos e bicarbonatos são miscíveis em água em todas as concentrações, têm alta solubilidade em óleo e têm uma alta afinidade para superfícies de metal. Ainda, os carbonatos e bicarbonatos aumentam a solubilidade de óleos, tal como óleos de fragrância e substâncias lipofílicas, em soluções aquosas.

15 Solventes adequados para os carbonatos e bicarbonatos de amônio quaternários incluem solventes polares (tal como água e solventes polares miscíveis em água), glicóis, éteres de glicol (tal como propileno glicol) e suas misturas.

20 Opcionalmente, um ou mais tensoativos adicionais podem ser incluídos na composição. Os tensoativos adequados incluem tensoativos não-iônicos, tensoativos catiônicos (outros que não os carbonatos e bicarbonatos de amônio quaternários descritos aqui), tensoativos aniônicos, tensoativos anfotéricos e suas misturas. Exemplos não-limitantes de tais tensoativos são óxidos de amina, etoxilatos de álcool lineares, etoxilatos de álcool secundários, éteres de etoxilato, betaínas, ácidos graxos contendo de 6 a 22 átomos de carbono, sais dos ditos ácidos graxos e suas misturas. Por exemplo, o tensoativo pode ser etoxilato de nonilfenol.

25 Os inibidores de corrosão de carbonato e bicarbonato de amônio quaternário inibem a corrosão de metais em ambientes aquosos e oleosos, incluindo água e misturas de óleo (por exemplo, em aplicações de perfuração em campos de petróleo e trabalho de metal). Um exemplo não-limitante de um óleo encontrado em um ambiente de óleo é um destilado de petróleo. Exemplos de destilados de petróleo incluem, mas não estão limitados a, querosene, espíritos brancos e frações de hidrocarbono. Em trabalho de me-

tal, soluções aquosas e misturas ou emulsões água-óleo são freqüentemente usadas para lubrificação (tal como para lubrificação de ferramentas de trabalho de metal).

Outros aditivos convenientes tal como builders, corantes, perfumes, fragrâncias, limpadores e suas misturas podem ser incluídos na composição anticorrosiva.

A quantidade de carbonatos e/ou bicarbonatos de amônio quaternário aplicada a um substrato de metal é uma quantidade eficaz para inibição de corrosão, isto é, uma quantidade para prevenir ou reduzir a taxa de corrosão do substrato de metal. A quantidade eficaz de inibição de corrosão pode variar dependendo do uso pretendido, e pode ser determinada por uma pessoa versada na técnica.

Sem desejar ser limitado por qualquer teoria particular, acredita-se que em soluções aquosas os compostos de carbonato/bicarbonato de amônio quaternário descritos aqui tenham uma afinidade natural com o metal, uma vez que eles agem também como tensoativos catiônicos, e então migram para a superfície do metal. Uma vez na superfície, o carbonato/bicarbonato de amônio quaternário bloqueia oxigênio e/ou ar de causar mais oxidação da superfície do metal.

Tipicamente, a composição de inibição de corrosão pode ser fornecida ou na forma concentrada diluível ou em uma forma pronta para uso. Geralmente, a forma pronta para uso contém de a partir de cerca de 0,005% a cerca de 1,00% em peso de carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário, ou misturas deles com base em 100% em peso da composição total. De preferência, a forma pronta para uso contém de a partir de cerca de 100 ppm a cerca de 1000 ppm de carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário, ou uma mistura deles, com base nos 100% em peso da composição total. De preferência, a diluição de uso final contém de a partir de cerca de 100 ppm a cerca de 500 ppm de carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário, ou uma mistura deles, com base em 100% em peso de diluição de uso total.

A composição pode ser aplicada ao substrato de metal através de qualquer meio conhecido na técnica, incluindo, mas não limitado a, reves-

timento, deposição, imersão, molho, escovamento, pulverização, esfregação, lavagem ou similar.

Em modalidades preferidas, o substrato de metal é selecionado do grupo consistindo em aço, ferro fundido, alumínio, ligas metálicas e suas
5 combinações.

Revestimentos

Os carbonatos, bicarbonatos, de amônio quaternário e suas misturas anticorrosivos acima mencionados podem ser incorporados a revestimentos anticorrosivos para substratos de metal. Os revestimentos da presente invenção incluem um material de revestimento. De preferência, o carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário, ou mistura deles, é dissolvido ou disperso no material de revestimento.
10

Materiais de revestimento adequados incluem, mas não estão limitados a, resinas orgânicas, tal como resinas epóxi, resinas de uretana, resinas de vinila, resinas de butiral, resinas de ácido ftálico, resinas curáveis, tal como resinas de isocianato e butadieno, bem como revestimentos tradicionais, tal como vernizes, revestimento de solvente de VOC baixo com base em poliuretanas, e revestimentos à base de água tal como emulsões vinílicas de ácido graxo de colofônio. O revestimento pode ser formado através de métodos conhecidos na técnica.
15
20

Os revestimentos da presente invenção podem ser, por exemplo, tintas, primers e revestimentos industriais.

Ingredientes adicionais que podem estar presentes no revestimento incluem, mas não estão limitados a, estabilizadores de UV, agentes de cura, agentes de endurecimento, retardantes de chama e suas misturas.
25

Soluções Aquosas e Não-aquosas (Incluindo Soluções de Limpeza e Fluidos de Trabalho com Metal)

As composições inibidoras de corrosão acima mencionadas são particularmente úteis como componentes de soluções de limpeza aquosas para retardar e minimizar a corrosão de partes de metal, particularmente aço, sendo limpas com estas soluções. Elas são também úteis como componentes de fluidos de trabalho com metal aquosos ou não-aquosos e como
30

componentes de soluções aquosas ou não-aquosas usadas como inibidores de corrosão na metalurgia de pó. As composições inibidoras de corrosão também dão proteção antimicrobiana ao substrato, tal como metal, ao qual elas são aplicadas. Para o propósito da presente invenção, o termo "solução de limpeza" refere-se a uma solução aquosa ácida ou alcalina que é empregada na limpeza de superfícies de metal, por exemplo, as superfícies de metal internas de equipamento de processo. Estas soluções de limpeza tipicamente têm um pH na faixa de cerca de 1 a cerca de 10. Soluções de limpeza exemplares e seus usos são descritos em várias patentes, por exemplo, Patentes U.S. N°s 3.413.160; 4.637.899; Re. 30.796; e Re. 30.714.

As composições de solução de limpeza de acordo com a presente invenção podem incluir pelo menos um ácido orgânico selecionado do grupo consistindo em ácidos alquilenos poliamina policarboxílicos, ácido hidroxiacético, ácido fórmico, ácido cítrico e suas misturas ou sais junto com um inibidor de corrosão de acordo com as composições acima presentes em uma quantidade eficaz para inibir a corrosão de metais em contato com a solução. Ácidos orgânicos exemplares incluem ácido *N,N,N',N'*-etilenodiaminotetraacético (EDTA), EDTA de tetraamônio, EDTA de diamônio, ácido *N*-(2-hidroxietil)-*N,N',N'*-etilenodiaminotriacético (HEDTA) e seus sais. Essas soluções de limpeza aquosas tipicamente exibem um pH de a partir de cerca de 1 a cerca de 10. Quantidades exemplares de inibidor de corrosão (isto é, carbonato, bicarbonato, de amônio quaternário, ou uma mistura deles) são de a partir de cerca de 0,05 a cerca de 1 por cento em peso. Soluções de limpeza de ácido orgânico exemplares incluem aquelas descritas na Patente U.S. N° 6.521.028.

As composições inibidoras de corrosão da presente invenção podem ser também usadas em soluções de limpeza aquosas para inibir a corrosão de metal pelo hipoclorito bem como por ácidos inorgânicos, por exemplo, ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. Essas soluções de limpeza incluem uma quantidade de inibidor de corrosão de acordo com a presente invenção que é suficiente para inibir a corrosão de metais por esses ácidos orgânicos. Quantidades exemplares de inibidores de corrosão são de a partir

de cerca de 0,05 a cerca de 1 por cento em peso.

Inibidores de corrosão de acordo com a presente invenção previnem, ou pelo menos minimizam, a corrosão em excesso de metal de base limpo durante as operações de limpeza química. As composições inibidoras de corrosão podem ser empregadas vantajosamente em uma ampla faixa de pH em um amplo número de soluções de limpeza empregando um ácido orgânico como o agente de limpeza.

As soluções de limpeza são freqüentemente empregadas na remoção de cascas e ferrugem de metais ferrosos. No entanto, as soluções muitas vezes contatam outros metais que estão presentes como uma parte integral do sistema sendo limpo. Exemplos desses metais incluem cobre, ligas de cobre, zinco, ligas de zinco e similar.

As composições inibidoras de corrosão da presente invenção são vantajosamente empregadas em uma quantidade suficiente para inibir a corrosão induzida por ácido de metais que estão em contato com ou contatados com soluções de limpeza aquosas. De acordo com uma modalidade, as composições inibidoras de corrosão da presente invenção são empregadas em uma quantidade suficiente para dar uma taxa de corrosão de menos do que ou igual a cerca de $73,2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ($0,015 \text{ lb}/\text{pé}^2/\text{dia}$). A composição inibidora de corrosão pode ser dissolvida ou dispersa na solução de limpeza antes do contato da solução de limpeza e o metal a ser limpo.

Descrição dos Desenhos

A figura 1 é uma fotografia de placas de aço laminadas a frio, cada uma em uma solução de cloreto de didecildimetilamônio (DDAC) ou uma solução de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio (DDACB) após 90 minutos em temperatura ambiente.

A figura 2 é uma fotografia de placas de aço laminadas a frio, cada uma em uma solução de cloreto de didecildimetilamônio (DDAC) ou solução de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio (DDACB) após 30 dias em temperatura ambiente.

A figura 3 é uma fotografia de placas de aço laminadas a frio, cada uma em uma solução de cloreto de didecildimetilamônio (DDAC) ou

solução de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio (DDACB) após 9 meses em temperatura ambiente. Uma amostra da folha de aço laminada a frio em água deionizada após 5 horas é também mostrada.

5 A figura 4 é uma fotografia de placas de aço laminadas a frio após molho por 9 meses em temperatura ambiente em solução de cloreto de didecildimetilamônio ou solução de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio, e após molho em água deionizada por 5 horas em temperatura ambiente.

10 Os exemplos que seguem ilustram a invenção, mas não são limitantes da mesma. Todas as partes e porcentagens estão em peso, a menos que de outro modo declarado.

Exemplo 1

O objetivo do experimento era testar a remoção de mancha de graxa com formulações de limpeza de máquina. Uma mistura de 7,5 g de
15 óleo vegetal (óleo Crisco®, The J.M. Smucker Co., Orville, OH) e 0,1 g de negro de fumo foi aquecida até liquefazer. 0,5 g da mistura aquecida foi espalhado em um cupom de metal de dimensões (cupom de aço de $0,813 \times 25,4 \times 76,2 \text{ mm}^3$ (0,032"x1"x3") disponível da Q-Panel Lab Products, Cleveland OH) e deixado secar. O cupom de metal foi então parcialmente
20 submerso em 50 ml de uma formulação contendo morfolina ou carbonato/dicarbonato de didecildimetilamônio (DDACB), conforme detalhado na tabela 1 abaixo.

Após 1 hora, o cupom de metal foi removido da formulação e enxaguado com água. Uma avaliação visual foi feita de quanto da mancha
25 de graxa tinha sido removido da porção submersa do cupom de metal. Os resultados são descritos na tabela 1.

Conforme mostrado na tabela 1, a substituição de morfolina por carbonato de didecildimetilamônio na microemulsão resulta em aperfeiçoamento significativo em ambos estabilidade da formulação e habilidade de
30 limpeza. As formulações A e B, ambas contendo carbonato de didecildimetilamônio, resultaram em remoção de 100% da mancha de graxa do cupom de metal, manteve uma fase, enquanto que as formulações C e D, ambas

contendo morfolina e nenhum carbonato de didecildimetilamônio, resultaram em apenas 20% de remoção de mancha de graxa e fase separada em duas fases opacas.

Tabela 1

Ingrediente	Formulação A (% p/p)	Formulação B (% p/p)	Formulação C (% p/p)	Formulação D (% p/p)
Aromatic 200®	6,0	6,0	6,0	6,0
Exxate®700	6,0	6,0	6,0	6,0
Dowanol®DpnB	20,0	20,0	20,0	20,0
DDACB (50%)	12,0	15,0	-	-
Neodol® 91-6	-	-	7,5	7,5
Morfolina	-	-	-	7,5
Água Deionizada	56,0	53,0	60,5	53,0
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0
Aparência	Uma fase Levemente nebulosa	Uma fase Clara	Duas fases Opacas	Duas fases Opacas
Remoção de mancha de graxa	100%	100%	20%	20%

5 Aromatic 200® é uma mistura de hidrocarbonos aromáticos disponível da ExxonMobil Chemical de Houston, TX.

Exxate®700 é um acetato de oxo-heptila disponível da Exxon-Mobil Chemical de Houston, TX.

10 Dowanol®DpnB é dipropileno glicol n-butil éter disponível da Dow Chemical de Midland, MI.

Neodol® 91-6 é uma mistura de álcoois C₉₋₁₁ etoxilados com um grau médio de etoxilação de seis (6 moles de óxido de etileno por mol de álcool) disponível da Shell Chemicals de Houston, TX.

Exemplo 2

15 Cupons de aço laminados a frio de (cupons de aço delgado de dimensões 0,813x25,4x76,2 mm³ (0,032"x1"x3") (Q-Panel Lab Products,

Cleveland OH) foram completamente submersos ou em água deionizada ou em água da torneira, e em ou água deionizada contendo 100 ou 1000 ppm de mistura de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio (DDACB) ou água da torneira contendo 100 ou 1000 ppm de mistura de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio em jarras de vidro de 120 ml (4 oz.) com tampas roscadas. Cada solução foi testada com dois cupons (cupons 1-10 e A-J, respectivamente). Após uma semana, os cupons foram removidos, enxaguados ou com água deionizada ou água da torneira e esfregados levemente com uma escova de náilon macia. Os cupons foram então secos sob uma corrente de nitrogênio e pesados. Os resultados são mostrados na tabela 2 abaixo. Diferenças em peso são expressas como (-) para perda de peso ou (+) para peso ganho. Todas as diferenças de peso são dadas em porcentagem, com base no peso original do respectivo cupom.

Tabela 2

Amostra	Cu- pom	pH	Peso [g] (antes)	Peso [g] (depois)	Mudança da % de peso
Água DI	1	8,6	12,6248	12,6193	-0,044
	A		12,6521	12,6463	-0,046
Água DI + 100 ppm DDACB	2	9,1	12,6161	12,6112	-0,039
	B		12,5611	12,5555	-0,045
Água DI + 1000 ppm DDACB	3	8,3	12,5870	12,5873	+0,002
	C		12,5824	12,5824	±0,000
Água DI + 100 ppm DDACB	4	9,1	12,7384	12,7385	+0,001
	D		12,6235	12,6185	-0,040
Água DI + 1000 ppm DDACB	5	8,9	12,7594	12,7596	+0,002
	E		12,6350	12,6351	+0,001

Amostra	Cu- pom	pH	Peso [g] (antes)	Peso [g] (depois)	Mudança da % de peso
Água da torneira	6	7,1	12,6807	12,6735	-0,057
	F		12,5739	12,5667	-0,057
Água da torneira + 100 ppm DDACB	7	7,2	12,7034	12,6969	-0,051
	G		12,5835	12,5770	-0,052
Água da torneira + 1000 ppm DDACB	8	7,5	12,6561	12,6564	+0,002
	H		12,5933	12,5935	+0,002
Água da torneira + 100 ppm DDACB	9	7,3	12,6553	12,6476	-0,061
	I		12,6930	12,6868	-0,049
Água da torneira + 1000 ppm DDACB	10	7,4	12,6675	12,6674	-0,001
	J		12,5273	12,5284	+0,009

Conforme mostrado na tabela 2, soluções contendo 1000 ppm de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio não degradaram após 1 semana, conforme evidenciado através de essencialmente nenhuma perda de peso do cupom de metal. Nenhuma formação de sedimento foi observada para essas amostras. As outras soluções de teste ficaram marrons e mostraram sedimento no fundo da jarra de vidro. Corrosão foi observada no cupom de aço laminado a frio exposto à água deionizada por uma hora, enquanto nenhuma corrosão foi observada no cupom exposto à água deionizada contendo 1000 ppm do carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio após uma semana.

Exemplo 3

Água deionizada (58,2% p/p), tensoativo (óxido de octildimetilamina (40% ativo), FMB-A08®, Lonza, Inc., Fair Lawn, NJ) (8,0% p/p) e uma solução aquosa a 50% de um composto quaternário (cloreto de didecildimetilamônio (DDAC) ou mistura de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamônio

nio (DDACB)) (33,8% p/p) foram misturados juntos.

Uma diluição de 1:256 da mistura (600 ppm de composto de amônio quaternário ativo) em água foi usada para avaliar as propriedades de inibição de corrosão de DDAC e DDACB. As placas de aço laminadas a frio (cupons de aço de dimensões 0,813x25,4x76,2 mm³ (0,032"x1"x3") disponíveis (da Q-Panel Lab Products, Cleveland OH)) foram imersos em cada uma das soluções aquosas e monitorados, em temperatura ambiente, por um período de nove meses.

As figuras 1 e 2 são fotos das placas após descansarem em temperatura ambiente nas soluções aquosas por 90 minutos e 30 dias, respectivamente. Como pode ser visto, a placa na solução de DDAC tinha começado a corroer, após apenas 90 minutos, e está gravemente corroída após 30 dias. Em contraste, a placa em DDACB não mostra qualquer corrosão que seja, mesmo após 30 dias.

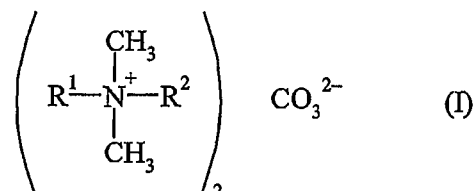
As figuras 3 e 4 são fotos das placas após descansarem em temperatura ambiente nas soluções aquosas por um total de 9 meses. Como pode ser visto, a placa na solução de DDACB não mostra nenhuma corrosão, enquanto que a placa na solução de DDAC está completamente corroída. Para propósitos de comparação, uma peça de aço laminada a frio, mergulhada em água deionizada (DI) não contendo nenhum composto de amônio quaternário, é também mostrada. Mesmo após apenas 5 horas em água DI, a placa mostra alguns sinais de corrosão.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para inibição de corrosão de um substrato de metal, compreendendo a etapa de contato do substrato com uma composição compreendendo:

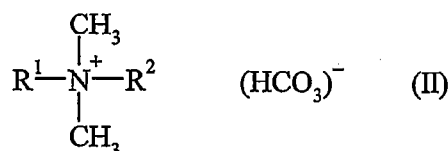
- 5 (a) pelo menos um composto de amônio quaternário; e
(b) opcionalmente, um solvente,
caracterizado pelo fato de que o dito pelo menos um composto de amônio quaternário é selecionado do grupo consistindo em carbonatos de amônio quaternário, bicarbonatos de amônio quaternário e suas misturas.

- 10 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o carbonato de amônio quaternário tem a fórmula:



onde R^1 é um grupo C_{1-20} alquila opcionalmente substituído com arila, e R^2 é um grupo C_{1-20} alquila opcionalmente substituído com arila.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
15 fato de que o bicarbonato de amônio quaternário tem a fórmula



onde R^1 é um grupo C_{1-20} alquila opcionalmente substituído com arila, e R^2 é um grupo C_{1-20} alquila opcionalmente substituído com arila.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 e 3, caracterizado pelo fato de que R^1 e R^2 são os mesmos grupos C_{1-20} alquila.

- 20 5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato de que R^1 e R^2 são grupos C_{10} alquila.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que R^1 e R^2 são grupos $n\text{-C}_{10}$ alquila.

7. Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo
25 fato de que o carbonato de amônio quaternário é carbonato de didecildimeti-

lamônio e o bicarbonato de amônio quaternário é bicarbonato de didecildi-
metilamônio.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 e
3, caracterizado pelo fato de que R¹ é metila.

5 9. Método de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo
fato de que R¹ e R² são metila.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 e
3, caracterizado pelo fato de que R¹ é benzila ou feniletila.

10 11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
10, caracterizado pelo fato de que a composição compreende ainda um ten-
soativo selecionado do grupo consistindo em óxidos de amina, etoxilatos de
álcool lineares, etoxilatos de álcool secundários, ésteres de etoxilato, betaí-
nas, ácidos graxos contendo de 6 a 22 átomos de carbono, sais de ácidos
graxos contendo de 6 a 22 átomos de carbono e suas misturas.

15 12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pe-
lo fato de que o tensoativo é etoxilato de nonilfenol.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
12, caracterizado pelo fato de que o substrato de metal é um ambiente de
óleo.

20 14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pe-
lo fato de que o ambiente de óleo compreende um destilado de petróleo.

15. Método de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pe-
lo fato de que o destilado de petróleo é selecionado do grupo consistindo em
querosene, espírito branco, frações de hidrocarbono e suas misturas.

25 16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
15, caracterizado pelo fato de que a composição compreende ainda pelo
menos um ingrediente selecionado do grupo consistindo em builders, coran-
tes, perfumes e fragrâncias.

30 17. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
16, caracterizado pelo fato de que o substrato de metal é selecionado do
grupo consistindo em aço, ferro fundido, alumínio, ligas de metal e suas
combinações.

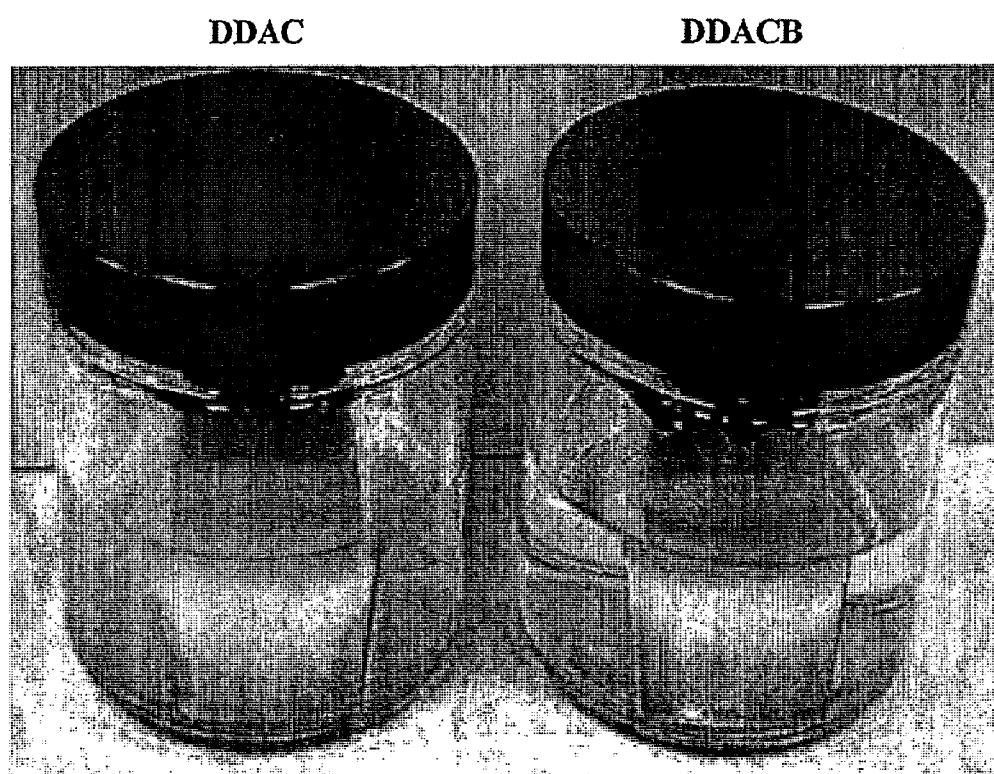


FIG. 1

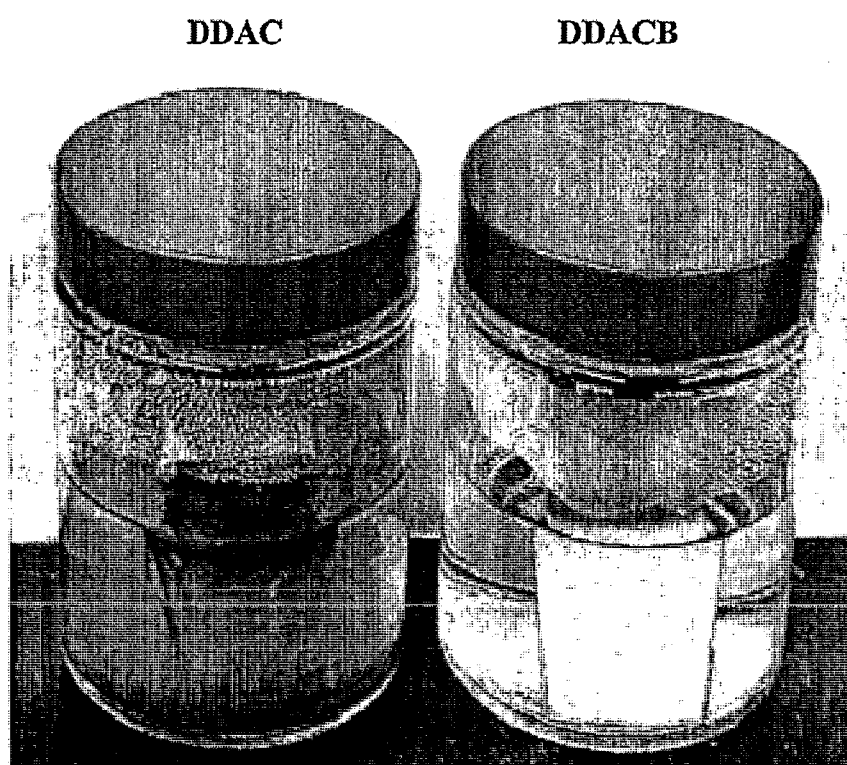


FIG. 2

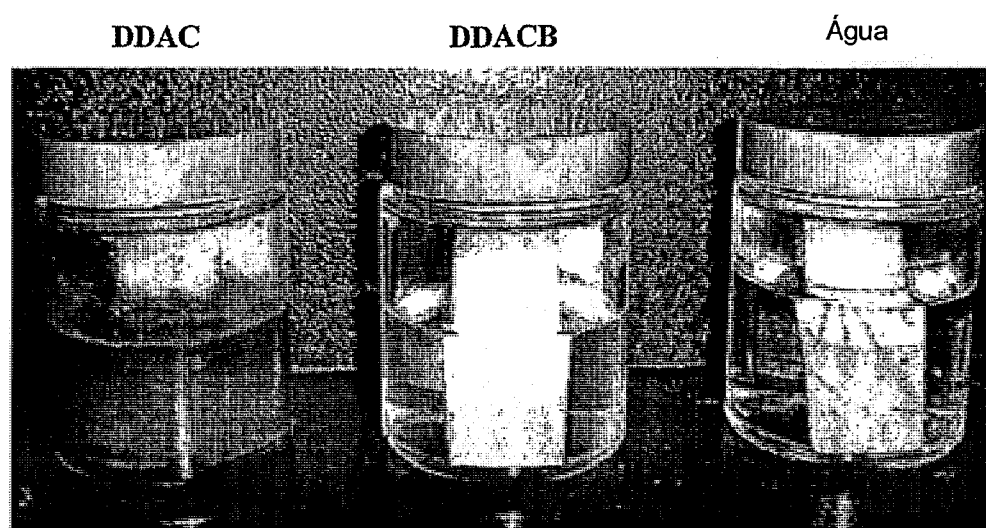


FIG. 3

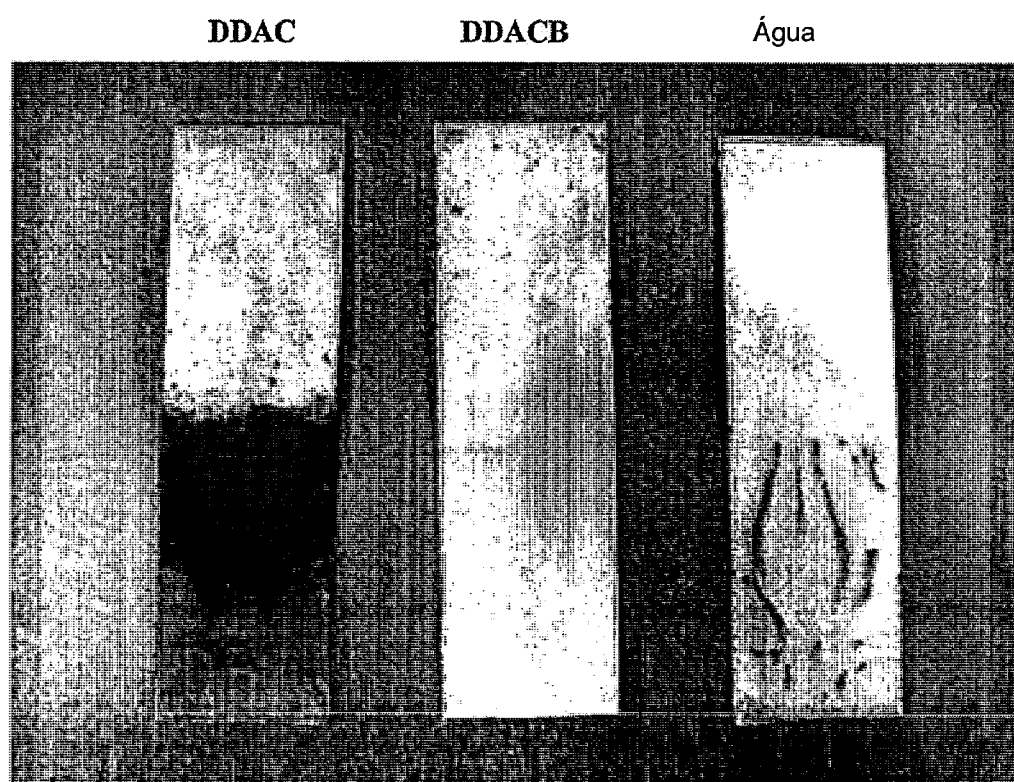


FIG. 4

RESUMO

Patente de Invenção: **"MÉTODO PARA INIBIÇÃO DE CORROSÃO DE UM SUBSTRATO DE METAL"**.

5 A presente invenção refere-se a bicarbonatos, de amônio quaternário e suas misturas como agentes anticorrosivos. A presente invenção refere-se a um método para inibição da corrosão de superfícies de metal através da aplicação de uma composição contendo um ou mais carbonato ou bicarbonato de amônio quaternário. A presente invenção refere-se também a revestimento anticorrosivo para substratos de metal contendo estes
10 compostos, a substratos de metal tendo estes revestimentos anticorrosivos e a soluções de limpeza aquosas contendo estes compostos.