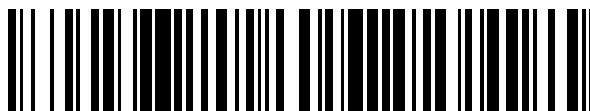


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 255**

51 Int. Cl.:

C23F 11/10 (2006.01)
C10M 159/12 (2006.01)
C10G 75/02 (2006.01)
C10M 173/00 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C23G 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013** **PCT/EP2013/055074**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013** **WO13139650**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013** **E 13709100 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 2828419**

54 Título: **Preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión así como concentrado de emulsión que contiene aceite y mezclable en agua para el tratamiento de superficies de metal**

30 Prioridad:

23.03.2012 DE 102012204683

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

TEMME, ANDREAS

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 663 255 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

Preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión así como concentrado de emulsión que contiene aceite y mezclable en agua para el tratamiento de superficies de metal

El sistema de protección contra la corrosión comprende ácidos carboxílicos y/o fosfónicos así como al menos una amina con al menos una unidad oxibis(alquilamina). Los sistemas de protección contra la corrosión de este tipo protegen superficies de metal de manera eficaz ante la corrosión y presentan una alta solubilidad, que es indispensable para la formulación de concentrados acuosos para líquidos de tratamiento de metal y de mecanizado de metal. La presente invención se refiere a una preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión que contiene el sistema de protección contra la corrosión y un sistema emulsionante así como un concentrado de emulsión que contiene aceite y que puede mezclarse en agua, que suministra emulsiones de protección contra la corrosión, de limpieza y de lubricantes de refrigeración listas para la aplicación mediante dilución con agua.

La protección de metales sensibles a la corrosión tales como por ejemplo hierro, aluminio, zinc, cobre o sus aleaciones ante la corrosión es un objetivo técnico amplio. Se plantea en particular cuando las partes de metal, debido a su estado de mecanizado o debido a su campo de uso, no están cubiertas, o aún no, con un recubrimiento que protege contra la corrosión permanentemente tal como, por ejemplo, un barniz. Ejemplos de ello son partes de metal durante pasos de mecanizado técnicos tales como por ejemplo conformación con arranque de virutas o sin virutas o limpieza así como piezas de metal acabadas como, por ejemplo, intercambiadores de calor o tuberías, que entran en contacto durante su función con medios acuosos corrosivos. Para impedir o contrarrestar una corrosión durante o entre las etapas de mecanizado individuales o durante el uso de acuerdo con lo establecido se ponen en contacto las superficies de metal con inhibidores de corrosión, que causan una protección temporal contra la corrosión. A este respecto, es deseable a menudo por razones de protección medioambiental que los inhibidores de corrosión puedan ponerse en contacto con las superficies de metal en fase acuosa. Además, la mayoría de líquidos de tratamiento del metal o mecanizado del metal se refieren a preparaciones acuosas, de modo que la solubilidad de un inhibidor de corrosión es indispensable para la formulación de estas preparaciones. Por tanto, una propiedad deseable de inhibidores de corrosión es ser soluble en agua.

Como inhibidores de corrosión solubles en agua se conocen una pluralidad de compuestos inorgánicos y orgánicos. Los inhibidores de corrosión inorgánicos pueden estar basados, por ejemplo, en cromatos, nitratos o fosfatos, que no obstante son más o menos desventajosos por razones toxicológicas y ecológicas. Los inhibidores de corrosión orgánicos se basan a menudo en carboxilatos, aminas, amidas o en compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno. No obstante, en la práctica, los ácidos carboxílicos como tales no resultan ser suficientemente eficaces a largo plazo cuando, mediante una introducción de ácido en los baños inhibidores o mediante procesos microbiológicos, el valor de pH se reduce hasta tal punto que los ácidos carboxílicos están presentes en la forma de ácido menos eficaz, en lugar de en la forma salina. Los ácidos carboxílicos que inhiben la corrosión se usan, por tanto, a menudo en forma de sus sales o como sistema de protección contra la corrosión compuesto por el ácido carboxílico y una base. En el estado de la técnica se conocen en particular sistemas de protección contra la corrosión compuestos por ácidos carboxílicos y alcanolaminas, que presentan un efecto inhibidor elevado en comparación con sistemas de ácido carboxílico y alcalinos a base de sosa cáustica o amoníaco.

El documento DE 102007004325 describe un sistema emulsionante para la producción de emulsiones de lubricantes de refrigeración, que son adecuadas para usarse en el mecanizado de metales ligeros o metales aleados con aluminio. El sistema emulsionante comprende a este respecto un sistema de protección contra la corrosión compuesto por inhibidores de metal ligero como ácidos carboxílicos y ácidos fosfónicos, que contiene, además de evitar el denominado ennegrecimiento del pozo, compuestos de amina orgánicas terciarias quelatantes con grupos de ácido fosfónico. Además, el sistema de protección contra la corrosión contiene alcanolaminas, con preferencia mono- y trialcanolaminas, como bases para la facilitación de sales de ácido carboxílico y fosfónico que inhiben de manera especialmente eficaz.

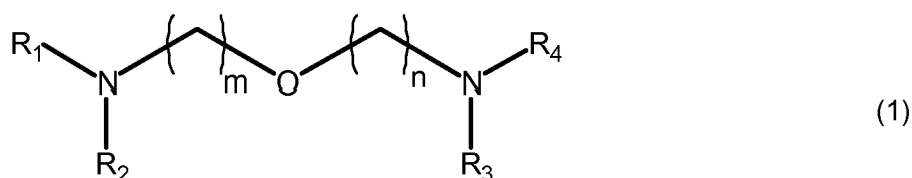
El documento DE 4444878 desvela un sistema inhibidor soluble en agua basándose en ácidos monocarboxílicos y compuestos hidroxí aromáticos con un valor de pK_s para el grupo hidroxí en el intervalo de 7,0 a 11, estando ambos componentes en una determinada relación de peso el uno con respecto al otro. El documento JP2005015617 desvela una preparación acuosa, que protege contra la corrosión, para el mecanizado de metal, que contiene un ácido carboxílico alifático en combinación con una amina, con preferencia éter de bis(2-dimetilaminoetilo) o N,N, N', N'-tetrametil-2,2'-oxibis(etilamina). El documento DE 19747895 desvela un sistema de protección contra la corrosión para el intervalo de pH neutral basándose en una combinación de uno o varios ácidos carbónicos y uno o varios compuestos de nitrógeno seleccionados de aminas orgánicas o heterociclos que contienen nitrógeno, teniendo los compuestos de nitrógeno un valor de pK_s para al menos un paso de protólisis en el intervalo de 6 a 9, estando ambos componentes en una determinada relación de peso el uno con respecto al otro. Los compuestos de nitrógeno preferentes pueden estar seleccionados, por ejemplo, de alquilendiaminas, alquilentriaminas y alquilentetraaminas lineales o cíclicas.

El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión adecuada para la producción de líquidos de tratamiento de metal y de mecanizado de metal acuosos, en particular de limpiadores y lubricantes, que proteja de manera más efectiva ante la corrosión metales, en particular hierro y aleaciones de hierro, en comparación con el estado de la técnica al contactar con el líquido de tratamiento y de mecanizado.

Este objetivo se soluciona mediante una preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión de acuerdo con la presente reivindicación 1. La preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión de acuerdo con la invención causa una protección excelente ante la corrosión de hierro y aleaciones de hierro así como aluminio y aleaciones de aluminio al contactar con líquidos acuosos, en particular líquidos para el tratamiento de metal o mecanizado de metal. Además, el sistema de protección contra la corrosión (I) se caracteriza por su buena solubilidad, que permite distribuir el sistema de protección contra la corrosión en forma de preparaciones acuosas altamente concentradas.

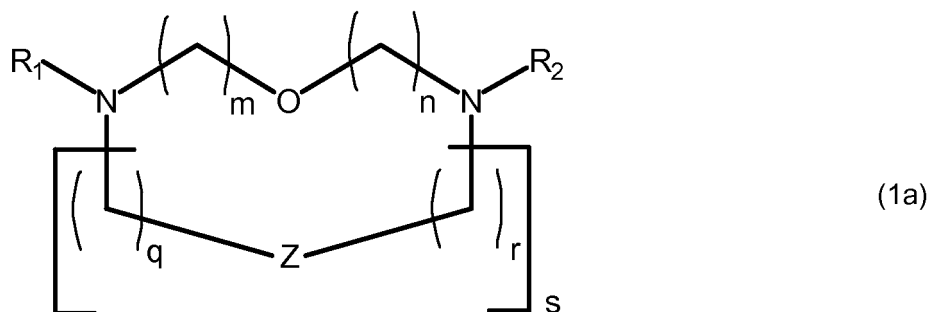
Cada preparación, por ejemplo un líquido de tratamiento de metal o de mecanizado de metal listo para la aplicación o su concentrado, que contiene ambos componentes a) y b), comprende con ello el sistema de protección contra la corrosión (I). Habitualmente se formula una solución del sistema de protección contra la corrosión y se añade a un líquido de tratamiento de metal o de mecanizado de metal para transmitir las propiedades de protección contra la corrosión deseadas. Son de acuerdo con la invención, por tanto, para una buena compatibilidad con líquidos de tratamiento de metal y de mecanizado de metal acuosos sistemas de protección contra la corrosión que almacenan los componentes a) y b) en fase acuosa.

En un sistema de protección contra la corrosión (I) preferente está contenido como componente b) al menos una amina de la siguiente fórmula estructural (1):



estando seleccionados los restos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 independientemente entre sí de restos alquilo ramificados o no ramificados con no más de 8 átomos de carbono y $-((\text{CH}_2)_p\text{-X})_q\text{-R}_5$, siendo p un número natural entero en el intervalo de 1 a 3, q un número natural entero en el intervalo de 1 a 6, X o bien un átomo de oxígeno o bien un átomo de nitrógeno y estando el resto R_5 seleccionado de hidrógeno, metilo, etilo o propilo; con m y n como números naturales enteros en el intervalo de 1 a 3.

Como alternativa, los restos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 de la fórmula estructural (1) pueden estar seleccionados de aquellos restos que puentean los dos átomos de nitrógeno de la unidad de oxibis(alquilamina), de modo que el resto R_1 y/o el resto R_2 son en cada caso de estructura idéntica con el resto R_3 o R_4 , estando seleccionados restos puenteados R_1 o R_2 o bien R_3 o R_4 de alquilenos, polioxialquilenos o poliaminoalquilenos con no más de 6 átomos de carbono. Una amina preferente puentada de este tipo en un sistema de protección contra la corrosión (I) tiene la siguiente fórmula estructural general (1a):



estando seleccionados los restos R_1 y R_2 independientemente entre sí de restos alquilo ramificados o no ramificados con no más de 8 átomos de carbono y $-((\text{CH}_2)_p\text{-X})_q\text{-R}_5$, siendo p un número natural entero en el intervalo de 1 a 3, q un número natural entero en el intervalo de 1 a 6, X o bien un átomo de oxígeno o bien un átomo de nitrógeno y estando el resto R_5 seleccionado de hidrógeno, metilo, etilo o propilo; con m y n como números naturales enteros en el intervalo de 1 a 3; y siendo q , r y s números enteros naturales en el intervalo de 1 a 3 y siendo Z o bien un átomo de carbono, de oxígeno o bien de hidrógeno.

Son especialmente preferentes aminas de la fórmula estructural (1a) para las que los restos R_1 y R_2 independientemente entre sí están seleccionados de restos alquilo ramificados o no ramificados con no más de 8 átomos de carbono, con preferencia no más de 4 átomos de carbono, para los que m, n, q y r son igual a 2, y s no es mayor que 3, siendo Z un átomo de oxígeno o de nitrógeno. Son aminas puenteadas en particular preferentes N,N'-dimetil-1,7-dioxa-4,10-diazaciclododecano, N,N'-dietil-1,7-dioxa-4,10-diazaciclododecano, N,N'-dimetil-1,4,10-trioxa-7,13-diazaciclopentadecano y N,N'-dietil-1,4,10-trioxa-7,13-diazaciclopentadecano.

De manera especialmente preferente, los restos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 de la fórmula estructural (1) independientemente entre sí están seleccionados de restos alquilo ramificados o no ramificados con no más de 8 átomos de carbono, de manera especialmente preferente no más de 4 átomos de carbono, siendo los números naturales enteros m y n igual a 2. Son en particular preferentes N,N,N',N'-tetrametil-2,2'-oxibis(etilamina) y N,N,N',N'-tetraetil-2,2'-oxibis(etilamina).

Un sistema de protección contra la corrosión (I) preferente contiene hasta al menos el 50 % en peso, de manera especialmente preferente hasta al menos el 80 % en peso, solo aquellas aminas orgánicas de acuerdo con el componente b) que están seleccionadas de aminas de la fórmula estructural general (1) de acuerdo con el componente b), de manera especialmente preferente de aquellas aminas de la fórmula estructural general (1) de acuerdo con el componente b) para las que los restos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 independientemente entre sí están seleccionados de restos alquilo ramificados o no ramificados con no más de 4 átomos de carbono, siendo los números naturales enteros m y n igual a 2, y estando seleccionados de manera en particular preferente de N,N,N',N'-tetrametil-2,2'-oxibis(etilamina) y/o N,N,N',N'-tetraetil-2,2'-oxibis(etilamina).

Los ácidos carbónicos alifáticos de acuerdo con el componente a) del sistema de protección contra la corrosión (I) con al menos 6, no obstante no más de 14 átomos de carbono pueden representar ácidos carboxílicos alifáticos mono- o polibásicos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, con preferencia están seleccionados no obstante de ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 6, no obstante no más de 12 átomos de carbono, en particular de ácido caprílico, ácido etilhexanoico, ácido isononanoico y/o ácido isodecanoico.

Como ácidos carbónicos de acuerdo con el componente a) con heteroátomos de oxígeno insertados en la cadena de carbono se seleccionan con preferencia ácidos etercarboxílicos de la fórmula general $R-(O-C_2H_4)_n-OCH_2COOH$, representando R un resto alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con de 6 a 16 átomos de carbono, representando n un número en el intervalo de 1 a 5 y teniendo que ajustarse R y n de tal modo que la suma de los átomos de carbono y oxígeno abandonando el grupo carboxílico no sea mayor que 25. A este respecto, los ácidos etercarboxílicos pueden ser mezclas técnicas de moléculas con diferentes restos R y diferentes valores para n. Un ejemplo de ello es el ácido etercarboxílico de laurilo técnico, en el que R representa una mezcla de grupos alquilo lineales, saturados con 12 y 14 átomos de carbono y siendo n aproximadamente 2,5.

Los ácidos fosfónicos alifáticos en el sistema de protección contra la corrosión (I) obtenidos de acuerdo con el componente a) con al menos 4, no obstante no más de 18 átomos de carbono, pueden representar ácidos fosfónicos alifáticos mono- o polibásicos, saturados o insaturados, lineales o ramificados, con preferencia están seleccionados no obstante de ácidos monofosfónicos saturados de cadena lineal o ramificados. Las mezclas de diferentes ácidos pueden ser especialmente ventajosas, siendo adecuados los ácidos monofosfónicos de alquilo especialmente en su forma de cadena lineal. Son además preferentes ácidos monofosfónicos de alquilo con de 6 a 12 átomos de carbono.

El uso de ácidos carboxílicos como componente a) siempre debe preferirse por razones ecológicas cuando el uso de ácidos fosfónicos no mejora significativamente la protección temporal contra la corrosión durante el tratamiento de metal o mecanizado de metal.

En una forma de realización preferente del sistema de protección contra la corrosión (I), el componente a) está seleccionado, por tanto, de ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 6, no obstante no más de 12 átomos de carbono, en particular de ácido caprílico, ácido etilhexanoico, ácido isononanoico y/o ácido isodecanoico, y/o ácidos carboxílicos con heteroátomos de oxígeno insertados en la cadena de carbono, que presentan entre 6 y 26 átomos en la cadena de heteroátomos de carbono, en particular ácidos etercarboxílicos de la fórmula general $R-(O-C_2H_4)_n-OCH_2COOH$, representando R un resto alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado con de 6 a 16 átomos de C, representando n un número en el intervalo de 1 a 5 y teniendo que ajustarse R y n de tal modo que la suma de los átomos de C y O abandonando el grupo carboxílico no sea mayor que 25.

En un sistema de protección contra la corrosión (I) especialmente preferente, el componente a) está seleccionado de ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 6, no obstante no más de 12 átomos de carbono, en particular de ácido caprílico, ácido etilhexanoico, ácido isononanoico y/o ácido isodecanoico.

A este respecto, es especialmente preferente una forma de realización del sistema de protección contra la corrosión, en el que la proporción referida al peso de ácidos carboxílicos de acuerdo con el componente a) seleccionada de ácidos monocarboxílicos alifáticos con al menos 6, no obstante no más de 12 átomos de carbono, en particular la proporción referida al peso de ácido caprílico, ácido etilhexanoico, ácido isononanoico y/o ácido isodecanoico, en la proporción total de ácidos carboxílicos y ácidos fosfónicos en el sistema de protección contra la corrosión, por tanto

también los ácidos carboxílicos y ácidos fosfónicos, que no son compuestos de acuerdo con el componente a), asciende a al menos el 50 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 80 % en peso.

5 El experto en la materia sabe que los componentes a) y b) del sistema de protección contra la corrosión (I) pueden reaccionar entre sí en reacciones ácido-base y en solución acuosa también en el equilibrio protolítico con su respectiva forma desprotonada o protonada.

10 En este contexto se ha demostrado que tanto la solubilidad como el efecto de protección contra la corrosión se influyen positivamente mediante la presencia de sales de amonio, que se derivan de la reacción de neutralización de los componentes a) y b). Por tanto, es de acuerdo con la invención que la relación molar de la cantidad total de grupos de ácido carboxílico y/o de ácido fosfónico de los componentes a) con respecto a unidades de oxibis(alquilamina) de la al menos una amina del componente b) no sea menor que 1 : 3 para garantizar que una cantidad mínima de la amina de acuerdo con el componente b) esté presente en el sistema de protección contra la corrosión como sal de amonio. De manera especialmente preferente, esta relación molar no es menor que 2 : 3. Por 15 el contrario, la cantidad total de grupos de ácido carboxílico y/o de ácido fosfónico de los componentes a) no debería superar ningún valor relativo a la proporción de aminas de acuerdo con el componente b), para los que la eficacia de la protección contra la corrosión disminuye significativamente. Para ello es de acuerdo con la invención que la relación molar de la cantidad total de grupos de ácido carboxílico y/o de ácido fosfónico de los componentes a) con respecto a unidades de oxibis(alquilamina) de la al menos una amina del componente b) no sea mayor que 5 : 1, de 20 manera especialmente preferente no mayor que 3 : 1, de manera en particular preferente no mayor que 2 : 1.

25 En cierta medida, el sistema de protección contra la corrosión (I) es adecuado para usarse en emulsiones acuosas, especialmente en emulsiones de limpieza, protección contra la corrosión y de lubricantes de refrigeración para evitar la corrosión del metal. Una ventaja del uso de un sistema de protección contra la corrosión basándose en los componentes a) y b) consiste en que para una protección contra la corrosión suficiente tiene que estar contenida una cantidad comparativamente pequeña de estos dos componentes activos en el sistema acuoso para el mecanizado de metal y tratamiento de metal.

30 La presente invención comprende, por tanto, una preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión, que además de agua y el sistema de protección contra la corrosión que contiene los componentes a) y b), denominado sistema de protección contra la corrosión (I), siendo la relación molar de la cantidad total de grupos de ácido carboxílico y/o de ácido fosfónico de los componentes a) con respecto a unidades de oxibis(alquilamina) de la al menos una amina del componente b) no mayor que 5 : 1, no obstante no menor que 1 : 3, contiene un sistema emulsionante (II) compuesto por 35

c) etoxilatos/propoxilatos de alcoholes grasos con de 8 a 18 átomos de carbono en el alcohol con de 2 a 6 unidades de óxido de etileno y de 4 a 8 unidades de óxido de propileno y

d) alcoholes grasos y/o propoxilatos de alcohol graso con de 12 a 24 átomos de C en el alcohol y de 0 a 3 unidades de óxido de propilo y/o el residuo de destilación de estos alcoholes grasos.

40 En un aspecto adicional, el sistema emulsionante (II) de la preparación de acuerdo con la invención, acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión para mejorar la capacidad de filtro de emulsiones producidas a partir de estas preparaciones contiene adicionalmente aminas grasas alcoxiladas como componente e). Para ello se usan preferentemente aminas grasas alcoxiladas compuestas por una o varias aminas alifáticas alcoxiladas, 45 saturadas y/o insaturadas con una longitud de cadena alifática de al menos 8, con preferencia al menos 10 y de manera especialmente preferente al menos 12, no obstante no más de 20, con preferencia no más de 18 y de manera especialmente preferente no más de 16 átomos de carbono. Las aminas grasas usadas deberían estar etoxiladas con al menos 8, con preferencia con al menos 10, aunque no con más de 16, con preferencia no más de 14 y de manera especialmente preferente con 12 unidades de óxido de etileno. En particular es adecuado para 50 aumentar la capacidad de filtro de emulsiones listas para la aplicación producidas a partir de estas composiciones la cocoamina 12 veces etoxilada.

55 La proporción de los componentes a) a e) de la preparación de acuerdo con la invención se sitúa para una solución limpiadora que protege contra la corrosión, lista para la aplicación, con preferencia en el intervalo del 0,5 al 10 % en peso, situándose la proporción total de los componentes a) y b) del sistema de protección contra la corrosión (I) con preferencia en al menos el 0,1 % en peso.

60 La preparación de acuerdo con la invención puede representar, no obstante, también un concentrado para la producción de soluciones limpiadoras que protegen contra la corrosión, en el que la proporción de los componentes a) a e) se sitúa con preferencia en el intervalo del 40 al 95 % en peso, situándose la proporción total de los componentes a) y b) del sistema de protección contra la corrosión (I) en la preparación de acuerdo con la invención con preferencia en al menos el 10 % en peso.

65 A la preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión puede añadirse como concentrado con una proporción de agua de no más del 60 % en peso adicionalmente un componente oleoso (III), de modo que está presente de manera realizada en conjunto un concentrado de emulsión que contiene aceite y

mezclable en agua para el mecanizado de metal, en particular un concentrado para una emulsión de lubricante de refrigeración o de protección contra la corrosión.

La presente invención se refiere, por tanto, también a un concentrado de emulsión de acuerdo con la invención que contiene aceite y mezclable en agua que contiene

i) del 2 al 20 % en peso de un sistema de protección contra la corrosión (I) compuesto por

a) al menos un ácido carboxílico alifático con al menos 6, no obstante no más de 14 átomos de carbono y/o al menos un ácido carboxílico con heteroátomos de oxígeno insertados en la cadena de carbono, que presenta entre 6 y 26 átomos en la cadena de heteroátomos de carbono, y/o al menos un ácido fosfónico alifático con al menos 4, no obstante no más de 18 átomos de carbono,

b) al menos una amina, que presenta al menos una unidad de oxis(alquilamina) con grupos amino terciarios, componiéndose las cadenas de alquilo de esta unidad en cada caso de no más de 4 átomos de carbono,

pudiendo variar la relación de peso de los componentes a) y b) de 1 : 0,2 a 0,3 : 1,

ii) del 2 al 50 % en peso de un sistema emulsionante (II) compuesto por

c) etoxilatos/propoxilatos de alcoholes grasos con de 8 a 18 átomos de carbono en el alcohol con de 2 a 6 unidades de óxido de etileno y de 4 a 8 unidades de óxido de propileno y

d) alcoholes grasos y/o propoxilatos de alcohol graso con de 12 a 24 átomos de C en el alcohol y de 0 a 3 unidades de óxido de propilo y/o el residuo de destilación de estos alcoholes grasos,

pudiendo variar la relación de peso de los componentes c) y d) de 1 : 0,3 a 0,3 : 1, y

iii) del 5 al 50 % en peso de un componente oleoso (III),

y dado el caso otras sustancias auxiliares y activas (IV), dando la suma de los constituyentes I) a IV) del 60 al 95 % en peso y representando la proporción de peso restante agua.

Por lo que respecta al sistema de protección contra la corrosión (I) y al sistema emulsionante (II) de los concentrados de emulsión de acuerdo con la invención, oleosos, mezclables en agua, las formas de realización preferentes son idénticas a las que se describieron para el sistema de protección contra la corrosión y la preparación de acuerdo con la invención, acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión.

En este sentido, el sistema emulsionante (II) del concentrado de emulsión de acuerdo con la invención que contiene aceite, mezclable en agua, como se describió anteriormente para la preparación acuosa con actividad superficial y que protege contra la corrosión, puede contener aminas grasas alcoxiladas como componente e), con preferencia con una proporción de peso en el concentrado de al menos el 1 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 2 % en peso, no obstante con preferencia no más del 10 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 8 % en peso.

El componente oleoso (III) del concentrado de emulsión de acuerdo con la invención que contiene aceite, mezclable en agua, está seleccionado con preferencia de aceites minerales parafinicos o nafténicos, éteres de dialquilo con de 12 a 20 átomos de carbono y/o aceites de éster.

Como otras sustancias auxiliares y activas facultativas pueden mencionarse: aditivos lubricantes en general y en particular los denominados aditivos de "presión extrema" (denominados aditivos de presión extrema) y biocidas, respectivamente uno en una cantidad con preferencia del 0,1 al 2 % en peso en el concentrado; sistemas de amortiguación, en particular a base de ácido bórico, en una cantidad referida a la respectiva forma ácida de con preferencia del 2 al 10 % en peso en el concentrado; medios de neutralización a base de alanolaminas, agentes promotores de solubilidad tales como por ejemplo glicoles, glicerina o cumolsulfonato de Na respectivamente en una cantidad con preferencia del 1 al 6 % en peso en el concentrado.

Además, la invención se refiere a la emulsión aceite en agua lista para la aplicación, que puede obtenerse de tal modo que se mezcla aproximadamente de 0,5 a aproximadamente 10 partes en peso del concentrado descrito anteriormente que contiene aceite, mezclable en agua con aproximadamente de 99,5 a aproximadamente 90 partes en peso de agua. Debido a las propiedades autoemulsionantes del concentrado de emulsión, la emulsión lista para la aplicación se forma cuando se mezcla con agua espontáneamente o después de un ligero movimiento mecánico, tal como por ejemplo agitación. Esta emulsión puede usarse, por ejemplo, como emulsión de limpieza, de protección contra la corrosión o de lubricante de refrigeración.

El concentrado de emulsión de acuerdo con la invención que contiene aceite, mezclable en agua, así como las emulsiones de aceite en agua listas para la aplicación, que pueden producirse mediante dilución con agua, son adecuadas en particular para el tratamiento y mecanizado de hierro y aleaciones de hierro así como de aluminio y aleaciones de aluminio.

A continuación se representa a modo de ejemplo el modo de efecto del sistema de protección contra la corrosión (I) y se compara con sistemas conocidos en el estado de la técnica. Se lleva a cabo para ello un ensayo de corrosión según la norma DIN 51360-2 en el que se humedecen virutas de fundición gris (tipo GG25) sobre un filtro redondo con soluciones acuosas diluidas, recién producidas, que contienen distintos sistemas de protección contra la corrosión a base de una amina y ácido isononanoico.

En la tabla 1 están realizadas las composiciones de sistemas de protección contra la corrosión (soluciones madre) acuosas concentradas basándose en una amina y ácido isononanoico.

Tab.1

Soluciones madre de los sistemas de protección contra la corrosión con una proporción de componente activo en cada caso del 20 % en peso en agua con una dureza de 20°dH (3,04 mmol de CaCl_2 ; 0,54 mmol MgSO_4)

	componente de amina	% en peso	ácido carboxílico	% en peso
B1	N,N,N',N'-tetrametil-2,2'-oxibis (etilamina)	10,07	ácido isononanoico	9,93
V1	monoetanolamina	5,57	ácido isononanoico	14,43
V2	triectanolamina	9,71	ácido isononanoico	10,29
V3	N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexametilendiamina	10,43	ácido isononanoico	9,57

Las soluciones madre de la tabla 1 se diluyeron adicionalmente con agua con una dureza de 20°dH (3,04 mmol de CaCl_2 ; 0,54 mmol de MgSO_4) y la viruta de fundición gris se humedeció sobre el papel de filtro con esta solución diluida.

La tabla 2 proporciona el grado de formación de óxido en función del contenido activo de las soluciones mediante la evaluación de las marcas de corrosión sobre el papel de filtro tras dos horas de exposición de las virutas a 20 °C.

Mediante los resultados de corrosión presentados en la tabla 2 queda claro que el sistema de protección contra la corrosión (I) que contiene la amina con una unidad de oxibis(alquilamina) ya muestra un claro efecto de protección contra la corrosión desde tan solo una proporción de peso del 6 % referida a la solución madre B1. En el caso de una proporción de peso de al menos el 7 % referido a la solución madre B1 solo pueden detectarse ligeras apariciones de corrosión sobre el papel de filtro, mientras que para los demás sistemas de protección contra la corrosión puede observarse además una corrosión moderada (V3) hasta adicionalmente fuerte (V1, V2). El sistema de protección contra la corrosión (B1) que contiene la amina con la unidad de oxibis(alquilamina) es también superior al sistema de protección contra la corrosión (V3) que contiene la diamina terciaria puenteada con hexametileno.

Tab. 2

Resultados de corrosión en el ensayo de filtro según la norma DIN 51 360 respectivamente de 2 muestras de virutas de fundición gris (tipo GG25), que se pusieron en contacto con soluciones madre diluidas de manera diferente de acuerdo con la tabla 1

	Proporción de solución madre en % en peso			
	5	6	7	8
B1	4/4	3/3	2/1	0/0
V1	4/4	4/4	4/4	2/2
V2	4/4	4/4	4/4	4/4
V3	4/4	4/4	3/3	1/1

Evaluación de la corrosión de acuerdo con DIN 51 360:

- 0 ninguna corrosión / inalterado
- 1 rastros de corrosión / como máximo 3 marcas de corrosión
- 2 corrosión ligera / no más del 1 % de la superficie decolorada
- 3 corrosión moderada / no más del 5 % de la superficie decolorada
- 4 corrosión fuerte / más del 5 % de la superficie decolorada

REIVINDICACIONES

1. Preparación acuosa, con actividad superficial y que protege contra la corrosión que contiene además de agua

i) un sistema de protección contra la corrosión (I) que comprende

- a) ácidos carboxílicos alifáticos con al menos 6, no obstante no más de 14 átomos de carbono y/o ácidos carboxílicos con heteroátomos de oxígeno insertados en la cadena de carbono, que presentan entre 6 y 26 átomos en la cadena de heteroátomos de carbono, y/o ácidos fosfónicos alifáticos con al menos 4, no obstante no más de 18 átomos de carbono,
- b) al menos una amina, que presenta al menos una unidad de oxibis(alquilamina) con grupos amino terciarios, componiéndose las cadenas de alquilo de esta unidad en cada caso de no más de 4 átomos de carbono,

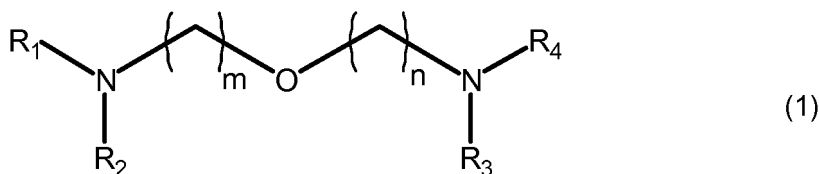
siendo la relación molar de la cantidad total de grupos de ácido carboxílico y/o de ácido fosfónico de los componentes a) con respecto a unidades de oxibis(alquilamina) de la al menos una amina del componente b) no mayor que 5 : 1, no obstante no menor que 1 : 3,

ii) un sistema emulsionante (II) compuesto por

- c) etoxilatos/propoxilatos de alcoholes grasos con de 8 a 18 átomos de carbono en el alcohol con de 2 a 6 unidades de óxido de etileno y de 4 a 8 unidades de óxido de propileno y
- d) alcoholes grasos y/o propoxilatos de alcohol graso con de 12 a 24 átomos de C en el alcohol y de 0 a 3 unidades de óxido de propilo y/o el residuo de destilación de estos alcoholes grasos.

2. Preparación según la reivindicación 1, caracterizada por que la relación molar de la cantidad total de grupos de ácido carboxílico y/o de ácido fosfónico de los componentes a) con respecto a unidades de oxibis(alquilamina) de la al menos una amina del componente b) en cada caso del sistema de protección contra la corrosión (I) no es mayor que 3 : 1, no obstante no menor que 2 : 3.

3. Preparación según una o dos de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que como componente b) del sistema de protección contra la corrosión (I) está contenida al menos una amina de la siguiente fórmula estructural (1):



estando seleccionados los restos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 independientemente entre sí de restos alquilo ramificados o no ramificados con no más de 8 átomos de carbono y $-((CH_2)_x-O)_y-R_5$, siendo x un número natural entero en el intervalo de 1 a 3, y un número natural entero en el intervalo de 1 a 6 y estando seleccionado el resto R_5 de hidrógeno, metilo, etilo o propilo;

y/o estando seleccionados los restos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 de los restos que puentean los dos átomos de nitrógeno de la unidad de oxibis(alquilamina), de modo que el resto R_1 y/o el resto R_2 son en cada caso de estructura idéntica con el resto R_3 o R_4 , estando seleccionados restos puenteados R_1 o R_2 o bien R_3 o R_4 de alquilenos, polioxialquilenos o poliaminoalquilenos con no más de 6 átomos de carbono; con m y n como números naturales enteros en el intervalo de 1 a 3.

4. Preparación según la reivindicación 3, caracterizada por que como componente b) del sistema de protección contra la corrosión (I) está contenida al menos una amina de la fórmula estructural (1), en la que los restos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 independientemente entre sí están seleccionados de restos alquilo ramificados o no ramificados con no más de 8, con preferencia no más de 4 átomos de carbono, y en la que los números naturales enteros m y n son iguales a 2.

5. Preparación según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las aminas del componente b) del sistema de protección contra la corrosión (I) están seleccionadas hasta al menos el 50 % en peso, con preferencia hasta al menos el 80 % en peso, referido a la proporción total de las aminas de acuerdo con el componente b) del sistema de protección contra la corrosión (I) de aminas de la fórmula estructural (I) de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 o 4.

6. Preparación según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el componente a) del sistema de protección contra la corrosión (I) está seleccionado de ácidos monocarboxílicos alifáticos, ramificados o no ramificados, que con preferencia están seleccionados de ácido caprílico, ácido etilhexanoico, ácido isononanoico y ácido isodecanoico.

7. Concentrado de emulsión que contiene aceite y mezclable en agua que contiene

i) del 2 al 20 % en peso de un sistema de protección contra la corrosión (I) que comprende

- 5 a) ácidos carboxílicos alifáticos con al menos 6, no obstante no más de 14 átomos de carbono y/o ácidos carboxílicos con heteroátomos de oxígeno insertados en la cadena de carbono, que presentan entre 6 y 26 átomos en la cadena de heteroátomos de carbono, y/o ácidos fosfónicos alifáticos con al menos 4, no obstante no más de 18 átomos de carbono,
- 10 b) al menos una amina, que presenta al menos una unidad de oxibis(alquilamina) con grupos amino terciarios, componiéndose las cadenas de alquilo de esta unidad en cada caso de no más de 4 átomos de carbono,

pudiendo variar la relación de peso de los componentes a) y b) de 1 : 0,2 a 0,3 : 1

ii) del 2 al 50 % en peso de un sistema emulsionante (II) compuesto por

- 15 c) etoxilatos/propoxilatos de alcoholes grasos con de 8 a 18 átomos de carbono en el alcohol con de 2 a 6 unidades de óxido de etileno y de 4 a 8 unidades de óxido de propileno y
- 20 d) alcoholes grasos y/o propoxilatos de alcohol graso con de 12 a 24 átomos de carbono en el alcohol y de 0 a 3 unidades de óxido de propileno y/o el residuo de destilación de estos alcoholes grasos,

pudiendo variar la relación de peso de los componentes c) y d) de 1 : 0,3 a 0,3 : 1, y

iii) del 5 al 50 % en peso de un componente oleoso (III),

y dado el caso otras sustancias auxiliares y activas (IV), dando la suma de los constituyentes I) a IV) del 60 al 95 % en peso y representando la proporción de peso restante agua.

8. Concentrado de emulsión que contiene aceite y mezclable en agua de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que como componente oleoso (III) se usan aceite mineral parafrínico o nafténico, éteres de dialquilo con de 12 a 20 átomos de carbono y/o aceites de éster.