

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 506**

51 Int. Cl.:

C23F 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2018** **E 18156539 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020** **EP 3461931**

54 Título: **Composiciones de inhibidores de la corrosión en fase vapor y su utilización, así como procedimientos para su fabricación**

30 Prioridad:

27.09.2017 DE 102017122483

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

16.11.2020

73 Titular/es:

**EXCOR KORROSIONSFORSCHUNG GMBH
(100.0%)
Magdeburger strasse 58
01067 Dresden, DE**

72 Inventor/es:

**REINHARD, PROF. DR. GEORG;
NEITZEL, DR. PETER;
FASSBENDER, DR. FRANK y
HAHN, GERHARD**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 793 506 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

Composiciones de inhibidores de la corrosión en fase vapor y su utilización, así como procedimientos para su fabricación

5

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a combinaciones de sustancias tales como inhibidores de la corrosión en fase vapor (inhibidores de la corrosión con capacidad para vaporizarse o sublimarse, inhibidores de la corrosión en fase vapor (*vapour phase corrosion inhibitors*) VpCI, inhibidores de la corrosión volátiles (*volatile corrosion inhibitors*) VCI) y a procedimientos para su aplicación para proteger metales de utilización habitual, tales como hierro, cromo, níquel, aluminio, cobre y sus aleaciones, así como aceros galvanizados, contra la corrosión en climas húmedos.

10

Desde hace varias décadas se han utilizado compuestos identificados como inhibidores de la corrosión que además ya tienden a evaporarse o sublimarse en condiciones normales y, por lo tanto, pueden alcanzar superficies metálicas que hay que proteger a través de la fase gaseosa para la protección temporal contra la corrosión de objetos metálicos en espacios cerrados, por ejemplo, en envases, armarios de distribución o vitrinas. Esta forma de proteger las partes metálicas contra la corrosión durante el almacenamiento y el transporte es la alternativa limpia a la protección temporal contra la corrosión con aceites, grasas o ceras.

15

Todas las medidas de protección temporal contra la corrosión de metales frente a la influencia de medios acuosos saturados de aire o películas de agua condensada tienen como objetivo, como es sabido, preservar la capa de óxido primaria (*primary oxide layer*, POL), que siempre está presente en los metales de utilización tras el primer contacto con la atmósfera, de una degradación química y mecánica (véase, por ejemplo: E. Kunze (ed.), *Korrosion und Korrosionsschutz*, Volumen 3, Wiley-VCH, Berlín, Nueva Cork, 2001, p. 1679-1756). Al utilizar inhibidores de la corrosión que preferentemente actúan a través de la fase vapor debe tenerse en cuenta que los metales de utilización habitual y la POL presente en sus superficies tienen propiedades químicas diferentes. Por lo tanto, los inhibidores de la corrosión en fase vapor deben seleccionarse fundamentalmente según el tipo de metal que hay que proteger (véanse, por ejemplo, los documentos US 4.374.174, US 6.464.899, US 6.752.934 B2, US 7.824.482 B2 y US 8.906.267 B2).

20

25

30

Para objetos y construcciones fabricadas a partir de diferentes metales y que, dado el caso, también pueden estar presentes en diferentes estados de procesamiento (rugoso, rectificado, pulido, etc.), también se requieren, en consecuencia, combinaciones de diferentes inhibidores de la corrosión para garantizar para los metales y los estados de superficie en cuestión en el mismo recipiente o en un envase común, respectivamente, una protección temporal contra la corrosión fiable. Dado que actualmente dichos objetos y componentes metálicos mixtos técnicamente se encuentran muy frecuentemente según la experiencia adquirida, el descubrimiento de combinaciones de sustancias adecuadas de inhibidores de la corrosión que actúan a través de la fase vapor cobra una importancia creciente.

35

40

La utilización de dichas combinaciones de inhibidores de la corrosión volátiles (VpCI/VCI) en la práctica debería ser posible, en particular, según las aplicaciones ya establecidas, pero de una forma adaptada a la diferente sensibilidad de los metales y los estados de superficie que hay que proteger en aire de diferente humedad relativa y composición, así como con respecto a la compatibilidad de los componentes individuales entre sí.

45

Para lograr una protección fiable contra la corrosión por medio de VpCI/VCI para componentes metálicos dispuestos dentro de recipientes y envases cuyas paredes son permeables a aire que contiene vapor de agua (papel, lámina de plástico, etc.), se debe garantizar generalmente que las sustancias activas se liberen con la suficiente rapidez del depósito correspondiente por evaporación y/o sublimación, alcancen las superficies metálicas que hay que proteger por difusión y convección dentro del envase cerrado y formen en las mismas una película de adsorción antes de que el agua presente en el aire húmedo pueda condensarse en la misma ubicación.

50

El periodo de tiempo denominado fase de desarrollo (tiempo de acondicionamiento o de incubación), durante el cual se establecen las condiciones para la protección contra la corrosión VCI después de cerrar el recipiente/envase no debe ser, por su naturaleza, demasiado prolongado para superficies metálicas que son susceptibles a la corrosión en un grado superior a la media, dado que, de lo contrario, el proceso de corrosión se iniciará antes de que las moléculas de VCI hayan alcanzado las proximidades de la superficie metálica.

55

Dependiendo del tipo de metales que hay que proteger y de los estados de superficie presentes, no solo se debe utilizar, en consecuencia, una combinación adecuada de componentes VpCI/VCI, sino que también estos se deben aplicar de tal forma que la denominada fase de desarrollo requerida para desarrollar su efecto se adapte a los requerimientos en cuestión.

60

Se sabe que los sólidos que tienden a sublimarse en condiciones normales ajustan su equilibrio de evaporación con la fase gaseosa de forma más sencilla cuanto mayor sea su superficie específica. Por lo tanto, proporcionar

65

dichos inhibidores de la corrosión en forma de polvo con el tamaño de partícula más pequeño posible puede considerarse un requisito básico para establecer una fase de desarrollo lo más corta posible. Los VpCI/VCI en forma de polvo finamente dispersado, envasados en bolsas fabricadas a partir de un material que es permeable para las sustancias activas en forma de vapor (por ejemplo, una bolsa de papel, una lámina polimérica porosa, una cápsula perforada), por lo tanto, se encuentran disponibles comercialmente desde hace mucho tiempo. Exponerlos dentro de un envase cerrado junto a las partes metálicas que hay que proteger es la forma más sencilla de aplicación práctica de los VpCI/VCI (veánse, por ejemplo: E. Vuorinen, E. Kalman, W. Focke, Introduction to vapour phase corrosion inhibitors in metal packaging, Surface Engng. 29(2004), p. 281 y los documentos US 4.973.448, US 5.393.457, US 6.752.934 B2, US 8.906.267 B2, US 9.435.037 y EP 1 219 727 A2). Las fases de desarrollo que se pueden lograr de esta forma también se pueden regular mediante la permeabilidad de las paredes de dichos depósitos. Si se van a utilizar mezclas de diferentes sustancias en lugar de inhibidores de la corrosión individuales, debe asegurarse adicionalmente que no reaccionen químicamente entre sí ni conduzcan a la formación de aglomerados, dado que esto impediría tanto su emisión desde el depósito como su quimisorción requerida en las superficies metálicas que hay que proteger, o al menos estas se verían más perjudicadas.

Actualmente, los VpCI/VCI ya están integrados habitualmente en materiales de envasado modernos para la protección temporal contra la corrosión, de modo que su aplicación técnica se puede llevar a cabo de forma sencilla y también automática. A este respecto, los papeles, los cartones, los materiales espumados o los materiales textiles no tejidos con un recubrimiento que contiene VCI son tan comunes como los materiales de soporte poliméricos en los que se han incorporado las sustancias activas VCI en cuestión de tal forma que su emisión a partir de los mismos siga siendo posible. Así, por ejemplo, en las patentes US 3.836.077, US 3.967.926, US 4.124.549, US 4.290.912, US 5.209.869, US 5.332.525, US 5.393.457, US 6.752.934 B2, US 7.824.482, US 8.906.267 B2, JP 4.124.549, EP 0.639.657 y EP 1.219.727 se han propuesto diversas variantes, siempre con el objetivo de incorporar los VpCI/VCI en un depósito, tal como en cápsulas, recubrimientos o láminas de plástico permeables a los gases, de forma que se obtenga, respectivamente, un producto a partir del cual los componentes VCI pueden evaporarse o sublimarse de forma continua. No obstante, lograr esto con combinaciones de varias sustancias y, a este respecto, establecer físicamente aproximadamente el mismo comportamiento para cada componente con respecto a la migración en el depósito y la emisión desde el mismo es, por su naturaleza, complicado, y obviamente explica que en muchas aplicaciones con las combinaciones de sustancias conocidas hasta la fecha, en particular para objetos y componentes metálicos mixtos, rara vez se alcanzan propiedades óptimas de protección contra la corrosión VCI. Así, en casos particulares, los diferentes tamaños de partículas de los componentes de una combinación de sustancias pueden causar una protección contra la corrosión defectuosa si, por ejemplo, los poros relacionados con la estructura de las paredes del depósito de sustancias activas no son lo suficientemente grandes como para garantizar las mismas condiciones de permeación y de sublimación de las moléculas individuales o los asociados moleculares para todos los componentes de la mezcla de sustancias activas.

La experiencia ha demostrado que la incorporación de VpCI/VCI en un agente de recubrimiento hace que actualmente sea relativamente fácil producir recubrimientos en materiales de envasado planos (papel, cartón, material espumado, material textil no tejido, etc.) desde los cuales se liberan los VpCI/VCI respectivos con tasas de emisión que garantizan fases de desarrollo comparativamente cortas para la protección contra la corrosión VCI. En primera instancia, esto requiere la elección de un agente de recubrimiento adecuado que aloje la combinación de sustancias incorporada en forma de polvo de forma finamente dispersa y con un grado suficientemente alto de relleno y se reticule sobre el sustrato respectivo dando una capa porosa bien adherida, desde la cual los VpCI/VCI en cuestión puedan sublimarse con poca resistencia. Con la cantidad de agente de recubrimiento VpCI/VCI aplicada también es posible adaptar el depósito de VpCI/VCI a los requerimientos de fases de desarrollo lo más cortas posibles.

Por lo tanto, se ha realizado desde hace mucho tiempo la producción de materiales de envasado que contienen VpCI/VCI dispersando las sustancias activas en un agente de recubrimiento adecuado y aplicando el mismo sobre un material de soporte plano. Los procesos de este tipo con diversas sustancias activas y agentes de recubrimiento se describen, por ejemplo, en los documentos JP 61.227.188, JP 62.063.686, JP 63.028.888, JP 63.183.182, JP 63.210.285, US 5.958.115, US 8.906.267 B2 y US 9.518.328 B1.

La incorporación de VpCI/VCI en materiales de soporte poliméricos, preferentemente en poliolefinas (PO), tales como polietileno (PE) y polipropileno (PP), y la provisión de láminas y otros productos de PO (granulados, bandejas, etc.) que emiten VpCI/VCI, tal como se propone, por ejemplo, en los documentos US 4.124.549, US 4.290.912, US 5.139.700, US 6.464.899 B1, US 6.752.934 B2, US 6.787.065 B1, US 7.824.482, EP 1 218 567 A1 y EP 1 641 960 B1, se realiza actualmente según la experiencia adquirida en una medida particularmente elevada, aunque solo sea porque estos productos se pueden utilizar ventajosamente para la automatización de procesos de envasado.

No obstante, estos productos VpCI/VCI basados en polímeros generalmente tienen la desventaja de que los VpCI/VCI incorporados en el proceso de extrusión a través de la masa fundida polimérica están relativamente encerrados de forma fija en la matriz de polímero, a diferencia de los depósitos de VpCI/VCI descritos anteriormente en forma de polvo o en recubrimientos, y su emisión a partir de la misma solo es posible de un modo relativamente complicado. En las láminas VpCI/VCI, que habitualmente se utilizan actualmente con espesores de

capa d en el intervalo de $60 \mu\text{m} \leq d \leq 150 \mu\text{m}$, se pueden incorporar concentraciones de sustancias activas que no son tal elevadas como, por ejemplo, en los revestimientos de VpCI/VCI. Además, durante la extrusión de mezclas maestras y láminas en cuestión se producen habitualmente pérdidas de componentes VpCI/VCI que son difíciles de controlar debido a la carga térmica que, a este respecto, se origina. La experiencia ha demostrado, por lo tanto, que con ninguna de las combinaciones de materiales VpCI/VCI conocidas hasta la fecha se pueden proporcionar láminas que sean adecuadas para la protección contra la corrosión VCI de superficies metálicas propensas a la corrosión en un grado superior a la media, ya que debido a las razones mencionadas no se pueden establecer las fases de desarrollo relativamente cortas requeridas. Por lo tanto, las láminas VpCI/VCI que están actualmente disponibles comercialmente se utilizan principalmente como artículos producidos en masa que son tecnológicamente fáciles de aplicar, pero no son capaces de cumplir con los requerimientos más elevados con respecto a sus propiedades de protección contra la corrosión VCI.

Con el fin de mejorar esta situación y perfilar el envasado con láminas poliméricas con respecto al sistema VpCI/VCI introducido, se han dado a conocer varias propuestas. Parecen ser obvias, a este respecto, todas las medidas que permiten la emisión de los componentes VpCI/VCI integrados en láminas poliméricas solo en una sola dirección, orientada hacia la parte metálica que hay que proteger en el envase y equipar el lado opuesto como barrera para la misma.

Para ello se propone en los documentos US 5.393.457 A1, US 7.763.213 B2 y US 8.881.904 B2 revestir con una lámina de capa de barrera adicional el envase producido principalmente con una lámina que contiene VpCI/VCI alrededor de la parte metálica que hay que proteger. En el documento US 5.137.700, por otra parte, está previsto laminar la cara exterior de la lámina VpCI/VCI con una capa de metal o de plástico que actúa como barrera antes de su utilización como material de envasado y preestablecer la lámina equipada con los componentes VpCI/VCI como lado interior cuando se envasa la parte metálica que hay que proteger. La propuesta según el documento US 8.881.904 B2 de fabricar la lámina VpCI/VCI de múltiples capas desde el principio por coextrusión y, a este respecto, no dosificar ninguna mezcla maestra VpCI/VCI en la capa ubicada en el lado exterior, según nuestra propia experiencia, no conduce a que esta capa exterior de la lámina actúe posteriormente como una barrera contra la permeación de los componentes VpCI/VCI en forma de vapor. En cambio, la emisión de los componentes VpCI/VCI desde la capa interior hacia el espacio de gas del envase generalmente empeora, debido a que la reducción del gradiente de concentración requerido para la misma por la migración de las sustancias activas a la capa exterior inicialmente desprovista de sustancias activas comienza ya durante el almacenamiento de la lámina de coextrusión en un rollo y tiene como consecuencia una reducción del efecto VCI.

Como hasta la fecha no se ha podido lograr una aceleración de la emisión de los componentes VpCI/VCI en cuestión en el espacio interior del envase cerrado con la utilización de una lámina de capa de barrera adicional o equipando el lado exterior de una lámina que contiene VpCI/VCI como barrera de difusión, se propusieron otras medidas con el fin de acortar la denominada fase de desarrollo para el sistema VpCI/VCI integrado respectivamente en un envase de lámina para obtener mejores propiedades de protección contra la corrosión VCI. Un enfoque en esta dirección es, por ejemplo, el recubrimiento del lado interior de una lámina polimérica con un gel que contenga los componentes VpCI/VCI, fijado debajo de una lámina interna permeable a gases fabricada a partir de Tyvek® 1059 (DuPont) (véase, el documento US 7.763.213 B2), con la que también debería ser posible preestablecer proporciones significativamente más elevadas de los componentes VpCI/VCI que las que pueden lograrse mediante integración directa en una lámina de poliolefina por extrusión.

Otro enfoque aproximadamente similar consiste en introducir componentes VpCI/VCI individuales o varios componentes VpCI/VCI en un adhesivo apto para recubrir posteriormente con el mismo el lado interior de las láminas poliméricas según sea necesario (veánse, por ejemplo, los documentos EP 2 347 897 A1, EP 2 730 696 A1, EP 2 752 290 A1 y US 2015/0018461 A1). Si se ha seleccionado un adhesivo que es compatible con los componentes VpCI/VCI introducidos y que se endurece como una capa porosa, se logran realmente tasas de emisión más altas de estos componentes en comparación con las láminas en las que los componentes VpCI/VCI se han integrado durante la extrusión.

Y finalmente, también se ha propuesto esparcir un sistema VpCI/VCI como un polvo finamente disperso directamente en la lámina utilizada como material de envasado (véase, por ejemplo, el documento US 8.603.603), disponerlo como una pieza prensada con un alto nivel de carga (denominada premezcla, véase el documento US 6.787.065 B1) junto a las partes metálicas que hay que proteger, o introducirlo en forma de pequeños gránulos en un material espumado poroso que presenta una forma plana, habiéndose laminado en el otro lado del mismo una lámina fina de poliolefina (véanse, por ejemplo, los documentos US 5.393.457 y US 9.435.037 B2), que representan otras posibilidades de proporcionar dentro de un envase de lámina un sistema VpCI/VCI que se sublima con una baja resistencia en una proporción relativamente alta.

Hasta la fecha, sin embargo, todas estas propuestas son demasiado costosas en términos de materiales y costes, por lo que en la práctica al diseñar envases de protección contra la corrosión de alto rendimiento se prefiere recurrir, basándose en la experiencia, a las variantes de aplicación de sistemas VpCI/VCI consideradas clásicas ya mencionadas al principio.

Como es bien sabido, estos también incluyen los aceites que contienen VpCI/VCI, existiendo una demanda cada vez mayor de productos de este tipo que sean adecuados para la protección contra la corrosión VCI de componentes que consisten en diferentes metales y condiciones de mecanizado. Se sabe que un aceite de este tipo que contiene VpCI/VCI protege contra la corrosión no solo el sustrato metálico en cuestión sobre el que se ha aplicado como una película fina, sino también regiones superficiales del mismo componente u objetos metálicos vecinos, que debido a su geometría (por ejemplo, orificios, muescas estrechas, capas de chapa plegadas) no pudieron recubrirse con una película de aceite. Para ello, como con todos los depósitos de VpCI/VCI mencionados anteriormente, es necesario nuevamente que los componentes VpCI/VCI emitidos ahora por el aceite como material vehículo dentro de espacios cerrados (por ejemplo, envases, recipientes, cavidades) alcancen a través de la fase vapor las regiones superficiales de partes metálicas no cubiertas con el aceite, en las que forman una película de adsorción que protege contra la corrosión.

En los documentos de patente US 919.778, US 3.398.095, US 3.785.975, US 8.906.267, US 1.224.500 y JP 07145490 A, por ejemplo, se describen aceites VpCI/VCI. Dado que estos aceites VpCI/VCI emiten inhibidores de la corrosión volátiles y también protegen las regiones de superficies metálicas no cubiertas con aceite a través de la fase gaseosa, difieren claramente de aceites conservantes cuyas propiedades de protección contra la corrosión se han mejorado con la introducción de inhibidores de la corrosión no volátiles y, por lo tanto, solo actúan en contacto directo. Aceites de protección contra la corrosión de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.681.506, US 7.014.694 B1 y WO 2016/022406 A1.

No obstante, la mayor parte de los aceites VpCI/VCI que se han conocido hasta la fecha solo se han perfilado para la protección contra la corrosión VCI de materiales ferrosos. Habitualmente contienen mayores proporciones de una o varias aminas, de forma que para su migración dentro de la fase de aceite y su emisión a la atmósfera puede ser eficaz un gradiente de concentración relativamente alto. Su fase de desarrollo requerida para desarrollar su efecto VCI es también, por lo tanto, correspondientemente corta. A este respecto, la amina que alcanza la superficie metálica que hay que proteger a través de la fase gaseosa asegura un valor del pH de la superficie alcalino en el agua condensada allí a partir del aire húmedo en el que la POL de los materiales ferrosos habituales es estable (véase, por ejemplo: E. Kunze (ed.) loc. cit.). La experiencia ha demostrado que estos aceites VpCI/VCI basados en aminas no son adecuados para la protección contra la corrosión VCI de metales no ferrosos (por ejemplo, materiales a base de Al y Cu) y de aceros galvanizados, ya que su POL se degrada a estos valores de pH de superficie elevados con formación de complejos hidroxilo y posteriormente comienza a producirse corrosión.

La utilización de aminas que tienen ya una presión de vapor o de sublimación en condiciones normales como VCI/VpCI se ha puesto en práctica desde hace muchos años y se ha descrito en numerosas patentes (véanse, por ejemplo, E. Vuorinen, *et.al*, *loc.cit.* y el documento US 8.906.267 B2). Actualmente, a este respecto, este se limita preferentemente a las aminas cíclicas dicitohexilamina y ciclohexilamina (véanse, por ejemplo, los documentos US 4.275.835, US 5.393.457, US 6.054.512, US 6.464.899 B1, US 9.435.037 y US 9.518.328 B1) y las diversas alcanolaminas primarias y terciarias, tales como 2-aminoetanol y trietanolamina, o sus sustitutos correspondientes (véanse, por ejemplo, E. Vuorinen, *et.al*, *loc.cit.* y los documentos U.S. 6.752.934 B2 y US 8.906.267 B2).

Por el contrario, las aminas secundarias anteriormente recomendadas para su utilización, tales como dietanolamina, morfolina, piperidina, etc. apenas se utilizan técnicamente después de que se supo que estas se nitrosan fácilmente dando N-nitrosaminas cancerígenas en el aire incluso en condiciones normales.

Dado que las aminas cíclicas y los aminoalcoholes son líquidos en condiciones normales, en primer lugar, deben transformarse al estado sólido mediante la formación de sal para las aplicaciones mencionadas anteriormente (por ejemplo, para emisores que contienen polvo o para su incorporación en materiales de soporte poliméricos). Los carbonatos, nitritos, nitratos, molibdatos y carboxilatos de amina en cuestión, siendo estos últimos principalmente los benzoatos y los caprilatos de amina, se encuentran actualmente entre los VCI/VpCI más comunes para la protección contra la corrosión de materiales ferrosos (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0 990 676 B1, US 4.124.549, US 5.137.700, US 393.457, US 6.464.899 A1, US 8.603.603 B2, US 9.435.037, US 9.518.328 B2 y JP 2016-117920 A).

En particular, en el caso de los carboxilatos de amina, tanto el componente de amina como también el ácido carboxílico asociado son volátiles y, como resultado, ambos alcanzan la superficie metálica que hay que proteger a través de la fase vapor. El valor del pH de la superficie que se establece allí en presencia de vapor de agua generalmente se encuentra en un intervalo neutro, por lo que el efecto de protección contra la corrosión con respecto a metales no ferrosos generalmente se ve ventajosamente influenciado. Por el contrario, como ya se ha destacado, las aminas por sí solas conducen a valores del pH de la superficie alcalinos más altos, que conducen a la aparición de corrosión, sobre todo en el caso de materiales basados en aluminio y aceros galvanizados.

Dado que las aminas generalmente tienen presiones de vapor más altas en comparación con los ácidos carboxílicos asociados en condiciones normales, la experiencia ha demostrado que, especialmente en láminas en las que se han incorporado carboxilatos de amina como VCI/VpCI, los componentes de amina se agotan preferentemente con el paso del tiempo. Esto significa inevitablemente que solo los ácidos carboxílicos remanentes se emiten a partir de láminas de este tipo que se encuentran en uso o han estado colocadas durante mucho tiempo.

Sin embargo, si alcanzan las superficies metálicas que hay que proteger a través de la fase vapor exclusivamente ácidos carboxílicos, se establecen valores de pH de superficie ácidos pequeños en presencia de aire húmedo. Con ello se evita la adsorción de las especies de carboxilato en la POL de la superficie metálica que hay que proteger y, por lo tanto, se contrarresta la inhibición de la corrosión (véase, por ejemplo: N.S. Nhlapo, tesis "TGA-FTIR study of vapours released by volatile corrosion inhibitor model systems", Fac. Chem. Engng., Univ. of Pretoria, S.A., julio de 2013). No obstante, en el caso de materiales ferrosos, en particular, inicialmente no se produce, a este respecto, la formación de productos de corrosión visibles porque, como es bien sabido, su POL se convierte en una capa fina de cubierta de carboxilato de hierro que es imperceptible sin procedimientos ópticos modernos. Sin embargo, dado que dichas capas finas de conversión de tipo salino son porosas, se produce finalmente con la exposición continua al aire húmedo en el material a base de hierro presente en los poros una corrosión con desprendimiento de hidrógeno y con formación de productos de corrosión visibles, como es el caso, casi de inmediato, de materiales de aluminio y aceros galvanizados bajo la acción de medios acuosos ácidos. La experiencia ha demostrado que las preparaciones VCI/VpCI con carboxilatos de amina son, en el mejor de los casos, adecuadas para la protección contra la corrosión a corto plazo de materiales ferrosos, pero no son adecuadas para la protección de componentes metálicos mixtos.

Lo mismo se aplica a la utilización de los nitritos que actúan como pasivadores. Con estas sales de ácido nitroso, se puede lograr que la POL de materiales ferrosos se reproduzca espontáneamente si se ha destruido por disolución química parcial o eliminación mecánica local (abrasión, erosión) (véanse, por ejemplo, E. Vuorinen, et.al, loc.cit. y el documento U.S. 6.752.934 B2). Por lo tanto, se llevan utilizando también durante bastante tiempo como VCI/VpCI. En particular, la sal nitrito de dicitohexilamonio (DICHAN), relativamente volátil, se lleva utilizando como VCI para la protección de materiales ferrosos desde hace más de 70 años (véase, por ejemplo, Vuorinen et al, loc. Cit.). Hasta hace poco, este DICHAN ha sido mencionado en numerosos documentos de patente como componente de composiciones VCI/VpCI (por ejemplo: documentos US 5.393.457, US 6.054.512, US 6.752.934 B2, US 9.435.037, JP 2016-117920 A y EP 0 990 676 B1), pero siempre solo para la protección contra la corrosión VCI de materiales ferrosos. Todas las formulaciones conocidas que contienen DICHAN, en la mayor parte de los casos complementados con componentes adicionales tales como molibdatos anhidros, carboxilatos, benzotriazol o toliltriazol (véanse, por ejemplo, los documentos US 5.137.700, US 5.393.457 y US 6.054.512) han demostrado hasta la fecha ser inadecuadas para la protección de componentes metálicos mixtos con materiales de aluminio y cobre, así como de aceros galvanizados por varias razones.

En un esfuerzo por desarrollar medios de envasado VpCI/VCI que puedan utilizarse no solo para la protección de materiales ferrosos, sino al menos también para aceros galvanizados y materiales de aluminio, se han propuesto varios sistemas VpCI/VCI desprovistos de amina en los que se combina una sal de ácido nitroso (nitrito de amonio o de metal alcalino) con otras sustancias capaces de sublimarse, tales como diversos ácidos carboxílicos saturados o insaturados o sus sales alcalinas, un fenol polisustituido y/o un éster alifático de un ácido hidroxibenzoico (véanse, por ejemplo, los documentos US 4.290.912, US 6.464.899 B1, US 6.752.934, US 6.787.065 B1, EP 1 641 960 B1 y KR 1020160011874 A).

Sin embargo, otras propuestas prefieren combinaciones de sustancias desprovistas de aminas y nitritos, constituidas, por ejemplo, por diversos ácidos carboxílicos saturados o insaturados o sus sales de metales alcalinos en combinación con un éster alifático de un ácido mono- o dihidroxibenzoico, una amida aromática y, en caso necesario, completadas con benzotriazol o toliltriazol para la protección de materiales de Cu (véanse, por ejemplo, los documentos US 4.124.549, US 4.374.174, US 7.824.482).

Con la adición de fenoles polisustituidos capaces de sublimarse, insolubles en agua, pero volátiles en vapor de agua, seleccionados (véanse, por ejemplo, los documentos US 4.290.912, US 6.752.934, US 7.824.482, EP 1641960 B1), terpenos bicíclicos y naftalenos sustituidos alifáticos (véase, por ejemplo, el documento US 6.752.934) se logró, de hecho, mejorar la emisión de los componentes VpCI/VCI contenidos en la combinación de sustancias respectiva incluso en condiciones normales, especialmente en aire con una humedad relativa más elevada, y llevarla al nivel habitual de las aminas. No obstante, la protección contra la corrosión VCI resultante tanto para los metales ferrosos como también para los metales no ferrosos habituales requiere depósitos de sustancia activa comparativamente muy cargados, ya que además de los componentes VpCI/VCI en cuestión deben incorporarse incluso mayores proporciones de las sustancias que actúan como vehículos.

Con la combinación de VpCI/VCI propuesta en el US documento 8.906.267 B2, que está constituida por un aminoalquidol con C₃ a C₅, una monoalquilurea, una pirimidina preferentemente polisustituida y benzotriazol, se pudo lograr una buena protección contra la corrosión VCI para objetos constituidos por varios metales y estados de superficie, sin añadir sustancias que actúen como vehículos.

En particular, cuando las combinaciones VpCI/VCI se incorporan en aceites minerales o sintéticos, las sales inorgánicas y orgánicas tales como nitritos, nitratos y carboxilatos de metales alcalinos no son adecuadas porque no son suficientemente solubles en los mismos. Dichos aceites VpCI/VCI, por lo tanto, se han formulado principalmente en el pasado mediante la utilización de aminas como componentes de VCI (véanse, por ejemplo, los documentos US 919.778, US 1.224.500, US 3.398.095, US 3.785.975 y JP 07145490 A), a veces complementadas con otros aditivos volátiles, tales como ácidos alquilcarboxílicos C₆ a C₁₂ y ésteres de ácidos

grasos insaturados (véase el documento US 3.398.095). En el documento JP 07145490 A se reivindican, en cambio, preparaciones con carboxilatos de etanolamina, morfolina, ciclohexilamina y diversos sulfonatos. Sin embargo, todas estas recetas tienen en común que en condiciones normales, es decir a temperaturas < 60 °C, solo se emiten y son eficaces como VpCI/VCI los componentes de amina.

Dichos aceites VpCI/VCI, por lo tanto, son exclusivamente adecuados para la protección contra la corrosión VCI de materiales a base de hierro. En el caso del zinc y el aluminio, como se sabe, junto con agua condensada, generalmente provocan una alcalinización demasiado elevada de las superficies, lo que tiene como consecuencia una corrosión intensa con la formación de zincatos o aluminatos, antes de que se formen finalmente los hidróxidos y carbonatos básicos, para la que se utiliza habitualmente el término herrumbre blanca. Los materiales de cobre, por otra parte, a menudo sufren corrosión por la influencia de aminas con formación de complejos de Cu-amina.

Para contrarrestar esta deficiencia, puede incorporarse la combinación VpCI/VCI propuesta en el documento US 8.906.267 B2 de un aminoalquildiol con C₃ a C₅, una monoalquilurea, una pirimidina preferentemente polisustituida y benzotriazol en un aceite mineral o aceite sintético a través de un solubilizante de tal forma que se produzca un aceite VpCI/VCI con el que se pueda configurar una buena protección contra la corrosión VCI para una amplia gama de metales de utilización habitual. Paralelamente, se ha demostrado que es desventajoso que solo se puedan incorporar proporciones relativamente pequeñas de los componentes VpCI/VCI, dado que el efecto VCI, que es muy bueno en el caso de preparaciones recién preparadas, disminuye cada vez más durante aplicaciones a largo plazo. Lo mismo podría observarse si un aceite VpCI/VCI de este tipo se diluyera con un aceite mineral común.

Para satisfacer la demanda de aceites equipados con VpCI/VCI para afrontar la protección temporal contra la corrosión de metales ferrosos y no ferrosos con pequeñas cavidades debidas a su diseño, se requieren, en consecuencia, nuevos tipos de sistemas VpCI/VCI, cuya aplicación en la práctica no esté asociada a las desventajas descritas. A este respecto, presentan un particular interés las preparaciones que puedan procesarse para dar no solo un aceite VpCI/VCI, sino por lo menos también dispensadores de VpCI/VCI (mezclas de componentes de VpCI/VCI en polvo en bolsas, cápsulas, etc.) y materiales de envasado recubiertos de VpCI/VCI (por ejemplo, papeles, cartones, materiales espumados).

Con combinaciones de dichos VpCI/VCI que sean totalmente compatibles entre sí, podrían producirse envases de protección contra la corrosión VCI que sean particularmente eficaces y de larga duración para las aplicaciones mencionadas, por ejemplo envases para la conservación de bloques de motor tratados con aceite VpCI/VCI en recipientes cerrados con tapas, en los que se han colocado adicionalmente bolsas, cápsulas, etc. emisoras de VCI, o recortes de papel o de material espumado recubiertos con VCI para garantizar siempre, también en caso de un almacenamiento a largo plazo, la saturación del espacio de gas del recipiente en cuestión con los componentes VpCI/VCI como requisito previo para mantener la protección contra la corrosión VCI.

El objetivo de la invención es proporcionar sustancias y combinaciones de sustancias inhibitoras de la corrosión capaces de evaporarse o de sublimarse mejoradas con respecto a los inhibidores de la corrosión que actúan a través de fase vapor volátiles habituales que presentan las desventajas mencionadas, que tanto como mezcla en polvo como también incorporadas en recubrimientos y aceites en condiciones climáticas de interés práctico dentro de envases técnicos y recipientes cerrados análogos se evaporen o se sublimen con suficiente velocidad desde el depósito correspondiente, por ejemplo una bolsa que contiene los componentes VpCI/VCI, un recubrimiento que contiene los componentes VpCI/VCI en un soporte tal como papel, cartón o material espumado, o un aceite que contiene los componentes VpCI/VCI, y después de su adsorción y/o su condensación en la superficie de las partes metálicas que se encuentran en este espacio garantizan en el mismo condiciones en las cuales los metales de utilización habitual estén protegidos de forma fiable contra la corrosión atmosférica.

Sorprendentemente, estos objetivos pudieron lograrse según la invención proporcionando la combinación de sustancias según la reivindicación 1. Aspectos más específico y formas de realización preferidas de la invención son objeto de las reivindicaciones adicionales.

La combinación de sustancias según la invención comprende al menos los componentes siguientes:

- (1) una 1,4-benzoquinona sustituida,
- (2) un carbamato aromático o alicíclico sustituido,
- (3) un fenol polisustituido y
- (4) una pirimidina monosustituida.

Las proporciones de los diversos componentes pueden variar dependiendo del campo de aplicación específico, y un experto en la técnica puede determinar fácilmente las composiciones adecuadas en este campo por medio de ensayos rutinarios.

En una forma de realización preferida de la invención la combinación de sustancias inhibitoras de la corrosión contiene del 1 al 30% en masa del componente (1), del 5 al 40% en masa del componente (2), del 2 al 20% en

masa del componente (3) y del 0,5 al 10% en masa del componente (4), respectivamente con respecto a la cantidad total de la combinación de sustancias.

5 A este respecto, la 1,4-benzoquinona sustituida se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en 1,4-benzoquinonas sustituidas con alquilo o alcoxi, en particular tetrametil-1,4-benzoquinona (duroquinona), trimetil-1,4-benzoquinona, 2,6- dimetoxi-1,4-benzoquinona (DMBQ), 2,5-dimetoxi-1,4-benzoquinona, 2-metoxi-6-metil-1,4-benzoquinona y combinaciones de las mismas.

10 El carbamato sustituido aromático o alicíclico se selecciona preferentemente de entre el grupo que comprende carbamato de bencilo, carbamato de fenilo, carbamato de ciclohexilo, carbamato de p-tolilo y combinaciones de los mismos.

15 El fenol polisustituido se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en 5-metil-2-(1-metiletil)fenol (timol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), 2-terc-butil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 2,6-dimetoxifenol (siringol) y combinaciones de los mismos.

20 La pirimidina monosustituida se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en 2-aminopirimidina, 4-aminopirimidina, 2-metilpirimidina, 4-metilpirimidina, 5-metoxipirimidina, 5-etoxipirimidina, 4-fenilpirimidina, 2-fenoxipiridina, 4-(N,N-dimetilamino)pirimidina y combinaciones de las mismas.

25 En la combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según la invención, los componentes (1) a (4) pueden estar presentes, por ejemplo, en forma mezclada entre sí o dispersada en agua o también en forma premezclada en un solubilizante que sea miscible con aceites minerales y aceites sintéticos.

Este solubilizante es preferentemente un arilalquileteralcohol habitual para preparaciones de aceite, tal como, por ejemplo, fenoxietanol (Protectol PE), en el que los componentes están presentes en forma disuelta o dispersada.

30 Además de los componentes (1) a (4) según la invención y, dado el caso, el solubilizante, las combinaciones de sustancias inhibidoras de la corrosión según la invención también pueden contener sustancias ya incorporadas como inhibidores de la corrosión en fase vapor individualmente o como una mezcla de las mismas.

35 La composición de las combinaciones de sustancias inhibidoras de la corrosión según la invención se ajusta preferentemente de forma que en el intervalo de temperatura de hasta +80 °C a una humedad relativa (HR) \leq 98% todos los componentes se evaporen o se sublimen en una cantidad y a una velocidad suficientes para la protección contra la corrosión en el espacio de vapor.

40 Según la invención, estas combinaciones de sustancias se utilizan directamente en forma de mezclas correspondientes o se incorporan según procedimientos conocidos de por sí durante el proceso de fabricación de materiales de envasado VpCl/VCl y preparaciones de aceite, de forma que estos materiales de envasado o aceites actúen como depósito de VCl y las propiedades de protección contra la corrosión de las combinaciones de sustancias según la invención puedan desarrollarse de forma particularmente ventajosamente.

45 En una forma de realización, las combinaciones de sustancias inhibidoras de la corrosión se utilizan como inhibidor de la corrosión volátil (VPCI, VCl) en forma de mezclas de polvo fino o piezas prensadas (pellets) fabricadas a partir del mismo en el envasado, el almacenamiento o el transporte de materiales metálicos.

50 No obstante, las combinaciones de sustancias inhibidoras de la corrosión también se pueden incorporar en materiales de recubrimiento o soluciones de recubrimiento, preferentemente en un medio acuoso/orgánico, y/o materiales compuestos coloidales, para recubrir con los mismos materiales de soporte tales como papel, cartón, materiales espumados, tejidos textiles, telas no tejidas y materiales planos similares durante el proceso de fabricación de materiales de envasado que emiten VCl y utilizarlos posteriormente en procesos de envasado, almacenamiento y transporte.

55 En otra forma de realización, las combinaciones de sustancias inhibidoras de la corrosión se utilizan para fabricar aceite de protección contra la corrosión VCl desde el que se emiten inhibidores de la corrosión en fase vapor (VPCI, VCl).

60 Un aceite de protección contra la corrosión VCl de este tipo comprende un aceite mineral o un aceite sintético y del 0,5 al 5% en masa, de forma más preferida del 0,8 al 3% en masa, con respecto a la fase oleosa, de una combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según la invención, opcionalmente en un solubilizante. La composición se ajusta preferentemente de forma que desde el aceite VCl en el intervalo de temperatura de hasta 80 °C a una humedad relativa (HR) \leq 98% se evaporen o se sublimen todos los componentes inhibidores de la corrosión en una cantidad y a una velocidad suficiente para la protección contra la corrosión en el espacio de vapor.

65 Las combinaciones de sustancias según la invención se utilizan sobre todo para proteger la amplia gama de metales de utilización habitual, en particular hierro, cromo, níquel, aluminio, cobre y sus aleaciones, así como

aceros galvanizados, en envases y durante el almacenamiento en espacios cerrados análogos, contra la corrosión atmosférica.

5 Las combinaciones de sustancias según la invención están desprovistas de nitritos y de aminos y, ventajosamente, están constituidas exclusivamente por sustancias que pueden procesarse de forma fácil y exenta de riesgos según procedimientos conocidos de por sí y que están clasificadas como no tóxicas y no peligrosas para el medio ambiente en las proporciones que se van a utilizar. Por lo tanto, son particularmente adecuadas para la fabricación de materiales de envasado de protección contra la corrosión, que se pueden utilizar de forma económica a gran escala y sin ningún riesgo potencial significativo.

10 Para la incorporación de las combinaciones de sustancias según la invención en depósitos de VpCl/VCl o en materiales de envasado y aceites que actúen como tales, generalmente es aconsejable mezclar entre sí en primer lugar las sustancias individuales en estado exento de agua de la forma más intensa posible utilizando procedimientos conocidos de por sí.

15 Las combinaciones de sustancias según la invención se formulan preferentemente dentro de las siguientes relaciones en masa:

20 Componente (1): del 1 al 30%

 Componente (2): del 5 al 40%

 Componente (3): del 2 al 20%

25 Componente (4): del 0,5 al 10%

30 El objeto de la solicitud se explica con más detalle en los ejemplos siguientes. Como también se puede deducir a partir de los mismos, el tipo y la proporción de los componentes individuales presentes en la mezcla según la invención y la proporción de la mezcla en el depósito de VpCl/VCl respectivo dependen solo de las condiciones de fabricación del producto que emite VpCl/VCl en cuestión y de los coadyuvantes de procesamiento requeridos para ello, pero no del tipo de metal que hay que proteger contra la corrosión.

Ejemplo 1:

35 Con los componentes anhidros de la combinación de sustancias según la invención y otras sustancias anhidras que sirven como coadyuvantes de procesamiento se produjo la preparación VCI (1) según la invención siguiente:

10,0 % en masa	Tetrametil-1,4-benzoquinona (duroquinona)
8,0 % en masa	Carbamato de bencilo
6,0 % en masa	5-Metil-2-(1-metiletil) fenol (timol),
6,0 % en masa	5-Etoxipirimidina
20,0 % en masa	Gel de sílice (SiO ₂)
10,0 % en masa	Benzoato de sodio (micronizado, d ₉₅ ≤ 10 μm)
8,0 % en masa	1-H-Benzotriazol
1,0 % en masa	2-(2H-Benzotriazol-2-il)-p-cresol (Tinuvin P, CIBA)
30,0 % en masa	Cera de PE no polar (CWF 201, ALROKO)
1,0 % en masa	Estearato de calcio (d ₉₅ ≤ 8 μm)

40 Respectivamente, se envasaron 0,5 g de esta mezcla en polvo cuidadosamente homogeneizada en una bolsa pequeña prefabricada de Tyvek® 1057 D (54 g/m²), una lámina de plástico permeable al vapor, cuya abertura se cierra por soldadura, y esta bolsa se dispone después sobre una pieza insertada en el suelo provista de orificios realizada en PMMA, que garantiza una distancia de aproximadamente 15 mm desde la superficie de la base del tarro Weck que sirve para alojar la disposición de ensayo (Weck® es una marca registrada) (volumen 1 l) 15 mm. Por debajo de esta pieza insertada en el suelo se habían dosificado previamente 15 ml de agua desionizada. Sobre la pieza insertada en el suelo se dispuso un listón de PMMA provisto de muescas de 5 cm de profundidad junto a la bolsa Tyvek® rellena. En cada caso, 4 planchas de ensayo cuidadosamente limpiadas (90 x 50 x d) mm de diferentes tipos se dispusieron en posición vertical con una inclinación de aproximadamente 15° con respecto a la horizontal a una distancia de 10 mm una de otra. Para cada tarro Weck había 1 plancha de ensayo fabricada en acero DC 03, laminado en frío, bajo en carbono, material N° 1.0347, d = 0,5 mm, aluminio 99,5, d = 0,625 mm (ambas de Q-Panel Cleveland), Cu-ETP (MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH), d = 0,5 mm y acero galvanizado por inmersión en caliente DX56D + Z140MBO (recubrimiento de zinc de grano fino, 140 g/m² - 70/70 g/m² - 10 μm, ArcelorMittal), d = 0,8 mm.

55 Los tarros Weck con las láminas de ensayo, el agua desionizada y la combinación de sustancias según la invención se cerraron herméticamente, para lo cual se utilizó en cada caso una tapa con un anillo de sellado y tres abrazaderas tensoras. Después de un tiempo de espera de 16 horas a temperatura ambiente, la denominada fase

de desarrollo de los componentes VCI dentro del recipiente pudo considerarse completada. Los tarros Weck individuales se expusieron después durante 16 h en un armario calefactor según la norma DIN 50011-12 a 40 °C, y después nuevamente durante 8 h a temperatura ambiente. Esta carga cíclica (1 ciclo = 24 h) se interrumpió brevemente después de cada 7 ciclos, los tarros Weck se abrieron durante aproximadamente 2 minutos para reemplazar de nuevo el oxígeno del aire que dado el caso había reaccionado e inspeccionar el estado de la superficie de las planchas. La exposición se concluyó después de un total de 35 ciclos y cada cuerpo de ensayo se valoró visualmente en detalle fuera de los tarros Weck.

Con referencia a la mezcla de sustancias VCI (1) según la invención, se sometieron a prueba de la misma forma porciones de 0,5 g de un polvo VCI disponible en el mercado. Este polvo VCI de referencia (R1) consistía en

28,8% en masa	Benzoato de dicitlohexilamina
67,1% en masa	Benzoato de ciclohexilamina
1,5% en masa	1-H-Benzotriazol
2,6% en masa	Gel de sílice (SiO ₂)

Resultado del ensayo:

Las planchas de ensayo de los 4 metales diferentes que se habían utilizado junto con la mezcla de materiales VCI (1) según la invención tenían una apariencia sin cambios después de 35 ciclos en las 4 preparaciones de ensayo paralelas.

En las preparaciones de ensayo con el sistema de referencia R1 disponible comercialmente, únicamente las planchas de DC 03 estaban aún exentas de corrosión después de 35 ciclos. Las planchas de Al 99,5 estaban recubiertas en ambos lados con una capa de deslustre de color marrón amarillento y precipitados puntiformes blancos individuales, las planchas de Cu-ETP, respectivamente, tenía manchas oscuras partiendo desde la parte superior que se extendían hacia abajo hasta formar una capa de deslustre de color negro. En la mayor parte de las preparaciones de ensayo, las planchas de ensayo fabricadas a partir de acero galvanizado se caracterizaron ya después de 7 ciclos por unas costras iniciales de herrumbre blanca en forma de parche en las regiones de los bordes, que crecieron superficialmente durante los ciclos de ensayo posteriores.

En consecuencia, el sistema de referencia R1 disponible en el mercado solo es adecuado para la protección contra la corrosión VCI de materiales a base de hierro. El ejemplo descrito resalta muy favorablemente el efecto VCI de la combinación de sustancias VCI (1) según la invención, en comparación con el anterior, con respecto a los metales de utilización habitual.

Ejemplo 2

Se fabricó un agente de recubrimiento VCI (2) de la composición siguiente incorporando componentes exentos de agua de la combinación de sustancias según la invención y otras sustancias requeridas como auxiliares de procesamiento a una dispersión acuosa de poliacrilato (PLEXTOL® BV 411, PolymerLatex):

1,0% en masa	2,6-Dimetoxi-1,4-benzoquinona (DMBQ)
1,0% en masa	Carbamato de bencilo
1,5% en masa	Timol
2,5% en masa	2-Aminopirimidina
55,0% en masa	PLEXTOL BV 411
6,0% en masa	Metiletilcetona
16,0% en masa	Agua desionizada
10,0% en masa	Benzoato de sodio (micronizado, d ₉₅ ≤ 10 μm)
6,0% en masa	Espesante de polímeros (Rheovis VP 1231. BASF)
1,0% en masa	Antiespumante (AGITAN 260/265, MÜNZING Chem.)

y, con el mismo se recubrieron bandas de papel (papel Kraft 70 g/m²) con una aplicación en húmedo de 15 g/m². Inmediatamente después de secar el papel VCI (2) según la invención fabricado de esta forma al aire, se sometió a prueba su efecto de protección contra la corrosión en comparación con un papel de protección contra la corrosión disponible comercialmente que sirve como sistema de referencia (R2).

El sistema de referencia disponible comercialmente (R2) con un gramaje de 66 g/m² contenía las sustancias activas siguientes según un análisis químico:

6,2% en masa	Caprilato de trietanolamina
3,4% en masa	Caprinato de monoetanolamina
1,4% en masa	Benzotriazol
6,7% en masa	Benzoato de sodio

En comparación con la combinación de sustancias según la invención de la preparación VCI (2), la proporción total de componentes de sustancias activas en el sistema de referencia (R2) fue aproximadamente tres veces mayor.

5 Para los ensayos comparativos, se utilizaron de nuevo de forma análoga al ejemplo 1 unas planchas de ensayo de acero DC 03, laminado en frío, bajo en carbono, material N° 1.0347, d = 0,5 mm, aluminio 99,5, d = 0,625 mm (ambos de Q-Panel Cleveland), Cu-ETP (MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH), d = 0,5 mm y acero galvanizado por inmersión en caliente (recubrimiento de zinc de grano fino, 140 g/m² - 70/70 g/m² - 10 µm, ArcelorMittal), d = 0,8 mm. El ritual de ensayo correspondió nuevamente al descrito en el ejemplo 1. La única diferencia ahora era que, en lugar de la mezcla de polvo VCI proporcionada en una bolsa Tyvek, los tarros Weck 10 individuales ahora estaban forrados con el papel VCI. Esto se realizó respectivamente con 1 recorte circular con un diámetro de 8 cm en la parte inferior, una envoltura de 13 x 28 cm y otro recorte circular con un diámetro de 9 cm para la tapa, siempre con el lado recubierto orientado hacia la pieza insertada con las planchas de ensayo que hay que proteger contra la corrosión. Después de cargar de nuevo los 15 ml de agua desionizada y de colocar el listón con muescas con las 4 planchas de la pieza perforada insertada en el suelo, se cerró el tarro Weck y se llevó a cabo la carga climática tal como se describe en el ejemplo 1. 15

A este respecto, se especificó inicialmente de nuevo un tiempo de espera de 16 h a temperatura ambiente como la denominada fase de desarrollo de los componentes VCI dentro del recipiente cerrado. Los tarros Weck 20 individuales se expusieron nuevamente durante 16 h en un armario de calentamiento según la norma DIN 50011-12 a 40 °C, después durante 8 h a temperatura ambiente. Esta carga cíclica (1 ciclo = 24 h) se interrumpió brevemente después de cada 7 ciclos, los tarros Weck se abrieron durante aproximadamente 2 minutos para reemplazar de nuevo el oxígeno del aire que dado el caso había reaccionado e inspeccionar el estado de la superficie de las planchas. La exposición se terminó después de un total de 35 ciclos y cada cuerpo de ensayo se valoró visualmente en detalle fuera de los tarros Weck. 25

Resultado del ensayo:

Las distintas planchas de ensayo que se habían utilizado junto con el papel VCI producido en base a la mezcla de 30 sustancias según la invención VCI (2) tenían una apariencia sin cambios después de 35 ciclos en las 4 preparaciones de ensayo paralelas.

En las preparaciones de ensayo con el sistema de referencia R2 disponible comercialmente, solo las planchas de ensayo de DC 03 permanecieron desprovistas de productos de herrumbre visibles durante los 35 ciclos, pero se 35 caracterizaron por una apariencia mate en comparación con el estado inicial. Las planchas de ensayo fabricadas de Al 99,5 presentaban en ambos lados películas de deslustre oscuras que no se pueden limpiar.

Después de solo 7 ciclos se encontraron en los bordes de las planchas de ensayo de acero galvanizado costras 40 iniciales de herrumbre blanca, que también aumentaron significativamente a lo largo de la superficie a medida que la carga continuaba. El aspecto de las planchas de ensayo fabricadas a partir de Cu-ETP fue no uniforme después de 35 ciclos. Mientras que la apariencia de las superficies de las planchas se mantuvo sin cambios en 2 preparaciones de ensayo, las planchas en cuestión se cubrieron en las preparaciones de ensayo restantes en algunas zonas con una película de deslustre negra fina que no se puede limpiar. Este hallazgo no pudo excluirse tampoco al repetir los ensayos.

45 Por lo tanto, el sistema de referencia R2 solo es adecuado para la protección contra la corrosión VCI de materiales a base de hierro, mientras que, para materiales a base de Cu, las sustancias activas emitidas por el sistema de referencia R2 se adsorben de forma evidente en concentraciones específicas tan diferentes que se producen defectos en el efecto de protección contra la corrosión VCI. Por el contrario, el papel de VCI (2) producido en base a la combinación de materiales según la invención, como muestra el ejemplo, ha desarrollado propiedades VCI 50 fiables en comparación con los metales de utilización habitual incluso en condiciones de aire extremadamente húmedo con exposición a largo plazo.

Ejemplo 3

55 Se produjo un aceite de protección contra la corrosión VCI (3) de la composición siguiente mediante la adición de componentes exentos de agua de la combinación de sustancias según la invención y otras sustancias requeridas como auxiliares de procesamiento a un aceite mineral disponible comercialmente:

0,6% en masa	Duroquinona
0,1% en masa	Carbamato de bencilo
0,2% en masa	Timol
0,2% en masa	4-Fenilpirimidina
92,7% en masa	Aceite mineral con agente tixotrópico de cera normal (aceite base BANTLEON® LV 16-050-2)
6,0% en masa	Fenoxietanol
0,2% en masa	Toliltriazol (TTA, COFERMIN®)

Después de una agitación intensa, el aceite VCI (3) según la invención dio como resultado un fluido ópticamente transparente, caracterizado por una viscosidad cinemática promedio de $25 \pm 3 \text{ mm}^2/\text{s}$ (20°C). Con referencia al aceite VCI (3) según la invención, un aceite VCI disponible comercialmente de aproximadamente la misma viscosidad cinética promedio se sometió a prueba de forma análoga. Este aceite VCI de referencia R3, también formulado a base de un aceite mineral, contenía las sustancias activas siguientes según un análisis químico:

11,3 g/kg	Diciclohexilamina
8,2 g/kg	Dietilaminoetanol
15,1 g/kg	3.5.5-Ácido trimetilhexanoico
3,6 g/kg	Ácido benzoico

Para ensayos comparativos, se utilizaron planchas de ensayo de acero DC 03, laminado en frío, bajo en carbono, material N° 1.0347, $d = 0,5 \text{ mm}$, aluminio 99,5, $d = 0,625 \text{ mm}$ (ambos de Q-Panel Cleveland), Cu-ETP (MKM Mansfelder Kupfer und Messing GmbH), $d = 0,5 \text{ mm}$ y acero galvanizado de inmersión en caliente (recubrimiento de zinc de grano fino, $140 \text{ g}/\text{m}^2 - 70/70 \text{ g}/\text{m}^2 - 10 \mu\text{m}$, ArcelorMittal), $d = 0,8 \text{ mm}$. El ritual de ensayo correspondió nuevamente al descrito en el ejemplo 1.

La principal diferencia ahora era que los listones con muescas fabricadas a partir de PMMA que sirven como marcos para los cuerpos de ensayo estaban equipados con 3 piezas del mismo tipo de cuerpo de ensayo y la plancha de ensayo colocada en el centro estaba recubierta, a este respecto, en ambos lados con el aceite VCI que se va a someter a prueba, mientras que las hojas de ensayo dispuestas lateralmente en cada caso, a una distancia de aproximadamente 10 mm, se utilizaron sin aplicación de aceite. Así, se puede registrar el grado en el que la película de aceite aplicada a la plancha de ensayo ubicada en el centro es capaz de proteger de la corrosión tanto al sustrato metálico directamente cubierto por la misma como también a las dos planchas de ensayo no recubiertas con una película de aceite gracias a la emisión de los componentes VCI a través de la fase vapor dentro del tarro Weck cerrado.

Cada tarro Weck (volumen 1 l) contenía ahora, por lo tanto, el listón de PMMA con muescas equipado con las 3 planchas de ensayo en cuestión del mismo material sobre la pieza con agujeros insertada en el suelo y los 15 ml de agua desionizada dosificados debajo de la misma. Después de cerrar los tarros Weck individuales, se llevó a cabo la carga climática tal como se describe en el ejemplo 1.

A este respecto, se especificó inicialmente de nuevo un tiempo de espera de 16 h a temperatura ambiente como la denominada fase de desarrollo de los componentes VCI dentro del recipiente cerrado. Después, los tarros Weck individuales se expusieron nuevamente durante 16 h en un armario de calentamiento según la norma DIN 50011-12 a 40°C , después durante 8 h a temperatura ambiente. Esta carga cíclica (1 ciclo = 24 h) se interrumpió brevemente después de cada 7 ciclos, los tarros Weck se abrieron durante aproximadamente 2 minutos para reemplazar de nuevo el oxígeno del aire que dado el caso había reaccionado e inspeccionar el estado de la superficie de las planchas. La exposición se terminó después de un total de 35 ciclos y cada cuerpo de ensayo se valoró visualmente en detalle fuera de los tarros Weck.

Resultado del ensayo:

Las distintas planchas de ensayo, una de las cuales estaba recubierta con el aceite VCI (3) según la invención junto con 2 planchas de ensayo similares sin aceite aplicado a distancia en un tarro Weck que se expusieron al clima de aire húmedo cíclico tenían en las 3 preparaciones de ensayo paralelas respectivas una apariencia sin cambios después de 35 ciclos. El aceite VCI (3) según la invención, en consecuencia, aseguró una buena protección contra la corrosión tanto para los sustratos metálicos en cuestión en contacto directo como para las planchas de ensayo a las que no se aplicó aceite dentro del frasco cerrado debido a los componentes VCI emitidos a través de la fase vapor.

En las preparaciones de ensayo con el sistema de referencia R3 disponible comercialmente, las planchas de ensayo fabricadas de acero de baja aleación DC 03 tampoco mostraron signos de corrosión, tanto en estado con aceite aplicado como sin aceite aplicado, después de 35 ciclos. En el caso de las planchas de ensayo fabricadas de Al 99,5, Cu-ETP y acero galvanizado, sin embargo, este fue solo el caso cuando se había aplicado aceite.

Después de 35 ciclos, las planchas de ensayo fabricadas de Al 99,5 en un estado sin aceite aplicado se recubrieron totalmente con una película de deslustre marrón, que generalmente era más intensa en los bordes de las planchas. En las planchas de ensayo de Cu-ETP sin aceite aplicado, se pudieron observar manchas de color gris oscuro a negro ya después de 7 ciclos en las regiones del borde superior, a partir de las cuales después de 35 ciclos, en la mayor parte de los casos, se formaron películas de deslustre que no se pueden limpiar relativamente uniformes.

Los cambios más notables en apariencia fueron los cambios realizados en las planchas de ensayo sin aceite aplicado fabricadas de acero galvanizado de grano fino. A este respecto, después de 7 ciclos de exposición al aire húmedo, se pudieron observar costras puntuales de herrumbre blanca en las regiones del borde, a partir de las cuales se formaron manchas más grandes, de color gris claro a blanco, con la exposición continua a la carga de aire húmedo.

- 5 Por lo tanto, el sistema de referencia R3 solo se puede utilizar en contacto directo con la protección contra la corrosión con respecto a los metales de utilización habitual. Las sustancias activas que se emiten en la fase gaseosa, por otra parte, solo son adecuadas para la protección contra la corrosión VCI de materiales a base de hierro. El aceite VCI (3) según la invención, por otro lado, garantiza, como muestra el ejemplo, una protección de múltiples metales pronunciada, ya que desarrolla propiedades VCI fiables en ensayos a largo plazo con respecto a los metales de utilización habitual, incluso en condiciones de aire extremadamente húmedo.

REIVINDICACIONES

1. Combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión con capacidad para evaporarse o sublimarse, que contiene por lo menos:
- 5
- (1) una 1,4-benzoquinona sustituida,
- (2) un carbamato aromático o alicíclico sustituido,
- 10
- (3) un fenol polisustituido y
- (4) una pirimidina monosustituida.
2. Combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según la reivindicación 1, que contiene
- 15
- del 1 al 30% en masa del componente (1),
- del 5 al 40% en masa del componente (2),
- 20
- del 2 al 20% en masa del componente (3) y
- del 0,5 al 10% en masa del componente (4),
- respectivamente con respecto a la cantidad total de la combinación de sustancias.
- 25
3. Combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según la reivindicación 1 o 2, en la que la 1,4-benzoquinona sustituida es una 1,4-benzoquinona sustituida con alquilo o alcoxi.
4. Combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones anteriores, en la que
- 30
- la 1,4-benzoquinona sustituida se selecciona de entre el grupo que comprende tetrametil-1,4-benzoquinona (duroquinona), trimetil-1,4-benzoquinona, 2,6-dimetoxi-1,4-benzoquinona (DMBQ), 2,5-dimetoxi-1,4-benzoquinona, 2-metoxi-6-metil-1,4-benzoquinona, así como combinaciones de las mismas.
5. Combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones anteriores, en la que
- 35
- el carbamato aromático o alicíclico sustituido se selecciona de entre el grupo que comprende carbamato de bencilo, carbamato de fenilo, carbamato de ciclohexilo, carbamato de p-tolilo, así como combinaciones de los mismos.
6. Combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones anteriores, en la que
- 40
- el fenol polisustituido se selecciona de entre el grupo que comprende 5-metil-2-(1-metiletil)-fenol (timol), 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc-butilfenol), 2-terc-butil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 2,6-dimetoxifenol (siringol), así como combinaciones de los mismos.
7. Combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones anteriores, en la que
- 45
- la pirimidina monosustituida se selecciona de entre el grupo que comprende 2-aminopirimidina, 4-aminopirimidina, 2-metilpirimidina, 4-metilpirimidina, 5-metoxipirimidina, 5-etoxipirimidina, 4-fenilpirimidina, 2-fenoxipirimidina, 4-(N,N-dimetilamino)pirimidina, así como combinaciones de las mismas.
8. Combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones anteriores, que
- 50
- además de los componentes (1) a (4) según la invención, contiene adicionalmente sustancias ya introducidas como inhibidores de la corrosión en fase vapor, ya sea individualmente o como una mezcla de las mismas.
9. Aceite de protección contra la corrosión VCI, que comprende un aceite mineral o un aceite sintético y una
- 55
- combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones 1-8, preferentemente en una proporción comprendida entre el 0,5 y el 5% en masa, de forma más preferida entre el 0,8 y el 3% en masa, opcionalmente en un solubilizante.
10. Procedimiento para fabricar una combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión con capacidad para
- 60
- evaporarse o sublimarse, en el que por lo menos (1) una 1,4-benzoquinona sustituida, (2) un carbamato sustituido aromático o alicíclico, (3) un fenol polisustituido y (4) una pirimidina monosustituida se mezclan entre sí.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que del 1 al 30% en masa de componente (1), del 5 al 40% en
- 65
- masa de componente (2), del 2 al 20% en masa de componente (3) y del 0,5 al 10% en masa de componente (4) se mezclan entre sí.
12. Utilización de una combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a
- 8 como inhibidor de la corrosión volátil (VpCI, VCI) en forma de mezclas de polvo fino o piezas prensadas (pellets)

fabricadas a partir del mismo durante el envasado, el almacenamiento o el transporte de materiales metálicos.

5 13. Utilización de una combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 8 para su incorporación en materiales de recubrimiento o soluciones de recubrimiento, para recubrir materiales de soporte, tales como papel, cartón, materiales espumados, tejidos textiles y materiales planos similares con los mismos.

10 14. Utilización de una combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 8 para fabricar un aceite de protección contra la corrosión desde el cual se emiten unos inhibidores de corrosión en fase vapor (VpCI, VCI).

15 15. Utilización de una combinación de sustancias inhibidoras de la corrosión según una de las reivindicaciones 1 a 8 o un aceite de protección contra la corrosión VCI que contenga la misma para la protección contra la corrosión de metales de utilización habitual, tales como hierro, cromo, níquel, aluminio, cobre y sus aleaciones, así como aceros galvanizados, en particular durante procesos de envasado, almacenamiento y transporte.