

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 184**

51 Int. Cl.:

**C23F 11/10** (2006.01)  
**C23F 11/14** (2006.01)  
**C07C 69/60** (2006.01)  
**C09K 5/10** (2006.01)  
**C09K 5/20** (2006.01)  
**C10L 1/18** (2006.01)  
**C10M 173/00** (2006.01)  
**C23F 11/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2009 E 09171995 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2312019**

54 Título: **Uso de aditivos de protección frente a la corrosión para la protección de aluminio y/o aleaciones de aluminio para procedimientos de acabado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.08.2013**

73 Titular/es:

**RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH (100.0%)**  
**Düsseldorfer Strasse 23-27**  
**68219 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**LEIMENSTOLL, SANDRA;**  
**BLAUL, ANKE;**  
**STIER, REINHARD;**  
**LANGE, ISABELL y**  
**LAREM, DAVID**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 421 184 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 aditivos de protección frente a la corrosión para la protección de aluminio y/o aleaciones de aluminio para procedimientos de acabado

5 La presente invención se refiere al uso de aditivos de protección frente a la corrosión para la protección de aluminio y aleaciones de aluminio para procedimientos de acabado, que contienen al menos un triazol y el producto de reacción de al menos un alquilenglicol, seleccionado del grupo trietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol, y al menos un anhídrido de ácido carboxílico, seleccionado del grupo anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido succínico y/o anhídrido del ácido glutárico. En el mercado se ofrecen los más distintos aditivos de protección frente a la corrosión para aluminio (inhibidores de la corrosión).  
10 Preferentemente a este respecto se trata de aquellos que contienen silicio, así por ejemplo silicato de tetraetilo y metasilicato de sodio. Sin embargo precisamente en los compuestos que contienen silicato resultan problemas en los tratamientos de superficie posteriores.

15 Como aditivos de protección frente a la corrosión que contienen fósforo se usan actualmente por ejemplo fosfatos de éter oleílico de polioxietileno y/o ácido 1-hidroxi-1,1-etanodifosfónico. Dado que el fósforo está sujeto a una fuerte fluctuación de precios, es deseable sustituir éste por alternativas igualmente eficaces, sin embargo más económicas.

20 Como aditivos de protección frente a la corrosión para aluminio son adecuados igualmente ácidos (di)-carboxílicos de cadena larga. Así se conoce por ejemplo por el documento EP-A 0439911 la acción inhibidora de la corrosión de ácidos carboxílicos en alcoholes líquidos. Estas mezclas pueden contener como componentes adicionales también por ejemplo triazoles, véanse los documentos EP-A 1598407 y WO 00/11102 o también silanos, véase el documento EP 0739966 A1.

Sin embargo de estas mezclas es desventajoso que pueden emulsionarse mal.

25 En el documento EP 816467 B1 se usan mezclas de metal alcalino, sales de amonio y amina de ácidos monocarboxílicos aromáticos que contienen grupos hidroxilo y ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales y ramificados con 5 a 12 átomos de C como inhibidores de la corrosión en concentración de agente anticongelante. Los ácidos monocarboxílicos alifáticos pueden contener a este respecto también como otros grupos funcionales átomos de oxígeno de éter o funciones carbonilo. Sin embargo, éstos son en su acción claramente peores que las alternativas mencionadas anteriormente también en relación a la capacidad de emulsión.

30 En Watanabe *et al.* en J. Oleo Sci, 56 (9), pág. 463-469 (2007) y en J. Oleo Sci, 57 (1), pág. 1-10 (2008) se informa entre otras cosas sobre un poli-THF derivatizado con anhídrido del ácido maleico con buenas propiedades de protección frente a la corrosión y estabilidad en agua dura, sin embargo estas mezclas tienen también un bajo grado de acción.

35 Por tanto era objetivo de la presente invención proporcionar aditivos de protección frente a la corrosión sin fósforo ni silicio para la protección de aluminio y/o aleaciones de aluminio para procedimientos de acabado que puedan fabricarse de manera sencilla y económica y sean al menos igualmente eficaces que los agentes que contienen fósforo y silicio que han de sustituirse. Además, el aditivo de protección frente a la corrosión debería ser estable en almacenamiento, poder emulsionarse bien y ser soluble en agua.

40 Este objetivo se consigue ahora mediante el uso de determinados aditivos de protección frente a la corrosión que se caracterizan porque contienen al menos un triazol y el producto de reacción de al menos un alquilenglicol, seleccionado del grupo trietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol, y al menos un anhídrido de ácido carboxílico, seleccionado del grupo anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido succínico y/o anhídrido del ácido glutárico.

45 Por tanto es objetivo de la presente invención el uso de aditivos de protección frente a la corrosión para procedimientos de acabado, que contienen al menos un triazol, preferentemente tolietriazol y/o benzotriazol, y el producto de reacción de al menos un alquilenglicol, seleccionado del grupo trietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol, y al menos un anhídrido de ácido carboxílico, seleccionado del grupo anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido succínico y/o anhídrido del ácido glutárico, para la protección de aluminio y/o aleaciones de aluminio para procedimientos de acabado.

A este respecto se trata de productos habituales en el comercio.

50 En una forma de realización especialmente preferente de la invención, los aditivos de protección frente a la corrosión contienen el producto de reacción de trietilenglicol y anhídrido del ácido maleico.

A este respecto se trata de productos habituales en el comercio.

Preferentemente, la proporción de cantidad de alquilenglicol con respecto a anhídrido de ácido carboxílico asciende a 0,7 : 2 a 1,3 : 2.

Preferentemente, la proporción de cantidad de triazol con respecto al producto de reacción de alquilenglicol y anhídrido de ácido carboxílico asciende a 1 : 10 a 1 : 2.

5 En el caso del producto de reacción en el sentido de la invención se trata del producto de reacción de al menos un alquilenglicol, seleccionado del grupo trietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol, y al menos un anhídrido de ácido carboxílico seleccionado del grupo anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido succínico y/o anhídrido del ácido glutárico, que puede prepararse de acuerdo con los procedimientos corrientes para el experto. Es posible así por ejemplo la preparación de acuerdo con el documento US-A 2698856. Allí se describe la preparación del derivado de trietilenglicol del ácido dimaleico a través de una síntesis en un solo recipiente.

10 Esencialmente se prefiere más, cuando se trata de la síntesis a gran escala, la reacción de alquilenglicol, seleccionado del grupo trietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol, y al menos un anhídrido de ácido carboxílico seleccionado del grupo anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido de ácido succínico y/o anhídrido del ácido glutárico, a temperaturas de al menos 60 °C. En una forma de realización preferente de la invención se dispone el anhídrido de ácido carboxílico, se funde y entonces se añade alquilenglicol y se mantiene el producto de reacción aún un rato a 80 °C para la finalización de la reacción. Sin embargo es igualmente posible también la sucesión de adición invertida o sin embargo también la dosificación simultánea.

20 El término procedimiento de acabado en el sentido de la invención comprende todos los procedimientos de acuerdo con la norma DIN 8580, tal como por ejemplo conformado, separación, unión y revestimiento. Además están comprendidos junto con los procedimientos del acabado industrial también otros campos de aplicación, tales como por ejemplo en la reparación o en el hogar. Además está incluido el uso en lubricantes con contenido en agua de acuerdo con la norma ISO 6743.

En la preparación de los aditivos de protección frente a la corrosión se prepara en primer lugar el producto de reacción de alquilenglicol y al menos un anhídrido de ácido carboxílico,

25 a) fundiéndose el anhídrido de ácido carboxílico y añadiéndose a continuación alquilenglicol a temperaturas de al menos 60 °C, o

b) haciendo reaccionar anhídrido de ácido carboxílico y alquilenglicol a temperaturas de al menos 60 °C

y añadiéndose a continuación triazol y eventualmente otros aditivos al producto de reacción.

30 Los aditivos de protección frente a la corrosión usados de acuerdo con la invención pueden contener también otros componentes, tales como por ejemplo otros agentes de protección frente a la corrosión sin fósforo ni silicio, tales como por ejemplo ésteres de ácido sulfónico, tales como por ejemplo Addition ® RC 4810. Como componentes pueden usarse además:

35 el grupo I a V de aceites de acuerdo con la definición del Instituto Americano del Petróleo (API), ácidos grasos, tales como por ejemplo ácido graso de resina líquida, ésteres de ácidos grasos, ácidos alquilbencenosulfónicos, alcanolaminas, tales como etanolamina, alquilaminas, tales como por ejemplo trietilamina, amidas de ácidos grasos, triglicéridos, ésteres de ácidos grasos sulfatados y/u olefinas sulfatadas, derivados de dimercaptotriazol, carbamatos, éteres de poliglicol, etoxilatos alcohólicos, ácidos etercarboxílicos, glicoles/glicoléteres, tales como por ejemplo butildiglicol, biozidas, desespumantes, emulsionantes, tensioactivos, alcoholes grasos.

40 Las aleaciones de aluminio comprenden aleaciones de fundición y aleaciones forjables así como bronce de aluminio, tales como se describen por ejemplo en las normas DIN EN 576, DIN 1706, DIN EN 573 y DIN 1982.

Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención, sin que éstos actúen de manera limitativa.

### Ejemplos

Siempre que no se indique lo contrario, todas las partes y datos de porcentaje se refieren al peso.

#### 45 a) Preparación del producto de reacción de anhídrido del ácido maleico con trietilenglicol (derivado MATEG)

En un matraz de 4 cuellos se dispusieron 98,1 g (0,1 mol) de anhídrido del ácido maleico y se fundieron (P.f. =56 °C). Al anhídrido del ácido maleico fundido se añadieron gota a gota 75,24 g (0,501 mol) de trietilenglicol. Para conseguir una reacción casi completa se ajustó en primer lugar durante 3 h una temperatura de 60 °C y a continuación durante 3 h una temperatura de 80 °C.

#### 50 b) Preparación de una fórmula con a)

Se formuló el 0,5 % del producto de reacción preparado anteriormente (derivado MATEG) en la siguiente mezcla en el orden expuesto en la siguiente tabla. Los datos de cantidad son en % en peso.

## ES 2 421 184 T3

Componentes	A (de acuerdo con la invención)	B (comparativo)	C (comparativo)	D (comparativo)
Nynas T 22	42,4	42,9	42,4	42,4
Edenor ECHO	10	10	10	10
Additin RC 4810	7	7	7	7
MEA	2	2	2	2
TEA	8	8	8	8
Rewocoros AC 101	6	6	6	6
TOFA	5	5	5	5
Additin RC 5800	0,1	0,1	0,1	0,1
Addition RC 2415	6	6	6	6
Additin RC 2317	3	3	3	3
derivado MATEG	0,5	0	0	0
TEOS	0	0	0,5	0
Cublen K 60	0	0	0	0,5
Emulsogen M	2,9	2,9	2,9	2,9
Lutensol XL 80	1,1	1,1	1,1	1,1
Emulsogen COL 100	2	2	2	2
BDG (butildiglicol)	1	1	1	1
H <sub>2</sub> O	3	3	3	3

A este respecto las abreviaturas tiene el siguiente significado:

Nynas T 22 = aceite mineral que puede obtenerse en la empresa Nynas Naphtenics AB

Edenor EHO = oleato de etilhexilo que puede obtenerse en la empresa Cognis GmbH

5 Additin® RC 4810 = éster de ácido sulfónico que puede obtenerse en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH

MEA = monoetanolamina que puede obtenerse en la empresa BASF AG

TEA = trietanolamina que puede obtenerse en la empresa BASF AG

10 Rewocoros AC 101 = disolución de una alquilolamida de ácido graso modificada que puede obtenerse en la empresa Goldschmidt

TOFA = destilado de resina líquida que puede obtenerse en la empresa Gustav Heess GmbH

Additin® RC 5800 = disolución de Na al 50 % de tolitriazol que puede obtenerse en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH

Additin® RC 2415 = éster de ácido graso sulfatado que puede obtenerse en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH

15 Additin® RC 2317 = éster de ácido graso sulfatado que puede obtenerse en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH

Emulsogen M = éter de poliglicol con 5 mol de OE (óxido de etileno) a base de alcohol oleílico/cetílico que puede obtenerse en la empresa Clariant

Lutensol XL 80 = alcohol Guerbet etoxilado C<sub>10</sub> con 8 mol de OE que puede obtenerse en BASF AG

20 Emulsogen COL 100 = ácido etercarboxílico con 10 mol de óxido de etileno (OE) que puede obtenerse en la empresa Clariant

BDG = butildiglicol que puede obtenerse en la empresa BASF AG

Cublen K 60 = ácido 1-hidroxi-1,1-etanodifosfónico que puede obtenerse en la empresa Zschimmer & Schwarz

TEOS = silicato de tetraetilo

**c) Pruebas de protección frente a la corrosión con chapas de aluminio en emulsiones**

Se emulsiona el 5 % de la fórmula preparada en b) con agitación en agua.

- 5 Para la evaluación de la acción de protección frente a la corrosión se colocan las siguientes chapas de aluminio 1 a 3
1. aleación 6016
  2. aleación 7075 y
  3. aleación 5754

- 10 en una emulsión preparada a partir de las fórmulas A a D y tras un almacenamiento de 3 días en esta emulsión a temperatura ambiente se evalúa visualmente en cuanto a su corrosión.

Los resultados están resumidos en la siguiente tabla.

Chapa de aluminio n.º/Emulsión de	Emulsión al 5 % de fórmula A (de acuerdo con la invención)	Emulsión al 5 % de fórmula B (comparativa)	Emulsión al 5 % de fórmula C (comparativa)	Emulsión al 5 % de fórmula D (comparativa)
1	ninguna decoloración	descolorido en negro	ninguna decoloración	decoloración ligera
2	ninguna decoloración	descolorido en negro	ninguna decoloración	decoloración ligera
3	ninguna decoloración	clara decoloración	ninguna decoloración	decoloración ligera
valor de pH de la emulsión	9,3	9,3	9,3	9,3

Los ejemplos A demuestran que las emulsiones preparadas a partir de los aditivos de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención presentan una clara acción de protección frente a la corrosión.

- 15 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden equipararse bien a las emulsiones que contienen silicio o fósforo usadas en el estado de la técnica, y además tienen la ventaja de que en procedimientos de tratamiento posteriores, tales como galvanizado y lacado, no aparece ningún efecto secundario negativo y los aditivos de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención para los procedimientos de acabado están fácilmente disponibles.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de aditivos de protección frente a la corrosión que contienen al menos un triazol y el producto de reacción de al menos un alquilenglicol, seleccionado del grupo de trietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol, y al menos un anhídrido de ácido carboxílico, seleccionado del grupo de anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido succínico y/o anhídrido del ácido glutárico, para la protección de aluminio y/o aleaciones de aluminio.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del alquilenglicol se trata de trietilenglicol y en el caso del anhídrido de ácido carboxílico se trata de anhídrido del ácido maleico.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el caso del triazol se trata de tolil- y/o benzotriazol.
4. Uso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la proporción de cantidad de alquilenglicol con respecto a anhídrido de ácido carboxílico es de 0,7: 2 a 1,3 : 2 y la proporción de cantidad de triazol con respecto al producto de reacción de alquilenglicol y anhídrido de ácido carboxílico, de 1 : 10 a 1 : 2.