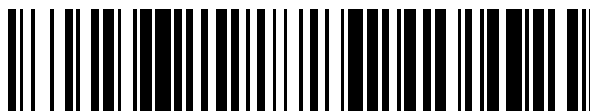


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 063**

51 Int. Cl.:

C23C 22/57 (2006.01)

C23F 11/12 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2016** **E 16184196 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 3284847**

54 Título: **Composición inhibidora de la corrosión para magnesio o aleaciones de magnesio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2019

73 Titular/es:

**HELMHOLTZ-ZENTRUM GEESTHACHT
ZENTRUM FÜR MATERIAL- UND
KÜSTENFORSCHUNG GMBH (100.0%)
Max-Planck-Strasse 1
21502 Geesthacht, DE**

72 Inventor/es:

**LAMAKA, SVIATLANA;
HÖCHE, DANIEL y
ZHELUDKEVICH, MIKHAIL L.**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 709 063 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

Composición inhibidora de la corrosión para magnesio o aleaciones de magnesio

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de las composiciones inhibidoras de la corrosión en un recubrimiento para magnesio o magnesio según la reivindicación 12 y a un proceso para inhibir la corrosión de magnesio o aleaciones de magnesio según la reivindicación 1.

10 Antecedentes de la invención

El magnesio es el más liviano de todos los metales estructurales, pesa un 35 por ciento menos que el aluminio y un 78 por ciento menos que el acero. Las características de ligereza, la amplia disponibilidad y la capacidad de procesamiento hacen que las aleaciones de magnesio sean adecuadas para la producción de componentes de vehículos motorizados, productos eléctricos, componentes de aeronaves, etc. Sin embargo, el porcentaje de aleaciones de magnesio utilizadas en automóviles, productos eléctricos, componentes de aviones, etc. tradicionalmente ha sido bajo. Las razones para el uso limitado de las aleaciones de magnesio están asociadas con las propiedades intrínsecas de esta familia de aleaciones: baja fluencia y resistencia a la corrosión.

La resistencia a la corrosión del magnesio o las aleaciones de magnesio depende de factores similares que son críticos para otros metales. Sin embargo, debido a la actividad electroquímica del magnesio, la importancia relativa de algunos factores se amplifica en gran medida. Cuando el magnesio sin alea se expone al aire a temperatura ambiente, se forma un óxido gris en su superficie. La humedad convierte este óxido en hidróxido de magnesio, que es estable en el rango básico de los valores de pH, pero no en el rango neutro o ácido.

Para proporcionar propiedades anticorrosivas, el magnesio o las aleaciones de magnesio generalmente se tratan con cromatos. Sin embargo, el tratamiento con cromato implica la dificultad de establecer las condiciones para el tratamiento, por lo que se ha deseado proporcionar procesos de inhibición de la corrosión más convenientes. Además, el tratamiento con cromato tiene el inconveniente de que cuando se realiza, el tratamiento decolora la superficie del metal, privando al metal de su brillo. Además, los compuestos de cromo son bastante tóxicos y dañinos para el medio ambiente. Por lo tanto, son altamente deseables procesos que es menos probable que afecten al medio ambiente.

Para lograr una protección contra la corrosión, el magnesio también se puede recubrir en una variedad de formas dependiendo del tipo de aleación utilizada, las cualidades deseadas del material acabado y la aplicación en la que se usará. Por ejemplo, el magnesio se puede recubrir con capas orgánicas. Estas capas evitan la corrosión del magnesio al aislarlo del ambiente exterior.

Los sistemas avanzados de recubrimiento también poseen una protección activa contra la corrosión que implica una protección continua contra la corrosión, incluso en el caso de daños locales al recubrimiento. Esto se logra incorporando inhibidores de la corrosión en varios componentes del sistema de recubrimiento multicapa: en el recubrimiento de conversión, el tratamiento previo o incluso en la capa superior.

Durante muchos años, los cromatos se han utilizado como los inhibidores de la corrosión más eficaces para múltiples metales y aleaciones, incluido el magnesio y sus aleaciones. Sin embargo, el uso de los cromatos deberá finalizar antes de 2017 debido a las regulaciones de la UE. Por lo tanto, se necesitan nuevos inhibidores de la corrosión para reemplazar los cromatos sin comprometer su alta eficiencia. Hoy en día, las soluciones inhibidoras libres de cromo no proporcionan una eficiencia inhibitoria equivalente.

La Patente de Estados Unidos n.º 6.569.264 B1 describe una composición inhibidora de la corrosión para el magnesio o las aleaciones de magnesio para su uso en recubrimientos protectores, que contiene como un componente eficaz, un fosfato, al menos un compuesto seleccionado entre los ácidos carboxílicos aromáticos (por ejemplo, ácido toluico) o sales del mismo y un pirazol o triazol (tales como 1,2,3-triazoles o 1,2,4-triazoles). La Solicitud de patente europea publicada 1 683 894 A1 describe el uso de 1,2,4-triazoles o compuestos de pirazol (por ejemplo, 3,5-dimetilpirazol) como inhibidores de la corrosión útiles para el magnesio y las aleaciones de magnesio, que podrían incorporarse en recubrimientos protectores.

La Solicitud de patente europea publicada 3156518 A1 describe que las impurezas nobles como el hierro, el cobre y el níquel, aunque son los sitios de reacción catódica, se desprenden del magnesio corrosivo por mecanismos de erosión y se disuelven formando iones de Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II) y Ni (II). Esto expande el área de actividad catódica y acelera la corrosión. Posteriormente, estos iones se reducen y se vuelven a depositar en la superficie del magnesio o la aleación de magnesio. Los inhibidores de la corrosión para el magnesio o las aleaciones de magnesio que evitan la deposición de los iones se seleccionan preferiblemente entre ácido salicílico y sus derivados, ácido y sales del mismo. Sin embargo, todavía existe la necesidad de proporcionar inhibidores de la corrosión para su uso en recubrimientos para magnesio o aleaciones de magnesio que tengan una eficacia aún mejor para una amplia gama de aleaciones de magnesio.

Sumario de la invención

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar el uso de las composiciones inhibidoras de la corrosión en un recubrimiento para magnesio o aleaciones de magnesio de acuerdo con la reivindicación 12, cuyas composiciones son más efectivas y de menor preocupación ambiental que las composiciones inhibidoras de la corrosión conocidas y a un proceso para inhibir la corrosión de magnesio o aleaciones de magnesio de acuerdo con la reivindicación 1.

Sorprendentemente, este objeto se logra utilizando una composición inhibidora de la corrosión en un recubrimiento para magnesio o aleaciones de magnesio, composición que comprende al menos un compuesto inhibidor de la corrosión que se selecciona del grupo de piridina-ácidos dicarboxílicos, sus sales, ésteres o amidas, y dioximas de piridina-dicarboxaldehído.

Preferiblemente, el compuesto inhibidor de la corrosión es capaz de formar un complejo con al menos uno de los iones de Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II) y Ni (II), donde el complejo con al menos uno de los iones de Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II) y Ni (II) tienen una constante de estabilidad en solución acuosa a temperatura ambiente (aproximadamente 21 °C) log K mayor o igual que 3,5.

El término "constante de estabilidad", K, se refiere en el presente documento y en la sección de reivindicaciones a la constante de equilibrio para el equilibrio que existe entre un ion metálico rodeado por ligandos de moléculas de agua y el mismo ion de metal de transición rodeado por un ligando o ligandos de otro tipo en una reacción de desplazamiento de ligando para la reacción de desplazamiento global.

El término "temperatura ambiente" se refiere en el presente documento más arriba y en la sección de reivindicaciones a la temperatura definida en "The American Heritage Dictionary of English Language", que identifica la temperatura ambiente entre 20 °C y 22 °C (68 °F a 72 °F).

Los presentes inventores descubrieron que las impurezas sorprendentemente nobles como el hierro, el cobre y el níquel se desprenden del metal de magnesio por mecanismos de erosión y se disuelven formando iones de Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II) y Ni (II). Posteriormente, estos iones se reducen y se vuelven a depositar en la superficie del ánodo, lo que acelera la corrosión. Así, en base a este hallazgo, se ha descubierto que la prevención de la redeposición de impurezas nobles disminuye significativamente la velocidad de corrosión del metal. La redeposición de níquel, cobre y especialmente hierro disueltos se evita de manera efectiva mediante la unión química de dichos iones por medio de agentes complejantes entre los cuales se encontró que los ácidos piridindicarboxílicos son excelentes ligandos para iones metálicos que incluyen hierro, cobre y níquel.

Los ácidos piridindicarboxílicos o sus sales, ésteres o amidas pueden estar sin sustituir o sustituidos en el anillo de piridina con uno o más grupos alquilo, tales como grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y/o hexilo; grupos alcoxi, tales como grupos metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi; grupos halógenos, tales como grupos cloro, bromo y/o yodo; grupos ciano; grupos amino; y/o grupos hidroxilo o similares.

Los ácidos piridindicarboxílicos adecuados o sus sales, ésteres y/o amidas se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido 2,4-piridindicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido 3,5-piridindicarboxílico, ácido 3,4-piridindicarboxílico y sus sales, ésteres y/o amidas. Los ácidos piridindicarboxílicos mencionados anteriormente, sus sales, ésteres y/o amidas pueden estar sin sustituir o sustituidos con alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y/o hexilo; alcoxi, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi; halógeno, por ejemplo, cloro, bromo y/o yodo; ciano; amino; y/o hidroxilo.

Ácidos piridindicarboxílicos sustituidos adecuados o sus sales, ésteres y/o amidas incluyen ácido 2-amino-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-hidroxi-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-cloro-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-metil-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-etil-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-amino-3,4-piridindicarboxílico, ácido 2-hidroxi-3,4-piridindicarboxílico, ácido 2-cloro-3,4-piridindicarboxílico, ácido 2-metil-3,4-piridindicarboxílico, ácido 2-etil-3,4-piridindicarboxílico, ácido 3-amino-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-hidroxi-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-cloro-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-metil-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-etil-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-amino-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-hidroxi-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-cloro-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-metil-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-etil-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-amino-2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-hidroxi-2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-cloro-2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-metil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-etil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-amino-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-hidroxi-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-cloro-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-metil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-etil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-amino-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-hidroxi-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-cloro-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-metil-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-etil-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-amino-2,3-piridindicarboxílico, ácido 4-hidroxi-2,3-piridindicarboxílico, ácido 4-cloro-2,3-piridindicarboxílico, ácido 4-metil-2,3-piridindicarboxílico, ácido 4-etil-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-amino-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-hidroxi-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-cloro-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-metil-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-amino-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-hidroxi-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-cloro-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-metil-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-etil-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-amino-2,6-piridindicarboxílico, ácido 5-hidroxi-2,6-piridindicarboxílico, ácido 5-cloro-2,6-piridindicarboxílico, ácido 5-metil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 5-etil-2,6-piridindicarboxílico, así como sus sales, ésteres y/o amidas.

Los ácidos piridindicarboxílicos más preferidos se seleccionan entre ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido 2,4-piridindicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido 3,5-piridindicarboxílico, ácido 3,4-piridindicarboxílico, sus sales, ésteres y/o amidas.

Las sales adecuadas incluyen sales alcalinas tales como sales de litio, sodio o potasio; sales alcalinotérreas, tales como sales de calcio o magnesio; y sales de amonio. Los ésteres adecuados incluyen ésteres de alquilo, tales como ésteres de metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo.

Las dioximas de piridina-dicarboxaldehído pueden estar sin sustituir o sustituidas en el anillo de piridina con uno o más grupos alquilo, tales como grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y/o hexilo; grupos alcoxi, tales como grupos metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi; grupos halógenos, tales como grupos cloro, bromo y/o yodo; grupos ciano; grupos amino; y/o grupos hidroxilo o similares.

Las dioximas de piridina-dicarboxaldehído adecuadas incluyen piridina-dicarboxaldehído-2,6-dioxima, dicarboxaldehído-2,5-dioxima, dicarboxaldehído-2,4-dioxima, dicarboxaldehído-2,3-dioxima, dicarboxaldehído-3,5-dioxima y dicarboxaldehído 3,4-dioxima. Las dioximas de piridina-dicarboxaldehído mencionadas anteriormente pueden estar sin sustituir o sustituidas con alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y/o hexilo; alcoxi, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi y/o hexoxi; halógeno, por ejemplo, cloro, bromo y/o yodo; ciano aminado; y/o hidroxilo.

La composición inhibidora de la corrosión de acuerdo con la presente invención está presente en un recubrimiento sobre el metal de magnesio o la aleación de metal de magnesio. Preferiblemente, los compuestos inhibidores de la corrosión están presentes en cavidades de nano o micropartículas porosas distribuidas dentro del recubrimiento o en microporos y nanoporos producidos en la superficie de magnesio o aleaciones de magnesio.

El magnesio metálico o la aleación de magnesio no están restringidos a una especie específica. Los inhibidores de la corrosión de acuerdo con la presente invención se pueden usar con una gran variedad de diferentes metales y aleaciones de magnesio, por ejemplo, magnesio de alta pureza (Mg AP), magnesio de pureza comercial (Mg PC), aleaciones de magnesio como WE43, ZE41, Elektron 21, AZ31, AZ91 o AM50.

Ejemplos

Realizaciones preferidas de la presente invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes haciendo referencia a las figuras a continuación. Los materiales de magnesio utilizados para las mediciones del desprendimiento de hidrógeno presentadas en las Figuras 1 a 8 fueron como se especifica en la Tabla 1. Los lingotes de Mg AP 51, WE43, ZE41, E21, AZ31, AZ91 y AM50 se afeitaron para recibir las rayas con el área de superficie de 180 a 550 cm²/g. Esto se hizo para asegurar la composición química idéntica de cada porción de la aleación utilizada para probar soluciones de diferentes inhibidores. Se probaron placas (5,0 cm²/g) de magnesio de pureza comercial (Mg PC 220).

Tabla 1. Impurezas nobles encontradas* en los materiales utilizados para las pruebas de desprendimiento de hidrógeno.

Material	Impureza, ppm		
	Fe	con	Ni
Mg de alta pureza (Mg AP 51)	51	<1	<2
Mg de pureza comercial (Mg PC 220)	220	5	<2
WE43	38	47	46
ZE41	15	19	6
E 21 (E21)	12	20	52
AZ31	18	14	3
AZ91	22	48	<2
AM50	9	13	3
* Analizado por espectroscopía de emisión de chispas.			

Tabla 1: Impurezas nobles encontradas* en los materiales utilizados para las pruebas de desprendimiento de hidrógeno.

La Figura 1 muestra los resultados (valores normalizados) de las mediciones del desprendimiento de hidrógeno durante la inmersión de Mg AP (Mg de alta pureza que contiene Fe - 51 ppm) en NaCl al 0,5 % que contiene 0,05 M de sal de sodio del ácido 2,3-piridindicarboxílico marcada como 2,3-PDCA, 0,05 M de sal de sodio del ácido 2,5-piridindicarboxílico marcada como 2,5-PDCA, 0,03 M de sal de sodio del ácido 2,6-piridindicarboxílico marcada como 2,6-PDCA, 0,038 M de sal de sodio del ácido 3,4-piridindicarboxílico marcada como 3, 4 PDCA, 0,05 M de 3,5-dimetilpirazol (comparativo), 0,05 M de la sal sódica de ácido toluico (comparativo) y NaCl puro al 0,5 % (comparativo); el pH de las soluciones resultantes de sales de sodio (ajustadas por NaOH) estaba en el rango de 6,3 a 7,3.

La Figura 2 muestra los resultados (valores normalizados) de las mediciones del desprendimiento de hidrógeno durante la inmersión de Mg PC (pureza comercial que contiene Fe - 220 ppm) en NaCl al 0,5 % que contiene 0,05

M de la sal sódica del ácido 2,3-piridindicarboxílico, 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,5-piridindicarboxílico, 0,03 M de la sal sódica del ácido 2,6-piridindicarboxílico, 0,038 M de la sal sódica del ácido 3,4-piridindicarboxílico, 0,05 M de 3,5-dimetilpirazol (comparativa), 0,05 M de la sal sódica del ácido toluico (comparativa) y NaCl puro al 0,5 % (comparativo); el pH de las soluciones resultantes de sales de sodio (ajustadas por NaOH) estaba en el rango de 6,3 a 7,3.

La Figura 3 muestra los resultados (valores normalizados) de las mediciones del desprendimiento de hidrógeno durante la inmersión de la aleación de magnesio WE43 en NaCl al 0,5 % que contiene 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,3-piridindicarboxílico, 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,5-piridindicarboxílico, 0,03 M de la sal sódica del ácido 2,6-piridindicarboxílico, 0,038 M de la sal sódica del ácido 3,4-piridindicarboxílico, 0,05 M de 3,5-dimetilpirazol (comparativo), 0,05 M de la sal sódica del ácido toluico (comparativo) y NaCl puro al 0,5 % (comparativo); el pH de las soluciones resultantes de sales de sodio (ajustadas por NaOH) estaba en el rango de 6,3 a 7,3.

La Figura 4 muestra los resultados (valores normalizados) de las mediciones del desprendimiento de hidrógeno durante la inmersión de la aleación de magnesio ZE41 en NaCl al 0,5 % que contiene 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,3-piridindicarboxílico, 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,5-piridindicarboxílico, 0,03 M de la sal sódica del ácido 2,6-piridindicarboxílico, 0,038 M de la sal sódica del ácido 3,4-piridindicarboxílico, 0,05 M de 3,5-dimetilpirazol (comparativo), 0,05 M de la sal sódica del ácido toluico (comparativo) y NaCl puro al 0,5 % (comparativo); el pH de las soluciones resultantes de sales de sodio (ajustadas por NaOH) estaba en el rango de 6,3 a 7,3.

La Figura 5 muestra los resultados (valores normalizados) de las mediciones del desprendimiento de hidrógeno durante la inmersión de la aleación de magnesio Elektron 21 (E21) en NaCl al 0,5 % que contiene 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,3-piridindicarboxílico, 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,5-piridindicarboxílico, 0,03 M de la sal sódica del ácido 2,6-piridindicarboxílico, 0,038 M de la sal sódica del ácido 3,4-piridindicarboxílico, 0,05 M de 3,5-dimetilpirazol (comparativo), 0,05 M de la sal sódica del ácido toluico (comparativo) y NaCl puro al 0,5 % (comparativo); el pH de las soluciones resultantes de sales de sodio (ajustadas por NaOH) estaba en el rango de 6,3 a 7,3.

La Figura 6 muestra los resultados (valores normalizados) de las mediciones del desprendimiento de hidrógeno durante la inmersión de la aleación de magnesio AZ31 en NaCl al 0,5 % que contiene 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,3-piridindicarboxílico, 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,5-piridindicarboxílico, 0,03 M de la sal sódica del ácido 2,6-piridindicarboxílico, 0,038 M de la sal sódica del ácido 3,4-piridindicarboxílico, 0,05 M de 3,5-dimetilpirazol (comparativo), 0,05 M de la sal sódica del ácido toluico (comparativo) y NaCl puro al 0,5 % (comparativo); el pH de las soluciones resultantes de sales de sodio (ajustadas por NaOH) estaba en el rango de 6,3 a 7,3.

La Figura 7 muestra los resultados (valores normalizados) de las mediciones del desprendimiento de hidrógeno durante la inmersión de la aleación de magnesio AZ91 en NaCl al 0,5 % que contiene 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,3-piridindicarboxílico, 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,5-piridindicarboxílico, 0,03 M de la sal sódica del ácido 2,6-piridindicarboxílico, 0,038 M de la sal sódica del ácido 3,4-piridindicarboxílico, 0,05 M de 3,5-dimetilpirazol (comparativo), 0,05 M de la sal sódica del ácido toluico (comparativo) y NaCl puro al 0,5 % (comparativo); el pH de las soluciones resultantes de sales de sodio (ajustadas por NaOH) estaba en el rango de 6,3 a 7,3.

La Figura 8 muestra los resultados (valores normalizados) de las mediciones del desprendimiento de hidrógeno durante la inmersión de una aleación de magnesio AM50 en NaCl al 0,5 % que contiene 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,3-piridindicarboxílico, 0,05 M de la sal sódica del ácido 2,5-piridindicarboxílico, 0,03 M de la sal sódica del ácido 2,6-piridindicarboxílico, 0,038 M de la sal sódica del ácido 3,4-piridindicarboxílico, 0,05 M de 3,5-dimetilpirazol (comparativo), 0,05 M de la sal sódica del ácido toluico (comparativo) y NaCl puro al 0,5 % (comparativo); el pH de las soluciones resultantes de sales de sodio (ajustadas por NaOH) estaba en el rango de 6,3 a 7,3.

En los ejemplos mostrados en las Figuras 1 a 8 se muestra que los compuestos inhibidores de la corrosión de acuerdo con la presente invención protegen eficientemente las aleaciones de magnesio y el magnesio de la corrosión y muestran eficiencias de inhibición de la corrosión significativamente mejoradas en comparación con el ácido toluico y el 3,5-dimetilpirazol como se conoce de las patentes US 6.569.264 B1, US 2007/080319 A1 y EP 1 683 894 A1.

Como también se puede ver en las Figuras 1 a 8, los compuestos inhibidores de la corrosión de acuerdo con la presente invención muestran una eficiencia de inhibición de la corrosión de más del 30 % (en la mayoría de los casos, la eficiencia de inhibición es superior al 60 %) que es al menos un 25 % mejor que el ácido toluico y al menos un 45 % mejor que el 3,5-dimetilpirazol conocido de la técnica anterior.

Los valores de la eficiencia de inhibición (IE) se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

$$IE = \frac{V_{H_2}^0 - V_{H_2}^{Inh}}{V_{H_2}^0} * 100\%$$

donde $V_{H_2}^0$ y $V_{H_2}^{Inh}$ son las cantidades de H_2 (ml) desprendido a las 20 horas de inmersión en solución de NaCl puro y en solución de NaCl que contiene uno de los inhibidores de la corrosión.

5

Tabla 2. Eficacia de inhibición de sales de sodio de ácidos piridindicarboxílicos e inhibidores comparativos conocidos del estado de la técnica anterior.

Inhibidor	Magnesio puro o aleación							
	Mg PC	Mg AP	WE43	ZE41	E21	AZ31	AZ91	AM50
Ácido 2,3-piridindicarboxílico (0,05 M)	66,1	70,1	52,4	32,4	50,1	62,5	48,7	48,0
Ácido 2,5-piridindicarboxílico (0,05 M)	90,6	90,1	83,3	49,1	81,3	83,5	65,1	72,1
Ácido 2,6-piridindicarboxílico (0,03 M)	82,2	75,3	73,4	70,9	69,0	79,2	65,4	68,6
Ácido 3,4-piridindicarboxílico (0,038 M)	80,3	63,9	71,3	57,2	81,3	82,2	66,5	74,0
Ácido toluico (0,05 M)	48,6	-204,1	24,9	-5,6	-194,4	-20,9	-39,1	19,5
3,5-dimetilpirazol (0,05 M)	-0,1	-19,5	7,8	-66,5	6,4	-42,7	-27,3	-42,0

Como se desprende de las Figuras 1 a 8, el efecto inhibitor de la corrosión de los compuestos inhibidores de la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1 no está restringido a un metal de magnesio o una aleación de magnesio específicos, sino que está presente para una gran variedad de diferentes metales y aleaciones de magnesio, por ejemplo, magnesio de alta pureza, magnesio comercial con impurezas que contiene impurezas nobles, WE43, ZE41, Elektron 21, AZ31, AZ91 o AM50. Independientemente del metal o aleación de magnesio, la inhibición de la corrosión de acuerdo con la reivindicación 1 muestra un efecto inhibitor de la corrosión significativamente mejorado en comparación con el ácido toluico y el 3,5-dimetilpirazol conocidos de la técnica anterior.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la corrosión del magnesio o las aleaciones de magnesio que comprende las etapas de a) proporcionar magnesio o una aleación de magnesio y b) recubrir el magnesio o la aleación de magnesio con un recubrimiento inhibidor de la corrosión que comprende al menos un compuesto inhibidor de la corrosión que se selecciona del grupo de piridina-ácidos dicarboxílicos, sus sales, ésteres o amidas, y las dioximas de piridina-dicarboxaldehído.
2. El método de la reivindicación 1, en el que los ácidos piridindicarboxílicos, sus sales, ésteres y/o amidas se seleccionan del grupo que consiste en ácido 2,6-piridindicarboxílico, ácido 2,5-piridindicarboxílico, ácido 2,4-piridindicarboxílico, ácido 2,3-piridindicarboxílico, ácido 3,5-piridindicarboxílico, ácido 3,4-piridindicarboxílico y sus sales, ésteres y/o amidas.
3. El método de la reivindicación 1, en el que los ácidos piridindicarboxílicos, sus sales, ésteres y/o amidas se seleccionan del grupo que consiste en ácido 2-amino-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-hidroxi-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-cloro-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-metil-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-etil-3,5-piridindicarboxílico, ácido 2-amino-3,4-piridindicarboxílico, ácido 2-hidroxi-3,4-piridindicarboxílico, ácido 2-cloro-3,4-piridindicarboxílico, ácido 2-metil-3,4-piridindicarboxílico, ácido 2-etil-3,4-piridindicarboxílico, ácido 3-amino-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-hidroxi-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-cloro-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-metil-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-etil-2,5-piridindicarboxílico, ácido 3-amino-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-hidroxi-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-cloro-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-metil-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-etil-2,4-piridindicarboxílico, ácido 3-amino-2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-hidroxi-2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-cloro-2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-metil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 3-etil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-amino-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-hidroxi-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-cloro-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-metil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-etil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 4-amino-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-hidroxi-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-cloro-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-metil-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-etil-2,5-piridindicarboxílico, ácido 4-amino-2,3-piridindicarboxílico, ácido 4-hidroxi-2,3-piridindicarboxílico, ácido 4-cloro-2,3-piridindicarboxílico, ácido 4-metil-2,3-piridindicarboxílico, ácido 4-etil-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-amino-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-hidroxi-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-cloro-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-metil-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-etil-2,3-piridindicarboxílico, ácido 5-amino-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-hidroxi-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-cloro-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-metil-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-etil-2,4-piridindicarboxílico, ácido 5-amino-2,6-piridindicarboxílico, ácido 5-hidroxi-2,6-piridindicarboxílico, ácido 5-cloro-2,6-piridindicarboxílico, ácido 5-metil-2,6-piridindicarboxílico, ácido 5-etil-2,6-piridindicarboxílico y sus sales, ésteres y/o amidas.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las sales del ácido piridindicarboxílico se seleccionan entre sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o sales de amonio.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los ésteres del ácido piridindicarboxílico se seleccionan entre sus ésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos o pentílicos.
6. El método de la reivindicación 1, en el que las dioximas de piridina-dicarboxaldehído se seleccionan entre piridina-dicarboxaldehído-2,6-dioxima, dicarboxaldehído-2,5-dioxima, dicarboxaldehído-2,4-dioxima, dicarboxaldehído-2,3-dioxima, dicarboxaldehído-3,5-dioxima y dicarboxaldehído-3,4-dioxima.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos inhibidores de la corrosión se incorporan en un recubrimiento.
8. El método de la reivindicación 7, en el que los compuestos inhibidores de la corrosión están presentes en cavidades de nanopartículas o micropartículas porosas distribuidas dentro del recubrimiento.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los compuestos inhibidores de la corrosión están presentes en microporos y nanoporos producidos en la superficie de magnesio o aleaciones de magnesio.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el magnesio o la aleación de magnesio se selecciona del grupo que consiste en Mg de alta pureza, Mg de pureza comercial, WE43, ZE41, E21, AZ31, AZ91 y AM50.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa a1) entre las etapas a) y b), en la que en la etapa a1) el magnesio o aleación de magnesio se trata previamente con una composición inhibidora de la corrosión que comprende al menos un compuesto inhibidor de la corrosión que se selecciona del grupo de piridina-ácidos dicarboxílicos, sus sales, ésteres o amidas, y las dioximas de piridina-dicarboxaldehído.
12. Un uso de la composición inhibidora de la corrosión que comprende al menos un compuesto inhibidor de la corrosión que se selecciona del grupo de piridina-ácidos dicarboxílicos, sus sales, ésteres o amidas, y las dioximas de piridina-dicarboxaldehído en un recubrimiento para magnesio o una aleación de magnesio.

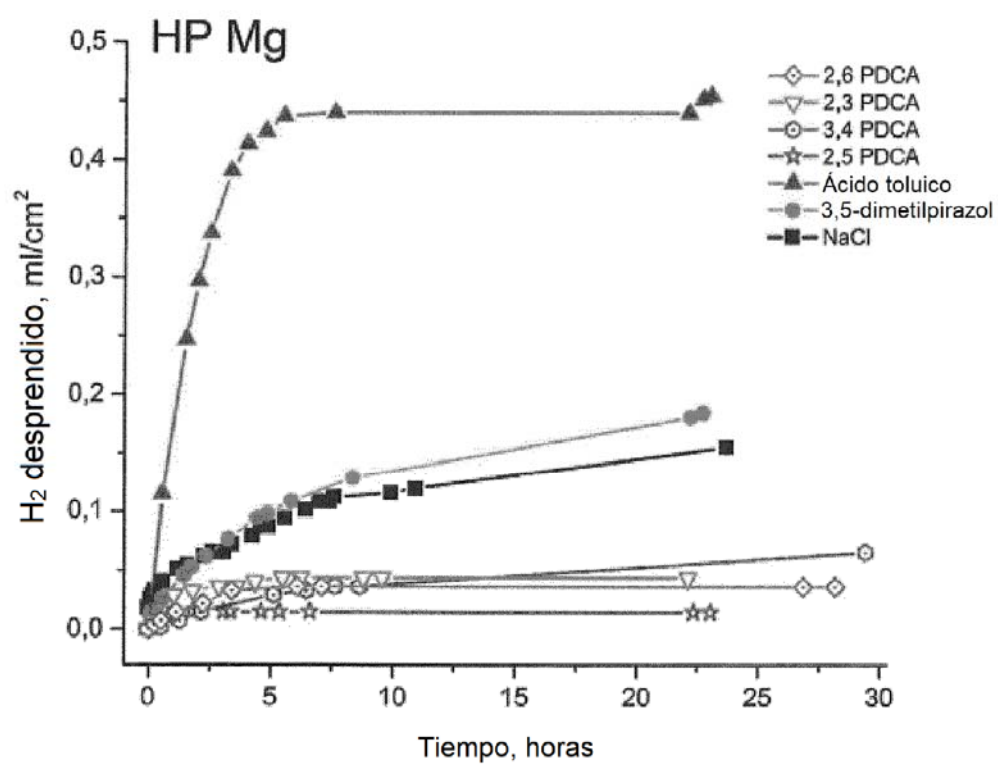


Fig. 1

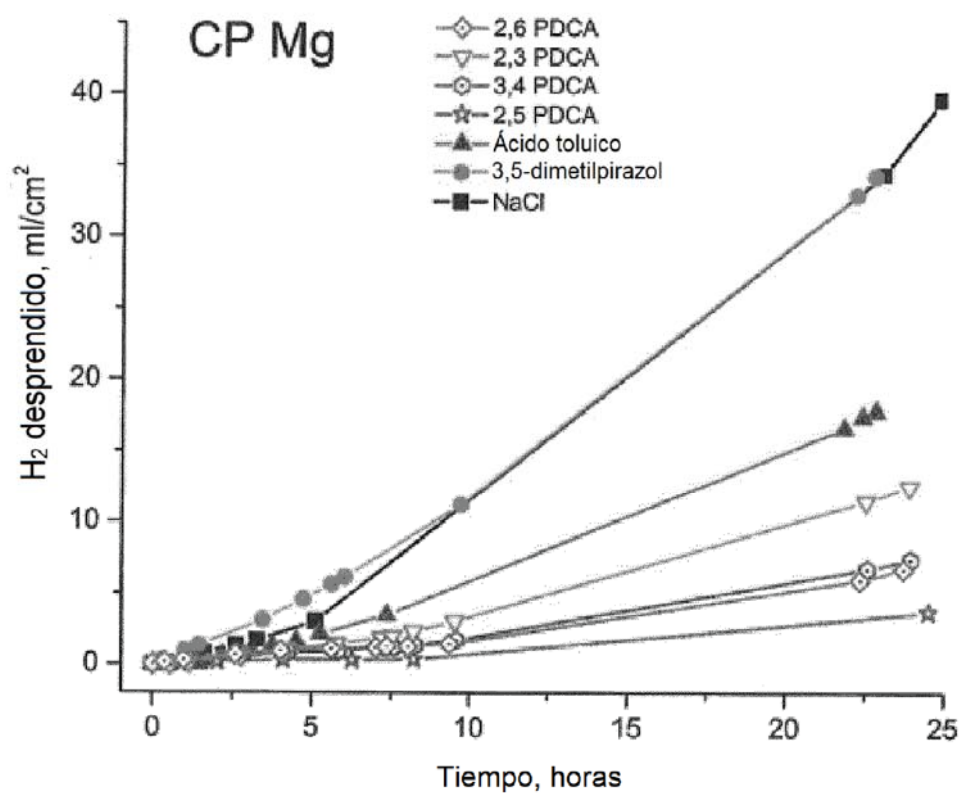


Fig. 2

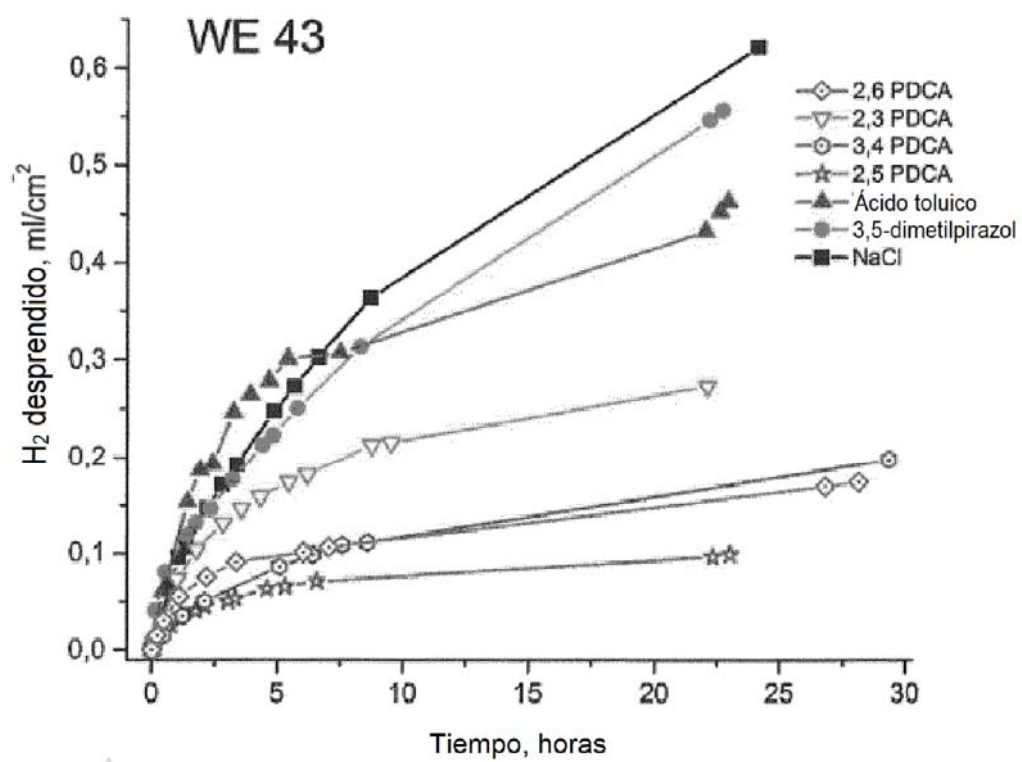


Fig. 3

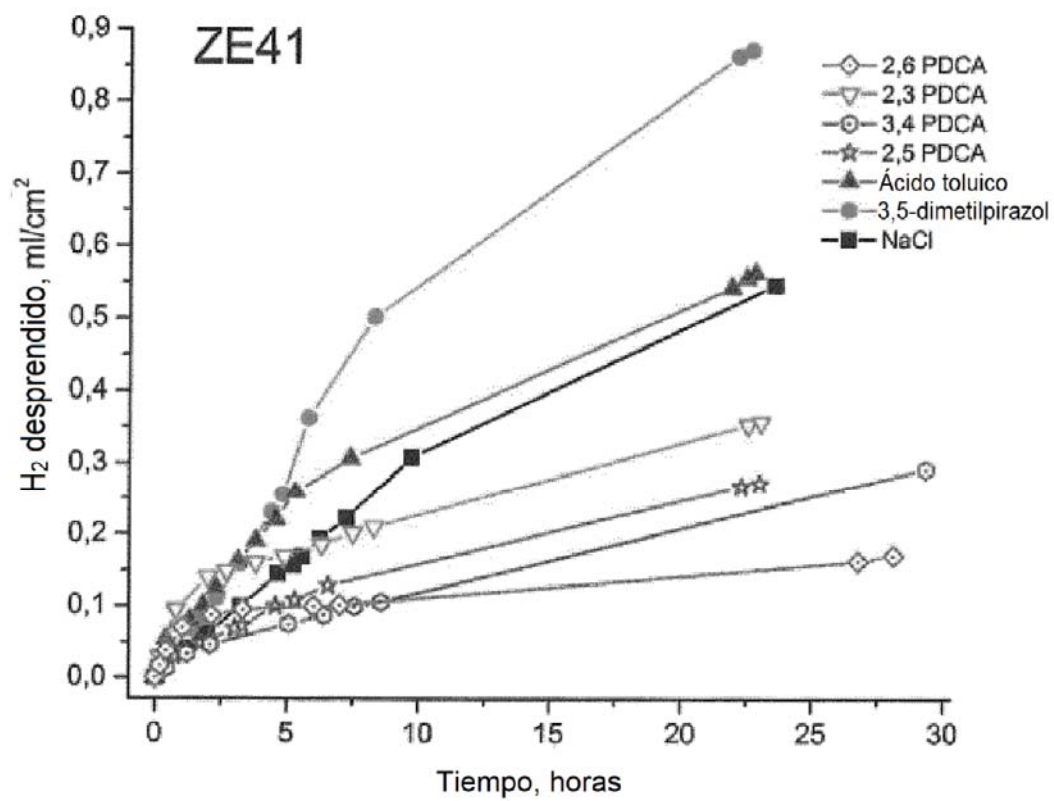


Fig. 4

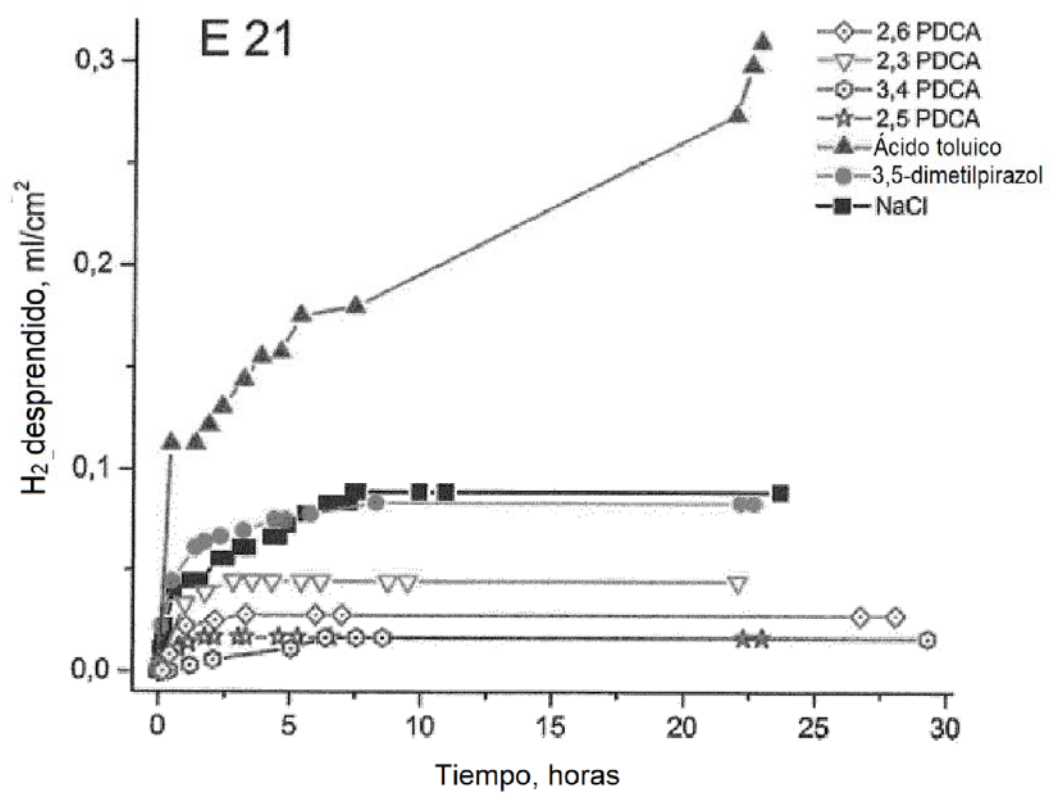


Fig.5

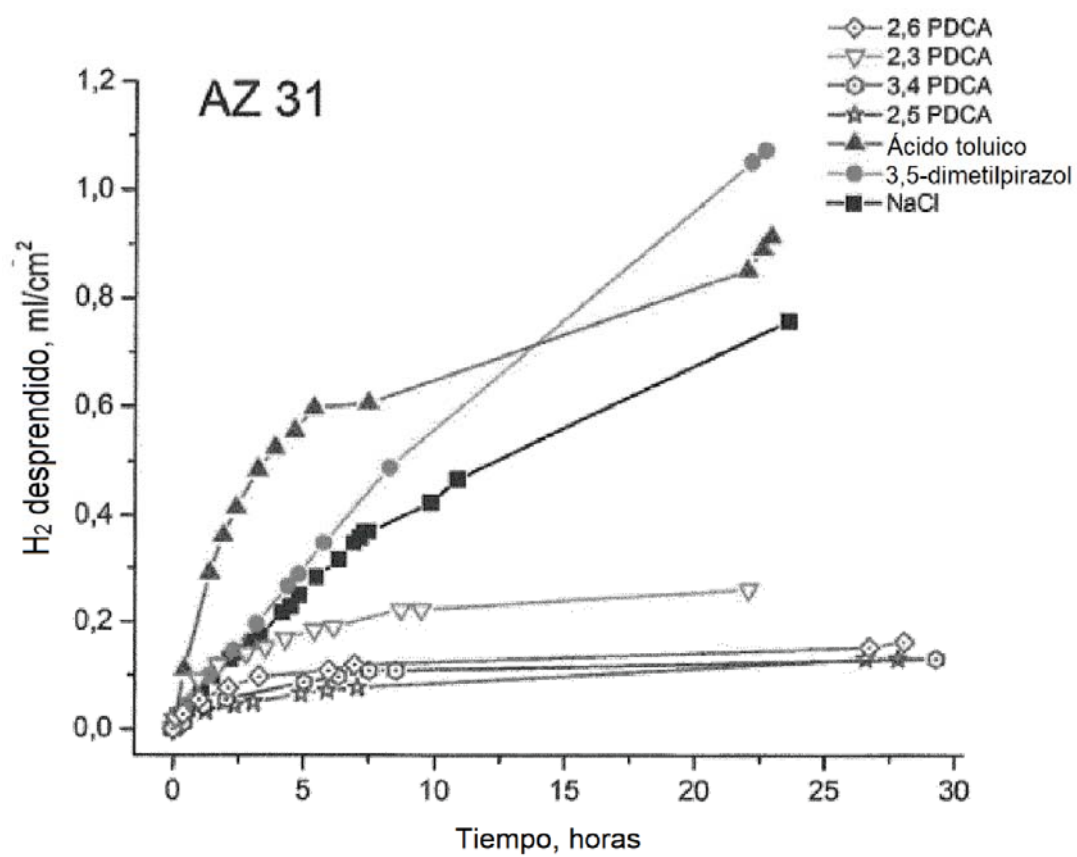


Fig. 6

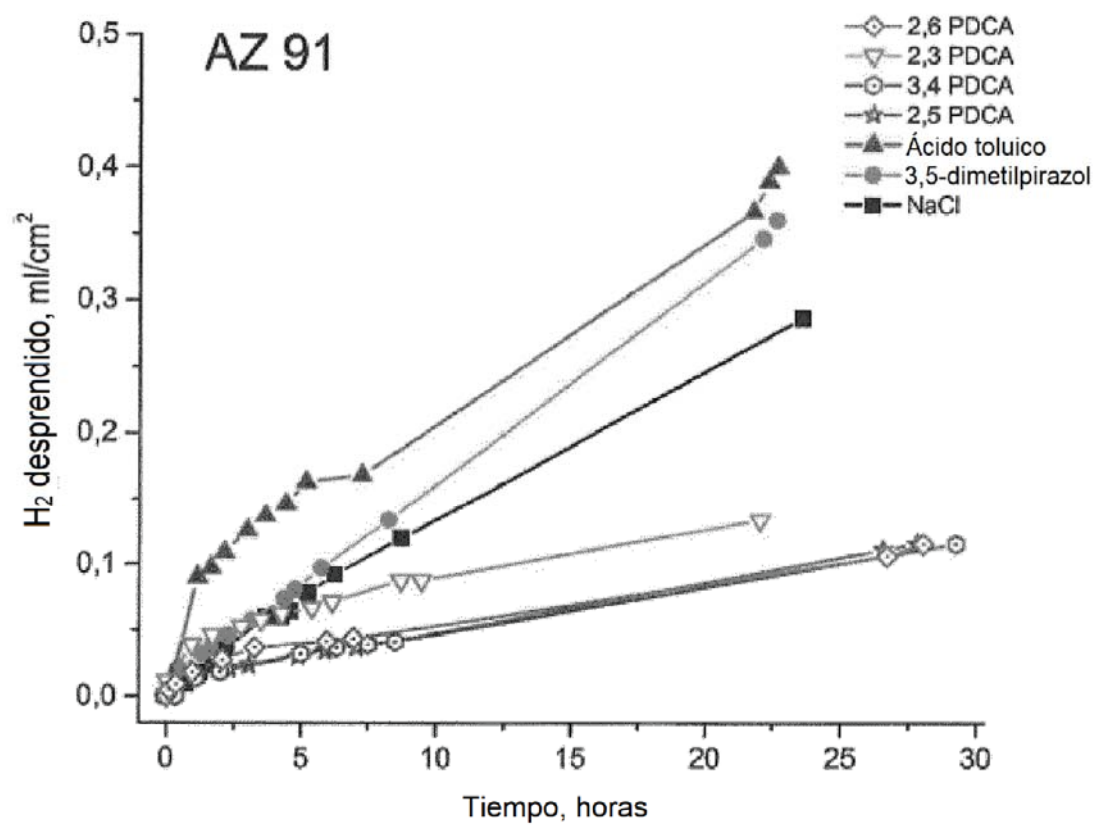


Fig. 7

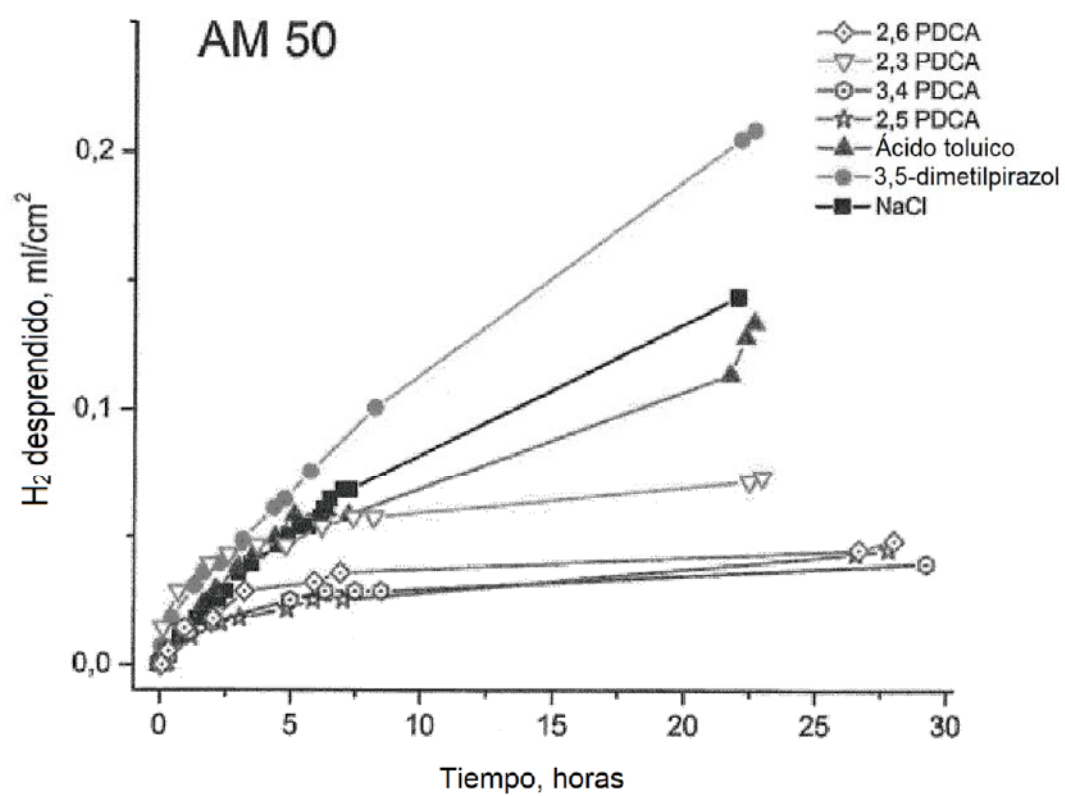


Fig. 8