

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 084**

51 Int. Cl.:
C23G 5/06 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
E21B 41/02 (2006.01)
C23G 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08021521 .3**
96 Fecha de presentación: **27.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **2039804**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Uso de carbonatos y bicarbonatos de amonio cuaternario en revestimientos anticorrosivos de sustratos metálicos**

30 Prioridad:
28.05.2003 US 474081 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.08.2012

73 Titular/es:
LONZA, INC.
90 BOROLINE ROAD
ALLENDALE, NJ 07401-1613, US

72 Inventor/es:
Chiang, Michael Y.;
Hall, Larry K.;
Kimler, Joseph y
Scheblein, Joseph W.

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 386 084 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de carbonatos y bicarbonatos de amonio cuaternario en revestimientos anticorrosivos de sustratos metálicos

5 La presente invención se refiere a un revestimiento anticorrosivo para sustratos metálicos. El revestimiento incluye al menos un carbonato o bicarbonato de amonio cuaternario o una mezcla de los mismos, y un material de revestimiento. Típicamente, el carbonato o bicarbonato de amonio cuaternario o la mezcla de los mismos está dispersado en el material de revestimiento. Según una modalidad preferida, el revestimiento también exhibe eficacia antimicrobiana. El revestimiento puede incluir una cantidad eficaz antimicrobiana del carbonato o bicarbonato de amonio cuaternario o la mezcla de los mismos antimicrobianos o de un agente antimicrobiano diferente.

10 Otra modalidad más es un sustrato metálico que tiene el revestimiento anticorrosivo de la presente invención sobre una superficie del mismo.

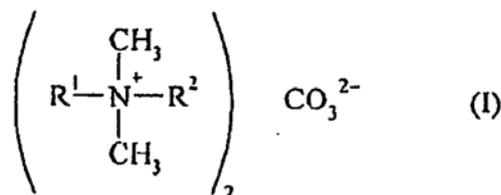
US 3 121 091 A divulga sales de amonio cuaternario de ácido sulfuroso, nitroso y carbónico y sales cuaternarias de varios heterociclos nitrogenados y sus propiedades no corrosivas.

US 5 438 034 A divulga carbonatos y bicarbonatos de amonio cuaternario como conservantes de madera.

15 EP 1 245 590 A1 divulga composiciones de revestimiento curables adecuadas como revestimientos superficiales para automóviles. Las composiciones contienen catalizadores básicos tales como carbonatos de amonio cuaternario.

JP 2000-212535 A divulga adhesivos piezosensibles antiestáticos que comprenden sales de amonio cuaternario de ésteres monoalquílicos o monoarílicos de ácido carbónico.

Los carbonatos de amonio cuaternario útiles en la presente invención son aquellos que tienen la fórmula:



20 donde R^1 y R^2 son cada uno independientemente un grupo alquilo C_{1-20} o un grupo alquilo C_{1-20} sustituido con arilo (por ejemplo, un grupo bencilo). R^1 y R^2 pueden ser los mismos o diferentes.

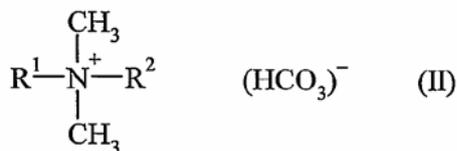
25 El término "grupo alquilo sustituido con arilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por uno o más anillos de carbono aromáticos, en particular anillos fenilo, tales como feniletilo (el grupo alquilo está unido al átomo de nitrógeno) o bencilo. De manera similar, el término "grupo alquilo C_{1-20} sustituido con arilo", se refiere a un grupo alquilo C_{1-20} sustituido por uno o más anillos de carbono aromáticos.

El término "grupo alquilo C_{n-m} " (por ejemplo, "grupo alquilo C_{1-20} ") se refiere a cualquier grupo alquilo lineal o ramificado que tiene desde n a m (por ejemplo, de 1 a 20) átomos de carbono.

30 De conformidad con una modalidad, R^1 y R^2 son grupos alquilo C_{4-20} o alquilo C_{4-20} sustituidos con arilo. De conformidad con una modalidad preferida, R^1 es un grupo alquilo C_{8-12} o alquilo C_{8-12} sustituido con arilo. Un carbonato de amonio cuaternario más preferido es carbonato de didecildimetilamonio, tal como carbonato de di-n-decildimetilamonio.

35 El carbonato de didecildimetilamonio está disponible como una solución al 50 por ciento en peso en agua, que contiene 4 por ciento o menos en peso de un alcohol, tal como metanol o etanol. La solución es un líquido amarillo/naranja que tiene un olor ligeramente frutal.

Los bicarbonatos de amonio cuaternario adecuados son aquellos que tienen la fórmula:



5

donde R¹ y R² tiene los significados y significados preferidos como se define anteriormente para los carbonatos de amonio cuaternario (I).

Un bicarbonato de amonio cuaternario preferido es bicarbonato de divedildimetilamonio, tal como bicarbonato de di-n-decildimetilamonio.

10 Los carbonatos y bicarbonatos de amonio cuaternario mencionados anteriormente pueden ser preparados por métodos conocidos en la técnica, tal como aquellos descritos en la Patente Estadounidense N° 5.438.034 y la Solicitud Internacional N° WO 03/006419.

Los carbonatos y bicarbonatos de amonio cuaternario están en equilibrio. Las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos varían dependiente del pH de la solución en la cual están contenidos.

15 En una modalidad preferida, R¹ y R² en los carbonatos (I) y bicarbonatos (II) de amonio cuaternario denotan el mismo grupo alquilo C₁₋₂₀.

En una modalidad preferida, R¹ y R² en los carbonatos (I) y/o bicarbonatos (II) de amonio cuaternario denotan los grupos alquilo C₁₀, más preferiblemente grupos alquilo n-C₁₀.

20 En otra modalidad preferida, R¹ en los carbonatos (I) y/o bicarbonatos (II) de amonio cuaternario denotan un grupo metilo. Más preferiblemente, tanto R¹ como R² denotan un grupo metilo.

En otra modalidad preferida, R¹ en los carbonatos (I) y/o bicarbonatos (II) de amonio cuaternario denota un grupo bencilo o feniletilo.

25 Distinto de los cloruros de amonio cuaternario tradicionales, los compuestos de amonio cuaternario basados en carbonatos y bicarbonatos descritos en este documento no solamente tienen propiedades de corrosión bajas, sino que actúan como inhibidores de la corrosión.

Los carbonatos y bicarbonatos son miscibles en agua en todas las concentraciones, tienen alta solubilidad en aceite, y tienen alta afinidad para superficies metálicas. Además, los carbonatos y bicarbonatos incrementan la solubilidad de los aceites, tales como aceites de fragancias y sustancias lipófilas, en soluciones acuosas.

30 Los solventes adecuados para los carbonatos y bicarbonatos de amonio cuaternario incluyen solventes polares (tales como agua y solventes polares miscibles en agua), glicoles, glicoléteres (tales como propilenglicol) y mezclas de los mismos.

35 Sin querer limitarse por una teoría particular, se cree que los compuestos de carbonato/bicarbonato de amonio cuaternario descritos en este documento tienen una afinidad natural para los metales, puesto que también actúan como tensioactivos catiónicos, y por lo tanto, migran a la superficie del metal. En tal superficie, el carbonato/bicarbonato de amonio cuaternario bloquea el oxígeno y/o el aire de causar oxidación adicional de la superficie metálica.

En modalidades preferidas, el sustrato metálico se selecciona del grupo que consiste en acero, hierro fundido, aluminio, aleaciones metálicas y combinaciones de los mismos.

40 Los carbonatos o bicarbonatos de amonio cuaternario anticorrosivos y las mezclas de los mismos se incorporan en revestimientos anticorrosivos para sustratos metálicos. Los revestimientos de la presente invención incluyen un material de revestimiento. Preferiblemente, el carbonato o bicarbonato de amonio cuaternario o la mezcla de los mismos se disuelve o dispersa en el material de revestimiento.

45 Los materiales de revestimiento adecuados incluyen, pero no se limitan a, resinas orgánicas, tales como resinas epoxídicas, resinas de uretano, resinas vinílicas, resinas de butiral, resinas de ácido ftálico, resinas curables, tales como resinas de isocianato y butadieno, así como también revestimientos tradicionales, tales como barnices,

revestimientos de solventes con bajo contenido de VOC basados en poliuretanos, y revestimientos a base de agua, tales como emulsiones vinílicas de ácido graso de resina de trementina. El revestimiento puede ser formado por métodos conocidos en la técnica.

5 Los revestimientos de la presente invención pueden ser, por ejemplo, pinturas, capas de imprimación y revestimientos industriales.

Los ingredientes adicionales que pueden estar presentes en el revestimiento incluyen, pero no se limitan a, estabilizadores UV, agentes de curación, agentes endurecedores, pirorretardantes y mezclas de los mismos.

Los siguientes ejemplos ilustran que todas las partes y porcentajes se dan en peso a menos que se indique otra cosa.

10 **Ejemplos**

Ejemplo de Referencia 1

15 Probetas laminadas en frío (dimensiones de probetas de acero medio de 0,813x25,4x76,2 mm³ (0,032"x1"x3") (Productos de Q-Panel Lab, Cleveland OH)), fueron completamente sumergidas ya sea en agua desionizada o en agua de grifo, y ya sea en agua desionizada que contiene 100 o 1000 ppm de mezcla de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamonio (DDACB) o agua de grifo que contiene 100 o 1000 ppm de mezcla de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamonio en jarras de vidrio de 120 ml (4 onzas) con tapas roscadas. Cada solución fue probada en dos probetas (probetas 1-10 y A-J, respectivamente). Después de una semana, las probetas fueron eliminadas, enjuagadas con agua desionizada o de grifo y cepilladas ligeramente con un cepillo de nailon suave. Las probetas fueron entonces secadas bajo una corriente de nitrógeno y pesadas. Los resultados se exponen en la Tabla 1 abajo.

20 Las diferencias en peso son expresadas como (-) para pérdida de peso, o (+) para ganancia de peso. Todas las diferencias en peso se dan en porcentaje, basados en el peso original de la probeta respectiva.

Tabla 1

Muestra	Probeta	pH	Peso [g] (antes)	Peso [g] (después)	Cambio en % en peso
Agua DI	1	8,6	12,6248	12,6193	-0,044
	A		12,6521	12,6463	-0,046
Agua DI + 100 ppm DDACB	2	9,1	12,6161	12,6112	-0,039
	B		12,5611	12,5555	-0,045
Agua DI + 1000 ppm DDACB	3	8,3	12,5870	12,5873	+0,002
	C		12,5824	12,5824	± 0,000
Agua DI + 100 ppm DDACB	4	9,1	12,7384	12,7385	+0,001
	D		12,6235	12,6185	-0,040
Agua DI + 1000 ppm DDACB	5	8,9	12,7594	12,7596	+0,002
	E		12,6350	12,6351	+0,001
Agua de grifo	6	7,1	12,6807	12,6735	-0,057
	F		12,5739	12,5667	-0,057
Agua de grifo + 100 ppm DDACB	7	7,2	12,7034	12,6969	-0,051
	G		12,5835	12,5770	-0,052

(continuación)

Muestra	Probeta	pH	Peso [g] (antes)	Peso [g] (después)	Cambio en % en peso
Agua de grifo + 1000 ppm DDACB	8	7,5	12,6561	12,6564	+0,002
	H		12,5933	12,5935	+0,002
Agua de grifo + 100 ppm DDACB	9	7,3	12,6553	12,6476	-0,061
	I		12,6930	12,6868	-0,049
Agua de grifo + 1000 ppm DDACB	10	7,4	12,6675	12,6674	-0,001
	J		12,5273	12,5284	+0,009

- 5 Como se muestra en la Tabla 1, las soluciones que contienen 1000 ppm de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamonio no se degradan después de 1 semana, como se evidencia esencialmente sin pérdida de peso en la probeta de metal. No se observó formación de sedimento para estas muestras. Las otras soluciones de prueba llegaron a ser marrones y mostraron sedimento en la parte inferior de la jarra de vidrio. La corrosión se observó en la probeta de acero laminada en frío expuesta a agua desionizada después de una hora, mientras no se observó
- 10 corrosión en la probeta expuesta a agua desionizada que contiene 1000 ppm de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamonio después de una semana.

Ejemplo de Referencia 2

- 15 Agua desionizada (58,2% p/p), tensioactivo (óxido de octildimetilamina (40% activo), FMB-A08®, Lonza, Inc., Allendale, NJ) (8,0% p/p) y una solución acuosa al 50% de un compuesto cuaternario (cloruro de didecildimetilamonio (DDAC) o mezcla de carbonato/bicarbonato de didecildimetilamonio (DDACB)) (33,8% p/p), fueron mezcladas en conjunto.

- 20 Se usó una dilución 1:256 de la mezcla (660 ppm del compuesto de amonio cuaternario activo) en agua, para valorar las propiedades de inhibición de la corrosión de DDAC y DDACB. Las placas de acero laminadas en frío (dimensiones de las probetas de acero de 0,813x25,4x76,2 mm³ (0,032"x1"x3") (Productos Q-Panel Lab, Cleveland OH)) fueron sumergidas en cada una de las soluciones acuosas y controladas, a temperatura ambiente, por un periodo de nueve meses.

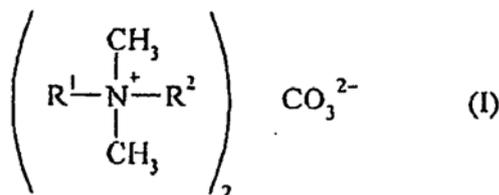
- 25 Después de permanecer a temperatura ambiente en las soluciones acuosas durante 90 minutos y 30 días, respectivamente, la placa en la solución de DDAC empezaba a corroerse, después de solamente 90 minutos, y se corroía gravemente después de 30 días. Por el contrario, la placa en DDACB no mostraba corrosión en absoluto, aún después de 30 días.

- 30 Después de permanecer a temperatura ambiente en las soluciones acuosas durante un total de 9 meses, la placa en la solución DDACB no mostraba corrosión, mientras la placa en la solución DDAC se corroía completamente. Para propósitos de comparación, una pieza de acero laminado en frío idéntica se empapó en agua desionizada (DI) que no contenía compuesto de amonio cuaternario. Aún después de solamente 5 horas en agua DI, la placa mostraba algunos signos de corrosión.

REIVINDICACIONES

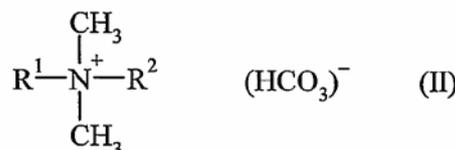
1. Un revestimiento anticorrosivo para un sustrato metálico que comprende

(a) al menos un carbonato de amonio cuaternario que tiene la fórmula



5 en la que R^1 es un grupo alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido con arilo y R^2 es un grupo alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido con arilo, o

un bicarbonato de amonio cuaternario que tiene la fórmula,



10 en la que R^1 es un grupo alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido con arilo y R^2 es un grupo alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido con arilo,

o una mezcla de los mismos; y

15 (b) un material de revestimiento seleccionado del grupo que consiste en resinas epoxídicas, resinas de uretano, resinas vinílicas, resinas de butiral, resinas de ácido ftálico, resinas de isocianato, resinas de butadieno, barnices, revestimientos de disolventes con bajo contenido de VOC basados en poliuretanos, y revestimientos a base de agua tales como emulsiones vinílicas de ácido graso de resina de trementina.

2. El revestimiento anticorrosivo según la reivindicación 1, en el que R^1 y R^2 son los mismos grupos alquilo C_{1-20} .

20 3. El revestimiento anticorrosivo según la reivindicación 1 o 2, en el que R^1 y R^2 son grupos alquilo C_{10} .

4. El revestimiento anticorrosivo según la reivindicación 3, en el que R^1 y R^2 son grupos alquilo $n\text{-C}_{10}$.

5. El revestimiento anticorrosivo según la reivindicación 3, en el que el carbonato de amonio cuaternario es carbonato de didecildimetilamonio y el bicarbonato de amonio cuaternario es bicarbonato de didecildimetilamonio.

6. El revestimiento anticorrosivo según la reivindicación 1, en el que R^1 es metilo.

25 7. El revestimiento anticorrosivo según la reivindicación 6, en el que R^1 y R^2 son metilo.

8. El revestimiento anticorrosivo según la reivindicación 1, en el que R^1 es bencilo o feniletilo.

9. El revestimiento anticorrosivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el carbonato o bicarbonato de amonio cuaternario o la mezcla de los mismos está dispersado en el material de revestimiento.

30 10. El revestimiento anticorrosivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además al menos un ingrediente adicional seleccionado de estabilizantes frente a la luz UV, agentes de curado, agentes endurecedores, pirorretardantes y mezclas de los mismos.

11. Un sustrato metálico que tiene el revestimiento anticorrosivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre al menos una superficie del mismo.