



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 507**

51 Int. Cl.:

C23F 11/02 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B65B 55/19 (2006.01)

B65D 81/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08021001 .6**

96 Fecha de presentación : **03.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2080819**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.2009**

54 Título: **Inhibidores de corrosión en fase vapor y procedimiento para su preparación.**

30 Prioridad: **12.12.2007 DE 10 2007 059 726**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.07.2010

73 Titular/es: **EXCOR Korrosionsforschung GmbH**
Magdeburger Strasse 58
01067 Dresden, DE

72 Inventor/es: **Reinhard, Georg;**
Ludwig, Urte y
Hahn, Gerhard

74 Agente: **Espiell Volart, Eduardo María**

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

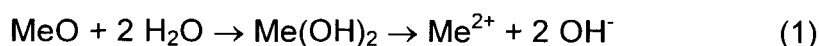
Inhibidores de corrosión en fase vapor y procedimiento para su preparación.

La presente invención se refiere a combinaciones de sustancias tales como inhibidores de corrosión en fase vapor (inhibidores con capacidad para evaporarse o sublimarse, vapour phase corrosion inhibitors VPCI, volatile corrosion inhibitors, VCI) para la protección de metales de uso corrientes, tales como hierro, cromo, níquel, estaño, cinc, aluminio, cobre, magnesio y sus aleaciones, contra la corrosión en climas húmedos.

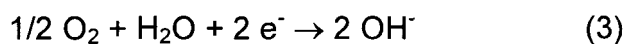
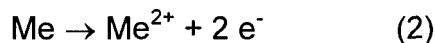
Desde hace varias décadas se llevan usando inhibidores de corrosión que tienden a la evaporación o sublimación ya en condiciones normales y, por lo tanto, pueden acceder en fase gaseosa a las superficies metálicas que se han de proteger para la protección anticorrosiva temporal de objetos metálicos en el interior de espacios cerrados, por ejemplo en embalajes, armarios de distribución o vitrinas. Esta forma de proteger las piezas metálicas contra la corrosión durante el almacenamiento y el transporte es la alternativa limpia a la protección anticorrosiva temporal con aceites, grasas o ceras, y su importancia crece a medida que aumenta la globalización de las economías nacionales.

Es conocido que todas las medidas de protección anticorrosiva temporal de metales contra la influencia de medios acuosos neutros o películas de agua condensada tienen por objeto preservar la capa de óxido primaria (primary oxide layer, POL), siempre presente sobre los metales de uso tras el primer contacto con la atmósfera, de una degradación química y mecánica (véase, por ejemplo, E. Kunze (Ed.), Korrosion und Korrosionsschutz, volumen 3, Wiley-VCH, Berlín, Weinheim, Nueva York 2001, pág. 1680 en adelante).

Las reacciones iniciales de la corrosión de metales (Me) en medios acuosos consisten siempre en una degradación general o selectiva de la POL correspondiente, por ejemplo según la fórmula general:

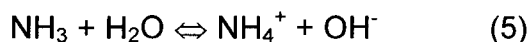


antes de que el metal accesible se pueda oxidar en los pasos posteriores, por ejemplo:



Una posibilidad de retrasar más o menos estos pasos parciales mediante inhibidores de corrosión volátiles (VCI) y alcanzar de este modo una protección anticorrosiva temporal reside en la utilización de aminas.

Las aminas, derivados orgánicos del amoníaco NH_3 , se vuelven básicas por hidrólisis, por ejemplo:



en la que, además de los iones hidroxilo OH^- , se generan también iones de fórmula general NRH_3^+ , NR_2H_2^+ o NR_3H^+ , dependiendo de si se usan aminas primarias (NRH_2), secundarias (NR_2H) o terciarias (NR_3).

Con la formación adicional de iones OH^- se pueden lograr al menos dos efectos,

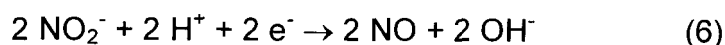
- restricción de la tendencia de la POL a la disolución (represión de la reacción (1)) e
- inhibición de la reducción de oxígeno según la reacción (3) como paso parcial catódico de la reacción de corrosión (4).

Puesto que muchas aminas presentan ya en condiciones normales una presión de vapor o de sublimación, su uso como VCI resulta obvio y se describe en muchas patentes. Con preferencia se mencionan las aminas cíclicas dicitclohexilamina y ciclohexilamina. En los documentos de patente citados a título de ejemplo (US 600.328, US 2.419.327, US 2.432.839, US 4.051.066, US 4.275.835, DD-PS 284254 y DD-PS 284255) se tiene en cuenta la circunstancia de que con las aminas solas no se puede obtener una protección anticorrosiva temporal eficaz, por lo que el uso de aminas se combina con sustancias que pueden actuar de pasivadores. De este modo se consigue restablecer espontáneamente

la POL como capa protectora oxidica sobre las superficies metálicas cuando ha sido dañada por disolución química parcial o desgaste mecánico local (abrasión, erosión) (véanse, por ejemplo, E. Kunze, en el lugar citado; E. Vourinen, E. Kalman, W. Focke, Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging, Surface Engineering, vol. 20(2004) 281 en adelante).

En la protección anticorrosiva práctica han resultado útiles como agentes oxidantes pasivantes de este tipo los nitritos en forma de sales del ácido nitroso. Por esta razón se vienen utilizando desde hace mucho tiempo como VCI. Concretamente el nitrito de dicitclohexilamonio, relativamente volátil, se viene aplicando como VCI desde hace más de 60 años (véanse, por ejemplo, Kunze, en el lugar citado; Vourinen y col., en el lugar citado) y se cita en numerosos documentos de patente como componente de composiciones VCI (por ejemplo: US-PS 2.419.327, US-PS 2.432.839, US-PS 2.432.840, US-PS 2.534.201, US-PS 4.290.912, US-PS 4.973.448, JP 02085380, JP 62109987, JP 63210285 A, DE-PS 4040586).

El efecto del ion nitrito como agente oxidante está relacionado con su reducción electroquímica, por ejemplo según:



Puesto que se generan iones hidroxilo (OH^-), la reducción en medios acuosos es tanto menos intensa cuanto mayor es el pH de este medio.

Bajo este aspecto, resulta poco ventajoso ajustar en agua valores de $\text{pH} \approx 9$ a temperatura ambiente mediante la dicitclohexilamina o los iones dicitclohexilamonio generados por disociación del nitrito de dicitclohexilamonio. Además, esto no sólo obstaculiza el desarrollo del efecto pasivador, sino que también pone en riesgo, por ejemplo, la estabilidad de la capa de óxido pasivada de materiales de cinc y de aluminio. Es sabido que los óxidos de estos metales sólo son estables en el intervalo neutro, y que a $\text{pH} > 8$ experimentan una disolución creciente bajo la formación de cincato o aluminato.

Con el afán de crear agentes de embalaje VCI que no sólo se pudieran aplicar a metales ferrosos sino al menos también a aceros galvanizados y materiales de aluminio, se intentó formular combinaciones de VCI que no sólo contuvieran nitritos y amina, sino también componentes que regulan el pH en películas de agua condensada sobre las superficies metálicas, de manera que no se produjera la disolución de las capas de óxido pasivadas.

Así, se propuso combinar las mezclas de nitrito-amina con otras sustancias capaces de sublimarse, como, por ejemplo, las sales de ácidos carboxílicos saturados o insaturados, moderadamente fuertes o débiles (véanse, por ejemplo, las patentes US 2.419.327, US 2.432.839, 2.432.840, DE 814725). De este modo se consigue mejorar la protección de los materiales de Al y Zn habituales cuando éstos están en contacto con un medio acuoso o una película de agua condensada, pero al mismo tiempo estas especies merman las propiedades pasivadoras del nitrito.

Se sabe que en medios acuosos o en películas de agua condensada sobre las superficies metálicas, los carboxilatos correspondientes forman, en presencia o ausencia simultánea de una amina y dependiendo del sistema ácido carboxílico/sal presente en cada caso, sistemas tamponadores de pH con una mayor capacidad tamponadora, de modo que obstaculizan la reductibilidad de los agentes oxidantes, cosa que se observa básicamente en la reacción de reducción antes expuesta para el nitrito (6). Es sabido que esta reacción, necesaria para el efecto de pasivación, sólo transcurre espontáneamente de izquierda a derecha si el medio de reacción no contiene ya una concentración correspondientemente alta de iones OH^- o si los iones OH^- generados se retiran regularmente del medio.

Si no se dan estas condiciones, el efecto de pasivación sólo se puede alcanzar si la concentración del agente oxidante en el medio se ajusta de manera que sea mucho mayor que la de los iones OH^- generados, por ejemplo reponiendo continuamente desde un depósito las proporciones del agente oxidante que han reaccionado.

Por consiguiente, todas las invenciones que proponen combinaciones de VCI que además de un agente oxidante, tal como nitrito, cromato o un nitrocompuesto orgánico, contienen también una amina o un aminocarboxilato, sólo pueden tener éxito en la reacción práctica si el agente oxidante con efecto pasivador se usa en exceso respecto a la proporción de las demás sustancias activas. Esta circunstancia, sin embargo, no siempre es fácil de reconocer en los documentos de patente correspondientes, pues generalmente se indican intervalos de concentración muy amplios en los que se pueden utilizar las combinaciones de VCI de acuerdo con la invención. Este tipo de combinaciones de VCI con contenido en agente oxidante se describe, por ejemplo, en la patente US-PS 600.328, en el que se recomienda el uso de una gran cantidad de una sal nitrito orgánica, o en la patente DE-PS 814725, en el que se proponen sales nitrito de bases orgánicas con contenido en nitrógeno (por ejemplo carboxilatos, piperidinas, oxazinas o morfolinas), con la condición de que se apliquen al menos 0,5 a 20 g del nitrito/ m^2 de material de embalaje y sólo se dé una protección eficaz si de ellos han sido emitidos al menos 35 a 600 g/ m^3 de espacio interior del embalaje.

Puesto que en la actualidad la aplicación práctica de los agentes oxidantes mencionados está reglamentada como consecuencia de que se ha conocido su efecto más o menos nocivo en el hombre y en el medio ambiente, y puesto que se exigen valores límite en el lugar de trabajo (VLT) para la concentración presente en las preparaciones (véase, por ejemplo, la clasificación de sustancias y preparaciones conforme a la directiva de la CE 67/548/CEE, incluido el ajuste anual), ya no se pueden utilizar las combinaciones de VCI mencionadas con proporciones excesivas de pasivador.

En las patentes US-PS 5.209.869, US-PS 5.332.525 y EP 0662527 A1, por ejemplo, se ha propuesto como alternativa combinar las mezclas de VCI compuestas por nitritos y aminocarboxilatos, con o sin molibdato, con un desecante, tal como gel de sílice, para retrasar lo más posible la formación de una película de agua condensada sobre la superficie metálica que se ha de proteger y el efecto de pH negativo relacionado con ello. Esta propuesta, sin embargo, presenta el inconveniente crucial de que, como consecuencia de la presencia del desecante, el sistema de VCI fijado sobre o en el medio de embalaje tiende a absorber gran cantidad de agua del ambiente, lo que de nuevo merma la tasa de emisión de los componentes VCI al espacio interior de los embalajes cerrados y, con ello, reduce el efecto anticorrosivo de los VCI.

La mayoría de los sistemas VCI conocidos hasta la fecha que contienen simultáneamente un nitrito y una amina no pueden proporcionar la eficacia exigida ya sólo por los motivos antes mencionados. Entretanto se ha identificado como factor de incertidumbre adicional el hecho de que sobre todo las aminas secundarias y los compuestos cíclicos con contenido en nitrógeno introducidos como componentes VCI, como, por ejemplo, morfolina y piperidina, se convierten fácilmente en compuestos N-nitrosos. Estas N-nitrosaminas funcionan normalmente como agentes oxidantes débiles y fomentan la corrosión de los metales. Mucho peor es, sin embargo, su efecto carcinogénico, que imposibilita el uso de estos sistemas VCI a gran escala.

Primero se intentó eliminar este inconveniente sustituyendo el nitrito por otro agente oxidante, puesto que cabía suponer que la nitrosación de las aminas era provocada únicamente por la presencia simultánea de nitrito. Así, en la patente US-PS 4051066 se utiliza m-nitro- y dinitrobenzoato en lugar del nitrito, y los documentos DD-PS 268978 y DD-PS 295668 proponen, por el contrario, el uso de diciclohexilamino-o-nitrofenolato y diciclohexilamino-m-nitrobenzoato. La patente US-PS 1224500 combina finalmente el uso de nitrocompuestos alifáticos y aromáticos volátiles con aminas heterocíclicas y menciona concretamente 2-nitropropano, nitrobenzeno y dinitrobenzeno.

Por una parte, sin embargo, las propiedades pasivadoras de estos agentes de oxidación alternativos resultaron ser bastante peores en comparación con el nitrito y, por otra, no se logró el efecto pretendido de evitar la formación de N-nitrosaminas con las aminas igualmente usadas. Entretanto es sabido que precisamente los componentes VCI mencionados, tales como la morfolina y la diciclohexilamina, se nitrosan ya sólo con los componentes normales del aire, especialmente en contacto con metales y a temperaturas más altas. Esto prácticamente excluye su incorporación en plásticos, pues la extrusión por fusión, inyección o soplado se realiza, como es sabido, a temperaturas de aproximadamente 200°C en instalaciones metálicas.

Para satisfacer precisamente la demanda de láminas y plásticos rígidos dotados de VCI para llevar a cabo transportes trasatlánticos, se propuso el uso de sistemas VCI sin amina y con nitrito. Así, en la patente US-PS 3836077 se indica la combinación de nitrito con borato y un fenol mono-, di- o trisustituido con estireno. Sin embargo, el efecto anticorrosivo de los VCI era mínimo porque ni el borato ni los fenoles sustituidos con restos aromáticos se subliman de los sustratos poliméricos.

La patente US-PS 4290912, en cambio, apuesta por el uso de nitritos inorgánicos en combinación con un fenol trisustituido y gel de sílice para la preparación de láminas con VCI, pero los ejemplos de realización demuestran que en el caso de los fenoles sólo se trata de los que están sustituidos de forma alifática y, sobre todo, del 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol (hidroxitolueno butilado, BHT). Puesto que estos fenoles sustituidos ya tienden a la sublimación a temperatura normal, esta combinación permitió mejorar la tasa de sublimación para nitrito sin la colaboración de una amina volátil, pero el nitrito que llega a la superficie metálica no puede realizar una protección anticorrosiva VCI eficaz sin la colaboración de otros componentes. Se sabe que en el caso de los metales pasivadores se precisa de la colaboración de componentes que ajustan el pH de las películas de agua condensada en un intervalo favorable para la pasivación y estabilizan la capa de óxido pasivada generada contra la disolución por adsorción (véase, por ejemplo, E. Kunze, en el lugar citado), lo que no se cumple con las combinaciones de sustancias activas reivindicadas en la patente US-PS 4290912. Además, en los materiales de cobre, el nitrito produce en soluciones acuosas neutras una coloración negra como consecuencia del óxido CuO.

Desde hace mucho tiempo se utiliza benzotriazol para la protección de cobre y de aleaciones de cobre contra la corrosión atmosférica (véase, por ejemplo, Kunze, en el lugar citado). Sin embargo, puesto que la tendencia de este compuesto a la sublimación es relativamente baja, se propone en las patentes DE-PS 1182503 y US-PS 3.295.917 ajustar el depósito de este VCI primero a una temperatura más alta (de hasta aproximadamente 85°C) y enfriar al mismo tiempo los objetos metálicos sobre los que se produce la condensación. En las patentes US-PS 2.941.953 y 3.887.481, en cambio, se describe la impregnación de papel con benzotriazol y/o tolitriazol.

Se usan disolventes orgánicos, tales como tetracloroetileno, y se indica que las piezas metálicas que se han de proteger deben involucrarse con el medio de embalaje VCI así impregnado de forma lo más ajustada y compacta posible para mantener la distancia entre el depósito de VCI y la superficie metálica que se ha de proteger lo más pequeña posible. Esta tecnología, sin embargo, presenta el inconveniente de que la sustancia activa, en forma de partículas de

polvo finísimas, se adhiere sólo ligeramente al papel y puede desprenderse con facilidad, de manera que las propiedades anticorrosivas de estos medios de embalaje no se pueden configurar de manera eficaz. Además, estarían limitados exclusivamente a materiales de cobre.

- 5 Para ofrecer medios de embalaje emisores de VCI que se pudieran usar para la protección anticorrosiva de diferentes metales se han propuesto las combinaciones más diversas de sustancias activas. A este respecto, la patente EP 0662527 menciona mezclas de benzotriazol con aminobenzoato de ciclohexilo y aminobenzoato de etilo o con molibdato sódico anhidro y aminonitrito de dicitclohexilo, las patentes US-PS 4.051.066 y UD-PS 4.275.835 mezclas de benzotriazol con molibdato de amonio y aminomolibdatos, aminobenzoatos y -nitratos, la patente US-PS 4.973.448
10 mezclas de benzotriazol con carbonatos orgánicos, fosfatos y aminas, y las patentes JP 62063686 y JP 63210285 A finalmente mezclas de benzotriazol con sales alcalinas y amino de ácidos carboxílicos aromáticos.

- En las patentes JP 62109987, JP 61015988, DD-PS 268978 y DD-PS 298662, por ejemplo, se describen combinaciones de benzo-, tolil- o metilbenzotriazol con otros sólidos organonitrogenados volátiles. El inconveniente reside
15 en que todos los componentes con contenido en iones amonio y amina vuelven a reducir el efecto protector de los triazoles, sobre todo frente a metales no ferrosos, debido a su tendencia más o menos pronunciada a la formación de complejos con iones metálicos. Además, las aminas y compuestos de amonio citados son fuertemente hidrófilos. Los depósitos de VCI que contienen sustancias de este tipo tienden a absorber más agua. Como consecuencia de su hidrólisis suele producirse a continuación una mayor disminución de su tendencia a la sublimación, lo que forzosamente
20 conduce a una reducción del efecto anticorrosivo.

- Para aprovechar la ventaja del uso de VCI y del efecto inhibidor de la estructura del triazol se propone en la patente JP-PS 03079781 usar únicamente alquilaminotriazoles en lugar de las combinaciones de las sustancias triazol/amina. De hecho, las sustancias expuestas explícitamente 3-amino-1,2,4-triazol y 3-amino-5-metil-1,2,4-triazol presentan una
25 mayor tasa de volatilización, si bien el efecto anticorrosivo no es tan claro como el del benzo- y toliltriazol, sobre todo frente a cobre.

- Además, en ningún caso los alquilaminotriazoles propuestos serían adecuados solos para el uso como inhibidores de corrosión para la amplia gama de metales de uso.

- 30 Según las patentes DE 101371130 o US 6.752.934 B2, los medios de embalaje emisores de VCI que deben ser adecuados para la protección anticorrosiva temporal de metales tanto ferrosos como no ferrosos se componen de combinaciones de sustancias que, además de un nitrito, contienen también fenoles polisustituidos insolubles en agua, ésteres alifáticos de un ácido dihidroxibenzoico y tocoferol (2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)-croman-6-ol). La mayor parte de la superficie de las piezas metálicas que se han de proteger se recubre con una película
35 adsorbente hidrófuga con los componentes orgánicos de estas combinaciones, de manera que el efecto pasivador del nitrito sólo tiene que producirse en las pocas zonas superficiales de las piezas metálicas en las que no se ha producido ninguna adsorción.

- 40 Puesto que tanto los fenoles polisustituidos como los tocoferoles pueden actuar de antioxidantes, los materiales basados en cobre y plata no presentan deslustres de color negro o gris oscuro dentro de los medios de embalaje que emiten tal combinación de sustancias. La condición previa es, sin embargo, que las superficies de las piezas metálicas que se han de proteger se encuentren, en el momento del embalaje, en un estado seco hidrofugable y que en el espacio de embalaje reine una humedad relativa del aire lo más baja posible ($\leq 60\%$ a 20°C). Asimismo debe garantizarse que
45 del medio de embalaje correspondiente no sólo se sublima el nitrito sino también los antioxidantes, que se adsorben a las superficies metálicas que se han de proteger en forma de película fina. Aunque la patente DE 101371130 prevé para ello la adición de un terpeno bicíclico o naftaleno sustituido de forma alifática como componente adicional que debe contribuir a la emisión continua y suficiente de los componentes VCI citados también a temperaturas relativamente bajas, hay que tener en cuenta que esto no siempre se realiza. Por lo tanto, no se excluyen fallos en la protección
50 anticorrosiva de VCI cuando estos medios de embalaje se usan en espacios con humedades relativas del aire más elevadas y en el caso de materiales basados en Cu.

- El objetivo de la invención es indicar sustancias y combinaciones de sustancias inhibidoras de la corrosión con capacidad para evaporarse o sublimarse, mejoradas respecto a los inconvenientes antes expuestos de los inhibidores
55 de corrosión volátiles convencionales que actúan en fase vapor, que se evaporen o sublimen en el interior de embalajes técnicos y espacios cerrados análogos a una velocidad suficiente desde un depósito correspondiente, especialmente en las condiciones climáticas de interés práctico, y, tras la adsorción y/o condensación en la superficie de los metales presentes en este espacio, ajusten allí las condiciones en las que los metales de uso corrientes son protegidos de forma eficaz contra la corrosión atmosférica. El objetivo de la invención es asimismo indicar procedimientos para la
60 preparación o el procesamiento de tales sustancias y combinaciones de sustancias para la fabricación de medios de embalaje de VCI mejorados.

- Sorprendentemente, estos objetivos se han podido alcanzar, en especial, proporcionando la combinación de sustancias según la reivindicación 1. Los aspectos más concretos y las formas de realización preferidas de la invención
65 son objeto de las reivindicaciones adicionales.

La combinación de sustancias según la reivindicación 1 comprende, entre otros, los siguientes componentes:

(1) al menos un ácido monocarboxílico alifático C_6 a C_{10} y

(2) al menos un ácido dicarboxílico alifático C_6 a C_{10} .

De acuerdo con la invención, se ha constatado que la combinación de al menos un ácido monocarboxílico y al menos un ácido dicarboxílico de cadena media (con C_6 a C_{10}) proporciona en muchos metales un buen efecto inhibidor de la corrosión. Los dos componentes cooperan sinérgicamente en la adsorción a superficies metálicas cubiertas con una capa de óxido primaria (POL) y estabilizan así considerablemente estas capas de óxido pasivadas contra la influencia de aire húmedo y agua condensada.

La combinación de sustancias inhibidora de la corrosión de acuerdo con la invención según la reivindicación 1 comprende asimismo un componente (3) adicional, a saber, una amida aromática primaria, que sorprendentemente apoya adicionalmente la adsorción de los ácidos mono- y dicarboxílicos correspondientes a las superficies metálicas cubiertas de óxido.

Se prefiere que la combinación de sustancias inhibidora de la corrosión de acuerdo con la invención contenga, además de los ácidos mono- y dicarboxílicos o, preferentemente, además de los ácidos mono- y dicarboxílicos (1+2) y la amida (3), al menos un componente (4) adicional y/o un componente (5).

En el caso del componente (5) se trata de un bencimidazol, preferentemente de un bencimidazol sustituido en el anillo bencénico. Sorprendentemente, este componente inhibe notablemente el ataque del oxígeno del aire en soluciones acuosas neutras o en aire húmedo, y hace que el efecto anticorrosivo de las combinaciones de sustancias de acuerdo con la invención se pueda desplegar por completo frente a todos los metales de uso corrientes en estado técnico.

La combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión de acuerdo con la invención contiene preferentemente como componente (4), además de los componentes anteriores (1) + (2), (1) + (2) + (5) o, preferentemente, (1) + (2) + (3) o (1) + (2) + (3) + (5), un éster alifático del ácido hidroxibenzoico, preferentemente del ácido 4-hidroxibenzoico, que se sublima incluso en aire húmedo y pueda actuar de portador de los componentes VCI sublimados. Este componente es especialmente útil en los medios de embalaje inhibidores de la corrosión basados en papel, aunque también se usa ventajosamente en las hojas de plástico inhibidoras de la corrosión.

Las proporciones cuantitativas de los distintos componentes pueden variar en función del campo de aplicación concreto, y el experto en este campo podrá hallar sin dificultad las composiciones adecuadas mediante ensayos rutinarios.

En una forma de realización preferida de la invención, que incluye todos los componentes (1) a (5), la combinación de sustancias inhibidora de la corrosión contiene entre 1 y 60% del componente (1), entre 1 y 40% del componente (2), entre 0,5 y 20% del componente (3), entre 0,5 y 20% del componente (4) y entre 0,5 y 20% del componente (5).

La composición se ajusta preferentemente de manera que en el intervalo de temperaturas de hasta 80°C y a humedades rel. del aire (HR) $\leq 98\%$, todos los componentes se evaporen o sublimen a una velocidad y en una cantidad suficientes para la protección anticorrosiva en fase vapor.

Algunos ejemplos adecuados no limitativos del ácido monocarboxílico alifático C_6 a C_{10} , que puede ser lineal o ramificado, preferentemente lineal, saturado o insaturado, son ácido hexanoico (ácido caproico), ácido 2,4-hexadienoico (ácido sórbico), ácido heptanoico (ácido enántico), ácido octanoico (ácido caprílico), ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico (ácido pelargónico), ácido isononanoico, ácido decanoico (ácido cáprico) o un ácido monocarboxílico alifático de estructura similar.

Algunos ejemplos adecuados no limitativos del ácido dicarboxílico alifático C_6 a C_{10} , que puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, son ácido hexanodioico (ácido adípico), ácido heptanodioico (ácido pimélico), ácido nonanodioico (ácido aceláico), ácido decanodioico (ácido sebáico) o un ácido dicarboxílico similar.

Algunos ejemplos adecuados no limitativos del éster alifático del ácido hidroxibenzoico, preferentemente del ácido 4-hidroxibenzoico, son 4-hidroxibenzoato de metilo (metilparabeno), 4-hidroxibenzoato de etilo (etilparabeno) o un éster alifático de estructura similar.

Algunos ejemplos adecuados no limitativos de la amida aromática primaria son benzamida, 2-aminobenzamida, 4-aminobenzamida, bencenoaminoamida (N-bencilurea), amida del ácido piridin-3-carboxílico (amida del ácido nicotínico) o una amida aromática primaria de estructura similar. El experto podrá hallar sin dificultad otras amidas adecuadas mediante ensayos rutinarios.

Un ejemplo preferido no limitativo del bencimidazol es un bencimidazol sustituido en el anillo bencénico, tal como 5,6-dimetilbencimidazol, o un bencimidazol sustituido de estructura similar. El experto podrá hallar sin dificultad otros compuestos adecuados mediante ensayos rutinarios.

ES 2 342 507 T3

Las combinaciones de sustancias inhibidoras de la corrosión de acuerdo con la invención también pueden contener, además de uno o varios de los componentes (1+2) a (5) antes mencionados, sustancias ya introducidas como inhibidores de corrosión en fase vapor, tanto solas como en mezcla. Por ejemplo, para algunas aplicaciones (por ejemplo para la protección de cobre o de aleaciones de cobre) también se podría usar, en lugar o además del componente de bencimidazol (5), un triazol o un triazol C-sustituido, por ejemplo un benzotriazol o tolitriazol.

La combinación de sustancias de acuerdo con la invención se puede preparar de manera sencilla mezclando los componentes seleccionados entre (1) a (5) en las proporciones deseadas (más posibles componentes adicionales).

En una forma de realización preferida se mezclan en este procedimiento entre 1 y 60% del componente (1), entre 1 y 40% del componente (2), entre 0,5 y 20% del componente (3), entre 0,5 y 20% del componente (4) y entre 0,5 y 20% del componente (5).

De acuerdo con la invención, estas combinaciones de sustancias se usan directamente en forma de mezclas correspondientes o se incorporan según procedimientos conocidos en sí en el marco de la fabricación de medios de embalaje de VCI, de manera que estos medios de embalaje pueden actuar de depósito de VCI y las propiedades anticorrosivas de las combinaciones de sustancias de acuerdo con la invención se pueden desplegar de forma especialmente ventajosa.

Para la incorporación de las combinaciones de sustancias de acuerdo con la invención en depósitos de VCI o en medios de embalaje que actúan como tales, resulta conveniente mezclar entre sí lo más intensamente posible las sustancias individuales en estado anhidro en las relaciones antes indicadas según procedimientos conocidos en sí.

Las combinaciones de sustancias de acuerdo con la invención se usan sobre todo para proteger la amplia gama de metales de uso corrientes, incluidos el hierro, cromo, níquel, estaño, cinc, aluminio, cobre, magnesio y sus aleaciones, contra la corrosión atmosférica en embalajes, durante el transporte y durante el almacenamiento en espacios cerrados análogos. Precisamente esta aplicabilidad universal a un amplio espectro de metales o de aleaciones metálicas constituye una ventaja especial de la invención.

La combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión de acuerdo con la invención se puede usar como inhibidor de corrosión en fase vapor (VPCI, VCI) en forma de mezclas de polvos finos en el embalaje, el almacenamiento o el transporte de materiales metálicos.

No obstante, la combinación de sustancias inhibidora de la corrosión también se puede incorporar en sustancias de revestimiento para revestir con ellas sustratos, tales como papel, cartón, espumas y estructuras planas similares, en el marco de la fabricación de medios de embalaje que emiten VPCI o VCI y usar éstos a continuación en procesos de embalaje, almacenamiento y transporte.

La combinación de sustancias inhibidora de la corrosión de acuerdo con la invención permite proporcionar inhibidores de corrosión que se pueden extrudir por fusión, inyección o soplado en forma de mezclas con materiales poliméricos (por ejemplo poliolefinas, poliésteres) para dar concentrados de sustancias activas (mezclas básicas) y productos finales laminares, de manera que se generan láminas o plásticos rígidos que emiten VPCI y cuya capacidad de emisión de inhibidores de corrosión capaces de evaporarse o sublimarse (VPCI, VCI) se puede usar en procesos de embalaje, almacenamiento y transporte para la protección anticorrosiva de metales.

Las combinaciones de sustancias de acuerdo con la invención están básicamente exentas de nitrito y amina y se componen de forma ventajosa exclusivamente de sustancias que se pueden procesar de forma sencilla y sin riesgos según procedimientos conocidos en sí, y que se clasifican como no tóxicas y no perjudiciales para el medio ambiente en las proporciones cuantitativas que se han de usar. Por ello, son especialmente adecuadas para la fabricación de medios de embalaje anticorrosivos que se pueden utilizar ampliamente, de forma económica y sin potencial de riesgo.

El objeto de la solicitud se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitativos. Como se podrá apreciar, el tipo y la proporción cuantitativa de los componentes individuales en la mezcla de acuerdo con la invención presente en el depósito de VCI correspondiente sólo se rigen por las condiciones de fabricación del producto correspondiente que emite VCI y no por el tipo de metal que se ha de proteger contra la corrosión.

Ejemplo 1

A partir de las sustancias anhidras se preparó la siguiente combinación de sustancias VCI (1) de acuerdo con la invención:

20,0% en masa de ácido octanoico

15,0% en masa de ácido 2,4-hexadienoico

15,0% en masa de ácido hexanodioico (ácido adípico)

10,0% en masa de 2-aminobenzamida

5,0% en masa de 5,6-dimetilbencimidazol

35,0% en masa de carga inerte (gel de sílice)

Se esparcieron extensamente 5 g, respectivamente, de esta mezcla por el fondo de un vaso de precipitados de 25 ml y éste se colocó en un vaso de conservas (capacidad 1 l). Junto al vaso de precipitados se colocó otro con 10 ml de agua desionizada. Después se introdujo un armazón para probetas en el que se habían posicionado respectivamente 4 probetas limpias con una inclinación de 45° respecto a la horizontal. Se componían respectivamente de los materiales acero de aleación pobre 100Cr6, hierro colado GGG25, AlMg1SiCu y Cu-SF, exentos de deslustres y deposiciones.

Los vasos de conservas, con las muestras metálicas, el agua desionizada y la combinación de sustancias de acuerdo con la invención, se cerraron herméticamente, para lo cual se utilizó en cada caso una tapa con anillo obturador y una abrazadera. Después de un tiempo de espera de 16 h a temperatura ambiente se pudo considerar concluida la denominada fase de liberación de los componentes VCI dentro del recipiente. Cada vaso de conservas se expuso después durante 16 h a 40°C en armarios térmicos y a continuación de nuevo durante 8 h a temperatura ambiente. Esta sollicitación cíclica (1 ciclo = 24 h) se repitió hasta que a través del cristal se observaron alteraciones visuales en las probetas o hasta realizar una sollicitación máxima de 42 ciclos.

Una vez finalizado el ensayo, las probetas se evaluaron en detalle visualmente en el exterior de los vasos de conservas.

Como referencia para la mezcla de sustancias de acuerdo con la invención VCI (1) se examinaron del mismo modo porciones de 5 g de un polvo de VCI comercial. Este polvo de VCI de referencia (R1) se componía de

54,0% en masa de monoetanolaminobenzoato

23,0% en masa de 1H-benzotriazol

23,0% en masa de carga (gel de sílice)

Resultado del ensayo

Las probetas usadas junto con la mezcla de sustancias VCI (1) de acuerdo con la invención presentaban en los 4 ensayos paralelos un aspecto inalterado después de 42 ciclos.

En los ensayos con el sistema de referencia comercial R1 las probetas de GGG25 mostraron al cabo de 8 a 10 ciclos los primeros puntos de oxidación, que aumentaron rápidamente de tamaño a medida que se proseguía con los ensayos. En los anillos de acero se observó oxidación en los cantos después de 11 a 12 ciclos.

Las probetas de Al presentaban después de 42 ciclos, especialmente en las zonas de los cantos, indicios de herrumbre blanca que se pudieron identificar como oxi-hidróxido de aluminio (AlOOH) por microscopía FTIR (puesto de medida FTIR PerkinElmer Spectrum One FTIR con sistema de microscopía autoimagen en combinación con una célula de diamante).

Por lo tanto, el sistema de referencia R1 únicamente es adecuado para la protección anticorrosiva VCI de materiales basados en Cu. En el ejemplo descrito, en cambio, destaca muy ventajosamente el efecto VCI de la combinación de sustancias VCI (1) de acuerdo con la invención en los metales de uso corrientes.

Ejemplo 2

A partir de las sustancias anhidras se preparó la siguiente combinación de sustancias de acuerdo con la invención:

25,0% en masa de ácido octanoico

15,0% en masa de ácido 2,4-hexadienoico

15,0% en masa de ácido hexanodioico (ácido adípico)

5,0% en masa de metilparabeno

15,0% en masa de amida del ácido nicotínico

2,5% en masa de 5,6-dimetilbencimidazol

21,5% en masa de hidróxido de potasio

1,0% en masa de Natrosol[®] 250 GR (hidroxietilcelulosa, codispersante, espesante)

y se preparó con ella una dispersión al 25% por adición de agua desionizada.

Con esta preparación se revistieron bandas de papel (papel Kraft 70 g/m²), realizándose una aplicación en húmedo de 15 g/m². Inmediatamente después de secarse al aire el papel VCI de acuerdo con la invención VCI (2) así preparado se ensayó su efecto anticorrosivo en comparación con un papel anticorrosivo comercial, que sirvió de sistema de referencia (R2). El sistema de referencia (R2) contenía, conforme al análisis químico, las sustancias activas etanolaminobenzoato, benzoato sódico/ ácido benzoico, benzotriazol y urea, ascendiendo la cantidad total a aproximadamente el doble de la combinación de sustancias de acuerdo con la invención.

De manera análoga al ejemplo 1 se usaron de nuevo probetas de acero de aleación pobre 100Cr6, hierro colado GGG25, AlMg1SiCu y Cu-SF, y también el procedimiento de ensayo fue análogo al descrito en el ejemplo 1. La única diferencia residía ahora en que cada vaso de conservas se recubrió interiormente con el papel de VCI en lugar de usar las mezclas de polvos de VCI, utilizando en cada caso 1 recorte circular con Ø 8 cm en el fondo, una camisa de 13 x 28 cm y otro recorte circular con Ø 9 cm para la tapa. Después se colocaron el armazón con las probetas y el vaso de precipitados con el agua DI, se cerró el vaso de conservas y se realizó la sollicitación climática como se ha descrito en el ejemplo 1.

No obstante, puesto que ahora no se podía observar el estado de las probetas a través del cristal, las preparaciones se abrieron con este fin brevemente cada cinco ciclos durante la fase de temperatura ambiente. Si no había alteraciones visibles, se continuaba con la sollicitación climática de la manera descrita.

Resultado del ensayo

Las distintas probetas usadas junto con el papel VCI VCI (2) preparado en base a la mezcla de sustancias de acuerdo con la invención presentaban en los 3 ensayos paralelos un aspecto inalterado después de 42 ciclos.

En los ensayos con el sistema de referencia comercial R2, las probetas de GGG25 mostraron en la inspección después de 10 ciclos los primeros puntos de oxidación, que aumentaron rápidamente de tamaño a medida que se proseguía con los ensayos. En los anillos de acero se observó oxidación en los cantos después de 15 ciclos.

Las probetas de la aleación de Al presentaban después de 30 ciclos primeros indicios de herrumbre blanca, que aumentaron claramente de tamaño bajo una sollicitación de hasta 40 ciclos. Las probetas de Cu-SF estaban cubiertas después de 40 ciclos con un ligero deslustre de color gris oscuro que no se podía limpiar con un paño.

Por lo tanto, el sistema de referencia R2 únicamente es adecuado con reservas para la protección anticorrosiva VCI de materiales basados en Cu, mientras que el papel VCI VCI (2) preparado en base a la combinación de sustancias de acuerdo con la invención despliega, como muestra el ejemplo, propiedades VCI eficaces frente a los metales de uso corrientes, incluso en las condiciones extremas de aire húmedo y bajo sollicitación prolongada.

Ejemplo 3

12,7% en masa de ácido octanoico

8,6% en masa de ácido nonanoico

11,2% en masa de ácido decanodioico

11,2% en masa de 4-aminobenzamida

6,8% en masa de metilparabeno

14,1% en masa de octanoato sódico

14,3% en masa de ácido silícico

6,3% en masa de silicato (aditivo separador)

8,1% en masa de carbonato cálcico

6,7% en masa de IRGANOX® B 215 (estabilizador)

Se mezclaron 26,5% en masa de esta mezcla con 73,5% en masa de un EBA (copolímero de etileno-acrilato de butilo) y se elaboró una mezcla básica de VCI. Para ello se usó una instalación de extrusión de laboratorio Rheocord 90 (HAAKE) con una extrusora de dos husillos que giran en el mismo sentido. Se extruyó a una frecuencia de giro de los husillos de 65 a 80 rpm a temperaturas del cilindro de 110 a 135°C y a una temperatura de la tobera de 135°C y se granuló por trituración en frío. Esta mezcla básica de VCI granulada se siguió procesando por extrusión de láminas sopladas para dar láminas de VCI, para lo cual se aprovechó la instalación de extrusión de laboratorio Rheocord 90 (HAAKE) con una extrusora de husillo simple y tobera anular. Tras mezclar 2,5% en masa de la mezcla básica de VCI con 97,5% en masa de un PE-LD adecuado para la fabricación de una lámina soplada, se trabajó a temperaturas del cilindro de 165 a 190°C y una temperatura de la tobera de 195°C, ascendiendo la frecuencia de giro del husillo a 100 rpm. Se fabricó una lámina de VCI con un grosor medio de capa de 100 μm (VCI (3)).

A partir de la lámina de VCI VCI (3) fabricada de este modo usando una combinación de sustancias de acuerdo con la invención se elaboraron bolsas (corte y sellado de las costuras laterales superpuestas). Se dispusieron chapas de los materiales acero al carbono DC03 laminado en frío (90 x 50 x 1) mm³ (Q-Panel, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio 44145 EE.UU.), acero galvanizado de grano fino (ZnSt) con una capa de cinc de 18 μm y la aleación de aluminio Al7075, del mismo tamaño que las chapas de DC03, juntas y en paralelo en marcos distanciadores del plástico químicamente inerte PMMA (poli(metacrilato de metilo)) a una distancia de aproximadamente 1 cm entre sí, y estas disposiciones se introdujeron por separado en una bolsa sellada, elaborada previamente. La colocación de las distintas chapas de ensayo en marcos distanciadores de plástico garantizó que los componentes VCI pudieran ejercer su efecto únicamente en fase gaseosa según estaba previsto.

Como sistema de referencia (R3) se usó una lámina de VCI comercial que contenía, conforme al análisis químico, 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), ácido octanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico junto con carbonato cálcico y talco, siendo la suma de las cantidades de las tres sustancias mencionadas en primer lugar aproximadamente igual a la de los componentes VCI de la combinación de sustancias VCI (3) de acuerdo con la invención, y que presentaba igualmente un grosor de capa de 100 μm . Como sistema de referencia (R3') se elaboraron embalajes del mismo tipo con una lámina de PE-LD exenta de VCI, 100 μm , para registrar por separado la proporción del efecto anticorrosivo atribuible al efecto barrera de la lámina de 100 μm .

Todos los embalajes modelo elaborados se almacenaron durante aproximadamente 5 h a temperatura ambiente para garantizar el ajuste de una atmósfera saturada de componentes VCI (¡fase de liberación!) en los embalajes fabricados con la lámina de VCI.

Después se efectuó su traslado a diferentes armarios de ensayos climáticos, modelo VC 4033 (VÖTSCH Industrietechnik GmbH, D-72304 Balingen), ajustados al clima alternante de aire húmedo-temperatura según DIN EN 60068-2-30. Se utilizaron armarios de ensayos climáticos separados para las láminas VCI (3), R3 y R3' a ensayar para excluir las influencias mutuas de las muestras expuestas.

En el caso de la sollicitación climática aplicada, un ciclo de 24 h consta, como es sabido, de las siguientes etapas: 6 h a 25°C y (HR) = 98%, fase de calentamiento de 3 h de 25 a 55°C a (HR) = 95%, 9 h a 55°C y (HR) = 93% y fase de enfriamiento de 6 h de 55 a 25°C a (HR) = 98% y 3 h a 25°C y (HR) = 98%.

ES 2 342 507 T3

Según la experiencia, esta sollicitación alternante de aire húmedo-temperatura simula de forma acelerada las condiciones climáticas de un transporte trasatlántico.

Las superficies de las chapas de ensayo embaladas con la lámina se inspeccionaron después de cada ciclo (en la fase estable a 25°C) a través del material transparente de la lámina. En cuanto se observaban fenómenos de corrosión visibles en chapas de ensayo aisladas, se registró el número de ciclos realizados hasta entonces, y después se continuó con la sollicitación climática hasta que se vieron afectadas todas las chapas de ensayo de un embalaje modelo, o hasta que ya no se pudo evaluar la magnitud de la corrosión de chapas de ensayo aisladas por inspección visual a través de las paredes de las láminas. Una vez finalizados los ensayos, se retiró el material de embalaje y se valoró definitivamente el estado de la superficie de cada chapa de ensayo.

Resultado del ensayo

TABLA 1

Resultados de la sollicitación alternante de aire húmedo-temperatura de embalajes modelo (valores medios, número de ciclos de 3 muestras paralelas respectivamente)

Embalajes	Número de ciclos según DIN EN 60068-2-30	Estado de la superficie de las chapas de ensayo
R3'	6	DC03: primeras manchas de herrumbre en las zonas de los cantos;
	9	ZnSt: manchas de herrumbre blanca en la zona de los cantos;
	12	A17075: pequeños puntos blancos en las superficies;
	18	Suspensión de la sollicitación climática debido a claros fenómenos de corrosión en todas las chapas;
VCI (3)	finalizado después de 40	Ninguna de las chapas de ensayo presenta alteraciones visibles
R3	15	A17075: pequeños puntos blancos;
	18	ZnSt: manchas de herrumbre blanca en la zona de los cantos;
	22	DC03: puntos de herrumbre distribuidos por las superficies;
	28	Suspensión de la sollicitación climática, ya no es posible la evaluación visual segura de los progresos posteriores de la corrosión en las chapas de ensayo;

ES 2 342 507 T3

Este ejemplo documenta la superioridad de la combinación de sustancias de acuerdo con la invención como embalaje laminar de VCI de alto rendimiento para la protección anticorrosiva de los metales de uso corrientes, mientras que el sistema de referencia R3 sólo pudo desplegar un efecto protector satisfactorio en el caso del acero, a diferencia de las muestras de metal no ferroso, en las que prácticamente no se manifestaron diferencias respecto al sistema de referencia R3' exento de VCI, formado por una lámina de PE-LD habitual con el mismo grosor de capa de 100 μm .

Ejemplo 4

9,4% en masa de ácido nonanoico
10,6% en masa de ácido decanodioico
11,2% en masa de metilparabeno
9,2% en masa de 2-aminobenzamida
5,0% en masa de 5,6-dimetilbencimidazol

25,4% en masa de ácido silícico
25,2% en masa de silicato (aditivo separador)
3,8% en masa de IRGANOX® B 215 (estabilizador)

Se mezclaron 26,5% en masa de esta mezcla con 73,5% en masa de un EBA (copolímero de etileno-acrilato de butilo) y se elaboró de nuevo una mezcla básica de VCI como se ha descrito en el ejemplo 3.

A continuación se volvieron a mezclar 2,5% en masa de ésta con 97,5% en masa de un PE-LD adecuado para la fabricación de láminas sopladas y se elaboró una lámina de VCI con un grosor medio de capa de 100 μm (VCI(4)) como se ha descrito en el ejemplo 3.

A partir de la lámina de VCI VCI (4) fabricada de este modo mediante el uso de una combinación de sustancias de acuerdo con la invención se fabricaron igualmente bolsas (corte y sellado de las costuras laterales superpuestas). Para la preparación de los embalajes modelo también se incluyeron, además de las chapas de ensayo de los materiales acero al carbono DC03 laminado en frío (90 x 50 x 1) mm³ (Q-Panel, Q-Panel Lab Products, Cleveland, Ohio 44145 EE.UU.), acero galvanizado de grano fino (ZnSt) con una capa de cinc de 18 μm y la aleación de aluminio Al7075, chapas de cobre Cu-SF, que se prepararon del mismo modo que en el ejemplo 3.

Como sistema de referencia (R4) se utilizó una lámina de VCI comercial que se recomienda precisamente para la protección de las denominadas combinaciones multimetálicas, que también contienen materiales basados en cobre. Conforme al análisis químico, R4 contenía aminobenzoato de ciclohexilo, nitrito sódico y benzotriazol, siendo la suma de las cantidades aproximadamente igual a la de los componentes VCI de la combinación de sustancias VCI (4) de acuerdo con la invención, y presentaba igualmente un grosor de capa de 100 μm . Como sistema de referencia (R4') se elaboraron embalajes del mismo tipo con una lámina de PE-LD exenta de VCI, 100 μm , para registrar por separado la proporción del efecto anticorrosivo atribuible al efecto barrera de la lámina de 100 μm .

Todos los embalajes modelo elaborados se almacenaron durante aproximadamente 5 h a temperatura ambiente para garantizar el ajuste de una atmósfera saturada de componentes VCI (¡fase de liberación!) en los embalajes fabricados con la lámina de VCI.

Después se efectuó, de forma análoga al ejemplo 3, su traslado a diferentes armarios de ensayos climáticos, modelo VC 4033, ajustados igualmente al clima alternante de aire húmedo-temperatura según DIN EN 60068-2-30. Se usaron armarios de ensayos climáticos separados para las láminas VCI (4), R4 y R4' a ensayar para excluir las influencias mutuas de las muestras expuestas.

El resto del ensayo se realizó como se ha descrito en el ejemplo 3.

Resultado del ensayo

TABLA 2

5 *Resultados de la sollicitación alternante de aire húmedo-temperatura de embalajes modelo (valores medios, número de ciclos de 3 muestras paralelas respectivamente)*

10	Embalajes	Número de ciclos según DIN EN 60068-2-30	Estado de la superficie de las chapas de ensayo
15	R4'	6	DC03: primeras manchas de herrumbre en las zonas de los cantos;
20		9	ZnSt: manchas de herrumbre blanca en la zona de los cantos;
25		12	A17075: pequeños puntos blancos en las superficies;
30		15	Cu-SF: deslustre moteado de color gris oscuro
35		18	Suspensión de la sollicitación climática debido a claros fenómenos de corrosión en todas las chapas;
40	VCI (4)	finalizado después de 40	Ninguna de las chapas de ensayo presenta alteraciones visibles
45	R4	12	Cu-SF: deslustre moteado de color gris oscuro
50		19	A17075: pequeños puntos blancos;
55		22	ZnSt: manchas de herrumbre blanca en la zona de los cantos;
		30	Suspensión de la sollicitación climática, ausencia de fenómenos de corrosión sólo en DC03;

60 Este ejemplo documenta igualmente la superioridad de la combinación de sustancias de acuerdo con la invención. Precisamente las chapas de ensayo del material de cobre Cu-SF se deslustraban en los embalajes del sistema de referencia R4 incluso antes que en los embalajes del sistema de referencia R4' exento de VCI y con el mismo grosor de lámina de 100 μm . El sistema de referencia R4 sólo pudo desplegar un efecto protector digno de mención en el caso del acero.

65 Por el contrario, la lámina VCI (4) fabricada con la combinación de sustancias de acuerdo con la invención resultó excelentemente adecuada para la protección anticorrosiva de todos los materiales expuestos. Las diversas chapas de ensayo tampoco mostraban fenómenos de corrosión después de una sollicitación climática comparablemente alta, de 40 ciclos. Por lo tanto, esta lámina VCI (4) está predestinada precisamente al uso como agente anticorrosivo de

alto rendimiento en las denominadas combinaciones multimetálicas, compuestas por aceros habituales y materiales basados en aluminio, cinc y cobre.

5 Documentos indicados en la descripción

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

10 Documentos de patente indicados en la descripción

- US 600328 A [0008]
- US PS5209869 A [0019]
- US 2419327 A [0008] [0014]
- US PS5332525 A [0019]
- US 2432839 A [0008] [0014]
- EP 0662527 A1 [0019]
- US 4051066 A [0008]
- US PS4051066 A [0021] [0026]
- US 4275835 A [0008]
- DD PS268978 [0021] [0027]
- DD PS284254 [0008]
- DD PS295668 [0021]
- DD PS284255 [0008]
- US PS1224500 A [0021]
- US PS2419327 A [0009]
- US PS3836077 A [0023]
- US PS2432839 A [0009]
- DE PS1182503 C [0025]
- US PS2432840 A [0009]
- US PS3295917 A [0025]
- US PS2534201 A [0009]
- US PS2941953 A [0025]
- US PS4290912 A [0009] [0024]
- US 3887481 A [0025]
- US PS4973448 A [0009] [0026]
- EP 0662527 A [0026]
- JP 02085380 A [0009]
- US PS4275835 A [0026]
- JP 62109987 B [0009] [0027]
- JP 62063686 B [0026]
- JP 63210285 A [0009] [0026]
- JP 61015988 B [0027]
- DE PS4040586 C [0009]
- DD PS298662 [0027]
- US 2432840 A [0014]
- JP PS03079781 B [0028]
- DE 814725 [0014]
- DE 101371130 [0030] [0031]
- US PS600328 A [0017]
- US 6752934 B2 [0030]
- DE PS814725 C [0017]

55 Literatura de ninguna patente citada en la descripción

- Korrosion und Korrosionsschutz. Wiley-VCH, 2001, vol. 3, 1680 ff [0003]
- E. **Vuorinen**; E. **Kalman**; W. **Focke**. Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal pack-aging. *Surface Engineering*, 2004, vol. 20, 281ff [0008]

REIVINDICACIONES

1. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión con capacidad para evaporarse o sublimarse, que contiene:

(1) al menos un ácido monocarboxílico alifático C_6 a C_{10} ,

(2) al menos un ácido dicarboxílico alifático C_6 a C_{10} ,

(3) una amida aromática primaria, y

(4) un éster alifático del ácido hidroxibenzoico.

2. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según la reivindicación 1, que contiene además (5) un bencimidazol.

3. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según la reivindicación 2, en la que el bencimidazol es un bencimidazol sustituido en el anillo bencénico.

4. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el ácido hidroxibenzoico es el ácido 4-hidroxibenzoico.

5. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones 2 a 4, que contiene entre 1 y 60% del componente (1), entre 1 y 40% del componente (2), entre 0,5 y 20% del componente (3), entre 0,5 y 20% del componente (4) y entre 0,5 y 20% del componente (5).

6. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones precedentes, en la que todos los componentes son capaces de evaporarse o sublimarse en el intervalo de temperaturas de hasta 80°C a humedades rel. del aire (HR) $\leq 98\%$.

7. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones precedentes, en la que el ácido monocarboxílico alifático C_6 a C_{10} se selecciona entre ácido hexanoico (ácido caproico), ácido 2,4-hexadienoico (ácido sórbico), ácido heptanoico (ácido enántico), ácido octanoico (ácido caprílico), ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico (ácido pelargónico), ácido isononanoico, ácido decanoico (ácido cáprico) o una combinación de ellos.

8. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones precedentes, en la que el ácido dicarboxílico se selecciona entre ácido hexanodioico (ácido adípico), ácido heptanodioico (ácido pimélico), ácido nonanodioico (ácido acelaico), ácido decanodioico (ácido sebácico) o una combinación de ellos.

9. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el éster alifático del ácido 4-hidroxibenzoico se selecciona entre 4-hidroxibenzoato de metilo (metilparabeno), 4-hidroxibenzoato de etilo (etilparabeno) o una combinación de ellos.

10. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones precedentes, en la que la amida aromática se selecciona entre benzamida, 2-aminobenzamida, 4-aminobenzamida, bencenoaminoamida (N-bencilurea), amida del ácido piridin-3-carboxílico (amida del ácido nicotínico) o una combinación de ellas.

11. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones precedentes 2 a 10, en la que el bencimidazol se selecciona entre 5,6-dimetilbencimidazol o una combinación de éste con otro bencimidazol sustituido en el anillo bencénico.

12. Combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene adicionalmente, solas o en mezcla, otras sustancias con efecto inhibidor de la corrosión en fase vapor.

13. Procedimiento para la preparación de una combinación de sustancias inhibidora de la corrosión con capacidad para evaporarse o sublimarse, en el que se mezclan (1) uno o varios ácidos carboxílicos alifáticos C_6 a C_{10} , (2) uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos C_6 a C_{10} , (3) una o varias amidas aromáticas primarias, (4) un éster alifático del ácido hidroxibenzoico y, opcionalmente, (5) un bencimidazol.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que se mezclan entre 1 y 60% del componente (1), entre 1 y 40% del componente (2), entre 0,5 y 20% del componente (3), entre 0,5 y 20% del componente (4) y entre 0,5 y 20% del componente (5).

15. Uso de una combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 12 como inhibidor de corrosión en fase vapor (VPCI, VCI) en forma de mezclas de polvo fino para el embalaje, el almacenamiento o el transporte de materiales metálicos.

ES 2 342 507 T3

16. Uso de una combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la incorporación en sustancias de revestimiento.

5 17. Uso de una combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 12 en forma de mezclas con materiales poliméricos, por ejemplo poliolefinas o poliésteres.

10 18. Uso de una combinación de sustancias inhibidora de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la protección anticorrosiva de metales de uso corrientes, tales como hierro, cromo, níquel, estaño, cinc, aluminio, cobre, magnesio y sus aleaciones.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65