

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 252**

51 Int. Cl.:

C23C 22/07	(2006.01)	C23F 11/08	(2006.01)
C23C 22/56	(2006.01)		
C23C 22/57	(2006.01)		
C23C 22/00	(2006.01)		
C23F 11/167	(2006.01)		
C09D 5/08	(2006.01)		
C09K 5/10	(2006.01)		
C04B 28/02	(2006.01)		
C04B 40/00	(2006.01)		
C23F 11/14	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2005 E 05813134 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016 EP 1817441**

54 Título: **Métodos para prevenir la corrosión**

30 Prioridad:

29.11.2004 US 631181 P

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

11.03.2016

73 Titular/es:

**PIGMENTAN LTD (100.0%)
12 ZVI STREET
52504 RAMAT GAN, IL**

72 Inventor/es:

**PIPKO, GREGORY y
MILLER, ZVI**

74 Agente/Representante:

CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 563 252 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

Métodos para prevenir la corrosión.

5 Campo de la invención

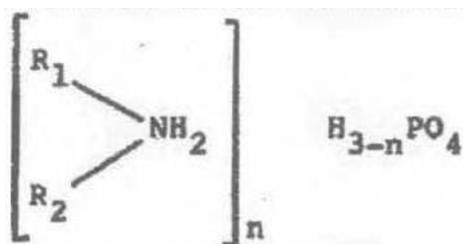
La invención proporciona un método para el pretratamiento de una superficie metálica con un inhibidor de la corrosión antes de pintar, un método para inhibir la corrosión en un sistema de refrigeración, en el que el sistema de refrigeración incluye una superficie metálica y un refrigerante.

Antecedentes de la invención

Cada año, aproximadamente el 5% de los productos de hierro por todo el mundo se reemplazan debido a la corrosión. Se usan diversos melados de revestimiento para reducir el daño de la corrosión, de los cuales la mayor parte se basan en aplicar pinturas. El elemento protector de la corrosión en las pinturas es generalmente un inhibidor de corrosión basado en cromatos. Estos inhibidores de corrosión normalmente incluyen sales de metales pesados, que impiden la corrosión de la superficie metálica. Actualmente, se usan ampliamente compuestos de cinc, tal como fosfato de cinc y cromato de cinc, como inhibidores de la corrosión. El cinc es un elemento de metal pesado y se considera tóxico en ciertas concentraciones.

Además, los efectos nocivos de la corrosión en sistemas de refrigeración provocan un fallo en el equipo y pérdida de eficiencia del sistema, que pueden ser incluso más costosos con el tiempo, los inhibidores de corrosión de agua de refrigeración convencionales, tales como cinc, cromato, molibdato y nitritos, son todos tóxicos para el medio ambiente y en la mayor parte de los casos perjudiciales para la salud humana. Debido a la creciente concienciación de los daños ambientales asociados a los productos de metales pesados, existe la necesidad industrial de métodos de revestimiento con inhibidor de corrosión eficaces basados en metales no pesados, agentes no tóxicos.

El documento de patente francesa N° 2564478 muestra aditivos de inhibidor de corrosión acuosos caracterizados por que contienen como sustancia activa en una cantidad del 0,1-99,9% un fosfato orgánico de fórmula general (I)



en la que R1 representa un hidrogeno o un grupo ciclohexilo, R2 representa un grupo ciclohexilo y n tiene un valor entre 0,5 y 3 y en relación con el fosfato orgánico no más del 10% de fosfato de cinc y los disolventes habituales para aditivos de este tipo, preferiblemente agua.

La patente de Estados Unidos N° 5080818 muestra una composición anticongelante que comprende un glicol y agua, que contiene (A) un compuesto de ácido fosfórico, (B) un compuesto de al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en manganeso y magnesio, (C) un agente resistente a la corrosión, y opcionalmente (D) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en (a) un ácido polibásico aromático o una sal del mismo, (b) un ácido dicarboxílico alifático o una sal del mismo, (c) un molibdato, (d) un tungstato, (e) un homopolímero obtenido a partir de un alquilenglicol monoalil éter o un monómero de tipo maleico, y (f) un copolímero del mismo con otro monómero y que tiene un valor de pH en el intervalo de 6,5 a 9.

El documento de patente japonesa N° 60240778 muestra un fluido anticongelante que contiene glicoles, agua, un fosfato de alcanolamina, mercaptobenmtiazol sodio, un molibdato o un tungstato, benzotriazol o metilbenzotriazol y bórax. Los ejemplos de alcanolaminas son trietanolamina, dietanolamina y triisopropanolamina. Los ejemplos de los molibdatos son sales sódicas y potásicas. El fluido anticongelante puede contener opcionalmente un inhibidor de la corrosión, un inhibidor de incrustaciones, un agente antiespumante, etc.

La patente de Estados Unidos N° 6331202 muestra una pintura que comprende una composición anticorrosión que comprende al menos un pigmento de oxiaminofosfato y al menos un oxinitrito, oximetalfosfato, oxiborato u oxisilicato.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1.

Descripción detallada de la invención

En una realización de la invención, la mezcla puede incluir; típicamente, el 0,2-5% de oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente, el 0,2-0,5% de oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente, el 0,5-1% de oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente, el 1-3% de oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente, el 3-5% de oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente, el 3% de oxiaminofosfato.

En otra realización de la invención, el oxiaminofosfato se obtiene añadiendo ácido fosfórico y/o fosfato inorgánico (4-20%) a agua (60-80%) que contiene una amina orgánica (2-10%) y después añadiendo óxido de metal y/o hidróxido de metal (6-25%). En otra realización, al agua se le añade el 4-10% de ácido fosfórico y/o fosfato inorgánico. En otra realización, al agua se le añade el 5-15% de ácido fosfórico y/o fosfato inorgánico. En otra realización, el agua contiene el 2-5% de amina orgánica. En otra realización, el agua contiene el 3-7% de amina orgánica. En otra realización, al agua se le añade el 6-10% de óxido de metal y/o hidróxido de metal. En otra realización, al agua se le añade el 10-15% de óxido de metal y/o hidróxido de metal. En otra realización, al agua se le añade el 15-25% de óxido de metal y/o hidróxido de metal.

En una realización de la invención, la amina orgánica puede ser, típicamente, una amina cuaternaria. En otra realización, la amina orgánica puede ser, típicamente, morfina, dicitclohexilamina, etanolamina, una amina alifática, una amina aromática, melamina, hexametilentetramina, pentametilentetramina o cualquier combinación de las mismas. En

otra realización, la etanolamina puede ser mono, di o tri etanolamina, o cualquier combinación de las mismas.

5 En una realización de la invención, el compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un óxido de metal y un hidróxido de metal puede formarse en solución añadiendo una base a una solución de sal metálica.

10 En una realización de la invención, la mezcla puede ser, típicamente, una solución, suspensión en emulsión o una sustancia en suspensión o granulada. En otra realización, la mezcla puede ser, típicamente, una mezcla acuosa.

15 En una realización de la invención, el inhibidor de corrosión forma una capa de óxido de metal y/o hidróxido de metal sobre la superficie metálica. En otra realización la capa puede estar entre 1-100 nm (nanómetro). En otra realización, el espesor de la capa puede estar entre 5-60 nm. En otra realización, el espesor de la capa puede estar entre 10-50 nm. En otra realización, el espesor de la capa puede estar entre 10-20 nm.

20 En una realización de la invención, la superficie metálica puede incluir, típicamente hierro, magnesio, aluminio, cobre, cinc, o cualquier combinación de los mismos. En otra realización, la superficie metálica puede incluir, típicamente, una aleación metálica.

25 En una realización de la invención, la mezcla puede incluir adicionalmente, típicamente, agente tensioactivo, agentes anticorrosión, bactericidas, colorantes, o una combinación de los mismos.

30 En una realización de la invención, el refrigerante es un refrigerante líquido. El refrigerante líquido es un refrigerante a base de agua. En otra realización, el refrigerante se usa para eliminar el calor del sistema. En otra realización, el agua puede ser, típicamente, agua desmineralizada, agua salinizada, agua dulce, agua tratada o cualquier combinación de las mismas. En otra realización, el refrigerante a base de agua puede incluir adicionalmente un material anticongelante. En otra realización, el anticongelante puede ser, típicamente etilenglicol, propilenglicol, o cualquier combinación de los mismos. En otra realización, la concentración de agua salinizada es del 0,1-5%. En otra realización, la concentración de agua salinizada es del 0,1-0,5%. En otra realización, la concentración de agua salinizada es del 0,1-1%. En otra realización, la concentración de agua salinizada es del 0,5-1%. En otra realización, la concentración de agua salinizada es del 1-3%. En otra realización, la concentración de agua salinizada es del 3-5%.

40 En una realización de la Invención, el refrigerante a base de agua incluye el 90-100% de agua. En otra realización, el refrigerante a base de agua incluye el 80-90%de agua. En otra realización, el refrigerante a base de agua incluye el 50-70% de agua.

45 En la invención, la amina orgánica y el ácido fosfórico y/o fosfato inorgánico reaccionan para formar un fosfato orgánico.

En la invención, el fosfato orgánico reacciona con el óxido de metal y/o el hidróxido de metal para formar oxiaminofosfato. El oxiaminofosfato es un oxiaminofosfato de un metal. El metal es magnesio.

50 En una realización de la invención, la mezcla puede incluir, típicamente, 5-500 ppm de oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente 5-25 ppm de

oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente, 25-50 ppm de oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente, 50-200 ppm de oxiaminofosfato. En otra realización, la mezcla puede incluir, típicamente, 100-300 ppm de oxiaminofosfato.

5

En otra realización de la invención, el oxiaminofosfato se obtiene añadiendo ácido fosfórico y/o fosfato inorgánico (4-20%) al agua (60-80%) que contiene una amina orgánica (2-10%) y después añadiendo óxido de metal y/o hidróxido de metal (6-25%). En otra realización, al agua se le añade el 4-10% de ácido fosfórico y/o fosfato inorgánico.

10

En otra realización, al agua se le añade el 5-15% de ácido fosfórico y/o fosfato inorgánico. En otra realización, el agua contiene el 2-5% de amina orgánica. En otra realización, el agua contiene el 3-7% de amina orgánica. En otra realización, al agua se le añade el 6-10% de óxido de metal y/o hidróxido de metal. En otra realización, al agua se le añade el 10-15% de óxido de metal y/o hidróxido de metal. En otra realización, al agua se le añade el 15-25% de óxido de metal y/o hidróxido de metal.

15

En una realización de la invención, la amina orgánica puede ser, típicamente, una amina cuaternaria. En otra realización, la amina orgánica puede ser, típicamente, morfolina, dicitclohexilamina, etanolamina, una amina alifática, una amina aromática, melamina, hexametilentetramina, pentametilentetramina, o cualquier combinación de las mismas. En otra realización, la etanolamina puede ser mono, di o tri etanolamina, o cualquier combinación de las mismas.

20

En una realización de la invención, el compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en un óxido de metal y un hidróxido de metal puede formarse en solución añadiendo una base a una solución de sal metálica.

25

En una realización de la invención, la mezcla puede ser, típicamente, una solución, suspensión en emulsión o una sustancia en suspensión o granulada. En otra realización, la mezcla puede ser típicamente, una mezcla acuosa.

30

En una realización de la invención, el inhibidor de corrosión forma una capa de óxido de metal y/o hidróxido de metal sobre la superficie metálica. En otra realización la capa puede estar entre 1-100 nm (nanómetro). En otra realización, el espesor de la capa puede estar entre 5-60 nm. En otra realización, el espesor de la capa puede estar entre 10-50 nm. En otra realización, el espesor de la capa puede estar entre 10-20 nm.

35

En una realización de la invención, la superficie metálica incluye, típicamente, hierro, magnesio, aluminio, cobre, cinc, o cualquier combinación de los mismos. En otra realización, la superficie metálica es una aleación metálica.

40

En una realización de la invención, la mezcla puede incluir adicionalmente, típicamente, un agente tensioactivo, agentes anticorrosión, bactericidas, colorantes, o una combinación de los mismos.

45

De acuerdo con realizaciones de la invención, la expresión "sistema de refrigeración" se refiere a un sistema que utiliza aire o agua para eliminar el calor del motor. En otra realización, el calor se transfiere usando un refrigerante. En otra realización, el refrigerante es un líquido.

50

En una realización de la invención, el sistema de refrigeración puede ser un sistema abierto.

5 De acuerdo con las realizaciones de la invención, la expresión "sistema de refrigeración abierto" se refiere a un sistema de refrigeración en el que el refrigerante se mueve a lo largo del sistema y después se expulsa. En otra realización, no hay circulación de agua en un sistema de refrigeración abierto.

10 En una realización de la invención, el sistema de refrigeración puede ser un sistema cerrado.

15 De acuerdo con las realizaciones de la invención, la expresión "sistema de refrigeración cerrado" se refiere a un sistema de refrigeración en el que se usa continuamente un circuito de líquido autónomo para la refrigeración del sistema. En otra realización de la invención, los sistemas de refrigeración cerrada pueden funcionar a presiones superiores a la presión atmosférica. En otra realización, el aumento de la presión da como resultado un aumento del punto de ebullición del refrigerante a una temperatura que es mayor de 1100°C (212°F).

20 En una realización de la invención, el sistema de refrigeración puede incluir, típicamente, una tubería, un tubo, un motor, una perilla, o cualquier combinación de los mismos. En otra realización, el sistema de refrigeración puede ser un radiador.

25 En otra realización, la amina orgánica es una amina cuaternaria. En otra realización, la amina orgánica es morfolina, dicitlohexilamina, etanolamina, una amina alifática, una amina aromática, melamina, hexametilentetramina, pentametilentetramina, o cualquier combinación de las mismas. En otra realización, la etanolamina es una mono, di o tri etanolamina, o cualquier combinación de las mismas.

30 En una realización de la invención, la mezcla puede ser, típicamente, un polvo, una solución, suspensión en emulsión o una sustancia en suspensión.

35 En una realización de la invención, el inhibidor de corrosión forma una capa de óxido de metal y/o hidróxido de metal sobre la superficie metálica.

En una realización de la invención, la mezcla puede incluir adicionalmente, típicamente, un agente tensioactivo, agentes anticorrosión, bactericidas, colorantes, o una combinación de los mismos.

40 Se apreciara que la presente invención no se limita a lo que se ha descrito anteriormente en el presente documento y que existen numerosas modificaciones, cada una de las cuales esta dentro del alcance de la presente invención. Más bien, el alcance de la invención se define por las reivindicaciones que se encuentran mas adelante.

45 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos, incluyendo los experimentos y los resultados conseguidos, se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no han de interpretarse como materia objeto reivindicada limitada.

50

Ejemplo 1 -

La formulación de tratamiento del metal se preparo suspendiendo lo siguiente:

5 dos partes de polvo que comprendía melamina al 20%, ácido fosfórico al 30% y magnesio al 50% (Mgo, Mg(OH)₂)

cinco partes de emulsión acrílica

10 95 partes de agua DI

Los paneles de aluminio 2024 T3 se limpiaron en una solución de NaOH, se lavaron con agua DI y se secaron. Los paneles se trataron como se indica a continuación:

15 Tres paneles - sin ningún tratamiento

Tres paneles - con la suspensión en emulsión

Tres paneles - con la formulación anterior

20

Después de un secado forzado, los paneles se pusieron en una cámara de niebla salina de acuerdo con ASTM 8-117.

25

Los resultados de corrosión después de 120 h en niebla salina - (área conocida como % de área superficial total)

Panel no tratado - más del 90%

Paneles tratados con emulsión - más del 80%

30

Paneles tratados con la formulación - corrosión mínima.

Ejemplo 2 -

35 La formulación de tratamiento de metal se preparo suspendiendo lo siguiente:

Dos partes de polvo que comprendía monoetanol amina al 16%, ácido fosfórico al 28% y magnesio al 56% (Mgo, Mg(OH)₂).

40 Cinco partes de emulsión acrílica

95% de agua DI

Los paneles A 12024 T3 se trataron como en el Ejemplo 1.

45

El resultado de corrosión después de 120 h en niebla salina del tratamiento de formulación fue mínimo.

Ejemplo 3 -

Igual que el Ejemplo 1 pero en lugar de solución de limpieza de NaOH, los paneles se limpiaron con un disolvente orgánico y se secaron.

5

Los resultados de corrosión fueron similares al Ejemplo 1.

Ejemplo 4 -

10 La fórmula de tratamiento de metal se preparo como en el Ejemplo 1.

Los paneles de acero laminado en frío se limpiaron mediante un disolvente organice y se secaron.

15 Los paneles se trataron como se indica a continuación:

Tres paneles - sin ningún tratamiento

Tres paneles - con la suspensión en emulsión

20

Tres paneles - con la formulación anterior

Después del secado, los paneles se pusieron en una cámara de niebla salina de acuerdo con ASTM B-117.

25

Resultados de la corrosión después de 120 h en niebla salina - (área conocida como % de área superficial total).

Paneles no tratados - 100% de área corroída.

30

Paneles tratados con emulsión - más del 80%.

Paneles tratados con la formulación - Menos de 30%.

35 **Ejemplo 5 -**

Como el Ejemplo 4, paneles de acero laminado en frío tratados con la fórmula de tratamiento de metal como en el Ejemplo N° 2 (monoetanol amina).

40 Los resultados de la corrosión después de 120 h en niebla salina de los paneles tratados con la fórmula fueron menos del 20% de área superficial.

Ejemplo 6 -

45 Tres paneles de acero se sumergieron en agua de refrigeración que contenía 200 ppm de Ca(+2) 80 ppm de Mg(+2) y 250 ppm de Cl(-1)

Se añadió el 0,3% en peso del polvo del Ejemplo 2 al agua de refrigeración.

50 Los paneles de acero seguían sin corrosión visible después de 2 meses sumergidos en el agua de refrigeración.

Ejemplo 7 -

5 Tres paneles de acero se sumergieron en agua de refrigeración que contenía 800 ppm de $\text{Ca}^{(+2)}$, 200 ppm de $\text{Mg}^{(+2)}$, 2400 ppm de $\text{Cl}^{(-1)}$ y 300 ppm de $\text{SO}_4^{(-2)}$ con el mismo tipo y nivel de adición de polvo que en el Ejemplo 6.

Los paneles seguían sin corrosión visible después de 1 mes sumergidos en esta agua de refrigeración.

REIVINDICACIONES

1. Un método de inhibición de la corrosión de superficies metálicas en un sistema de refrigeración usando un refrigerante a base de agua, comprendiendo el método:
- 5 preparar un oxiaminofosfato:
- mezclando agua, una amina orgánica, y ácido fosfórico y/o fosfato inorgánico para formar un fosfato orgánico; y
- 10 haciendo reaccionar el fosfato orgánico formado con óxido de magnesio y/o un hidróxido de magnesio para formar el oxiaminofosfato, y poniendo en contacto una mezcla que comprende el oxiaminofosfato con el refrigerante a base de agua, forman una capa protectora frente a la corrosión sobre las superficies metálicas, que consiste en óxido de metal y/o hidróxido de metal.
- 15
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el espesor de dicha capa de óxido de metal y/o hidróxido de metal es entre 1 y 100 nm.
- 20
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla es una solución, suspensión en emulsión o una sustancia en suspensión o granulada.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la amina orgánica es al menos una de:
- 25 morfolina, etanolamina, una amina alifática, una amina aromática, melamina, hexametilentetramina y pentametilentetramina.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla es una mezcla acuosa.
- 30