



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 142 759**

⑫ Número de solicitud: 009800884

⑮ Int. Cl.⁷: C23F 11/14

C23C 26/00

//C07C 279/26

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑬ Fecha de presentación: **22.04.1998**

⑭ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2000**

Fecha de concesión: **09.10.2000**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.01.2001**

⑯ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.01.2001

⑬ Titular/es:
**Universitat de València. Estudi General.
C/ L'Antiga Senda de Senent, 11
46023 Valencia, ES**

⑭ Inventor/es: **Vicente Pedrós, Francisco;
Trijueque Monge, José;
Bastos Segura, Juan;
Raquel Barbosa, Mirta;
Benito Teixidó, David y
García Jareño, José Juan**

⑯ Agente: **No consta**

⑭ Título: **Procedimiento para la inhibición de la corrosión del níquel, de sus aleaciones y de sus materiales compuestos.**

⑭ Resumen:

Procedimiento para la inhibición de la corrosión del níquel, de sus aleaciones y de sus materiales compuestos consistente en la aplicación superficial de preparados a base de fenformina, compuestos de estas sustancias en agua, disoluciones o dispersiones poliméricas. La presente invención consiste en el uso de preparados a base de fenformina como agente inhibidor de la corrosión de materiales, construcciones, tubos, instalaciones industriales, electrodos y manufacturados en general en los que se emplee el níquel como constituyente o en los que existan piezas o partes que sean de níquel o de sus aleaciones y materiales compuestos donde figure en su composición química el níquel. Esta invención tiene aplicación en la industria química y metal-mecánica y en la industria de automóviles.

ES 2 142 759 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento para la inhibición de la corrosión del níquel, de sus aleaciones y de sus materiales compuestos.

Estado de la técnica

Los inhibidores de la corrosión actúan, ya sea incluidos en una capa de forma de revestimiento protector, o bien sea introducidos como aditivos en sistemas a base de agua, disolventes o sustancias orgánicas empleados en contacto con los metales. En este sentido son muchos los productos, o mezclas de productos, que se han mostrado útiles para inhibir la corrosión de metales. Cabe citar, por ejemplo las patentes españolas 532214 (del 4-5-84) y particularmente, la patente española 01966 del 20-7-90 de la Universidad de Valencia, en la que la fenformina y derivados se proponen como inhibidores de la corrosión del hierro y de sus aleaciones.

La presente invención se basa en la utilización de la fenformina o de sus derivados como agentes inhibidores de la corrosión del níquel, de sus aleaciones y de sus materiales. La fenformina (fenantil biguanida) es una biguanida que comenzó a utilizarse en farmacia tras el descubrimiento de sus propiedades hipoglucemiantes (G. Unger, L. Friedman y S.L. Shapiro, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 95 (1957) 190). Desde el punto de vista físico-químico cabe destacar su propiedad de formar compuestos químicos con los cationes, en particular con los divalentes (P. Ray, Chem. Rev., 61 (1961) 319). La fenformina y sus sales y, en particular, el clorohidrato de fenformina se sintetiza con gran facilidad a partir de reactantes comerciales (J. Trijueque, C. Sanz, F. Vicente, Química e Industria (1982) 307).

Descripción

En la presente invención se describe un procedimiento para la inhibición de la corrosión del níquel y de los materiales en los que es constituyente, consistente en la aplicación de preparados a base de fenformina o de sus derivados, ya bien sea disueltos, o dispersos, así como aditivo en la formulación de materiales compuestos que contengan níquel. La fenformina tiene la propiedad de no poseer coloración. En disolución y sus sales, tales como clohidratos, sulfatos, glutamatos, etc., se disuelven en medios orgánicos e inorgánicos, lo que junto a su fácil síntesis, hacen que presente propiedades ventajosas respecto a otras sustancias que puedan ser inhibidoras de la corrosión metálica. Se ha comprobado mediante la espectroscopía electrónica de barrido que la fenformina evita la corrosión generalizada del níquel e, incluso, tiene un efecto igualador de la superficie frente al picado. La fenformina y sus derivados se puede emplear para proporcionar un recubrimiento inhibidor propiamente dicho, o bien como pretratamiento previo a la aplicación de un revestimiento orgánico o inorgánico, o bien como constituyente de la formulación del baño o película protectora del soporte metálico y de los materiales compuestos a base de níquel. La fenformina se puede utilizar también en pinturas, lacas, imprimaciones etc, con vehículos poliméricos, por ejemplo: acrílicos, poliésteres y materiales elastómeros o termoplásticos, contri-

buyendo, por su carácter anfótero a una buena aplicación por pulverización electrostática, disminuyendo el efecto de amarilleamiento, ayudando también, como ventajas secundarias, al entrecrezamiento de cadenas poliuretánicas y epoxídicas y, en general actúa como sustancias estabilizantes en dispersiones y películas (K. Kurzer, E.D. Pitchfork, Fortschr. Chem., Forsch (1968) 381). Adicionalmente, la fenformina presenta una apreciable estabilidad electroquímica (F. Vicente, C. Sanz, J. Trijueque, J. Electroanal. Chem., 182 (1985) 413).

Generalmente los aditivos inhibidores de la corrosión metálica actúan por un solo mecanismo y son utilizables en un determinado medio. La fenformina es fácilmente solubilizable en medios orgánicos e inorgánicos y puede actuar impidiendo o inhibiendo el avance del proceso corrosivo del níquel por varias vías:

- Formación de una capa barrera por un proceso de adsorción.
- Formación de complejos con las especies con estados de oxidación I, II, y III, por lo que se impide por vía química y física el proceso superficial de la corrosión.
- Cambiando el pH local o la concentración de otras especies presentes que pueden afectar al proceso corrosivo ya que la fenformina presenta dos pK_a , lo que le confieren características tamponantes y reguladoras de los equilibrios iónicos.
- Dando lugar a la estabilización oxidativa de pigmentos y polímeros, dado que, unido a su estabilidad electroquímica, tiene la capacidad de formar gran variedad de compuestos y de actuar también mediante la formación de puentes de hidrógeno.

Para conseguir los efectos anteriormente indicados se procede según las siguientes etapas:

1) Preparación de una mezcla o aditivo tratante en forma de soluciones, mezclas sólidas o líquidas, o dispersiones de la fenformina y de sus compuestos derivados, como sales, complejos, polímeros, utilizando como vehículos disolventes, agua, dispersiones poliméricas, o mezclas con otras biguanidas

$R_1-NH-C(=NH)-NH-C(=NH)-R_2$,
o de bisbiguanidas
 $R_1-NH-C(=NH)-NH-C(=NH)-R_2-NH-C(=NH)-NH-C(=NH)-R_3$,
o disoluciones acuosas, hidroorgánicas u orgánicas de otras sustancias, donde R_1 , R_2 y R_3 pueden ser radicales sustituyente aromáticos, alifáticos, o de sus derivados.

2) Aplicación directa o diluida en disolvente o formando parte de una pintura, barniz, laca o esmalte de estos preparados, sobre la superficie a proteger, mediante inmersión, brocha, rodillo, cortina, aplicación aerográfica electrostática o procedimiento habitual en la aplicación de recubrimientos o, alternativamente mediante su inclusión en sistemas multicomponentes líquidos o sólidos, tales como baños de recubrimientos metálicos, o ionoméricos cataforéticos o anaforéticos, así como en sistemas compuestos sólidos del tipo estructural o de características físicas específicas (patente española 9200564 del 13 de Marzo de 1992).

Ejemplo

Se ha comprobado mediante técnicas de microscopía electrónica que probetas de Níquel (99.6 %) que son sometidas a un tratamiento agresivo no sufren el proceso de corrosión generalizada si se les adicionan preparando aditivos a base de fenformina. Así, manteniendo en placas de 1 cm² de área geométrica en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, cloruro potásico (0.2 M) y sulfato potásico (0.25 M) de pH = 2,9 y sometiéndolas a potenciales anódicos, queda inhibida la disolución anódica del níquel, que corresponde a la corrosión generalizada, cuando en este medio agresivo existe clorhidrato de fenformina (desde 0.01M hasta 1 M). Los experimentos de aplicación de potencial se han realizado de modo potencióstático y potenciodinámico. La fenformina refuerza la pasivación anódica del níquel y se consigue también que el picado que produce el ión cloruro quede homogeneizado mostrando una disminución del tamaño de las picaduras.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la inhibición de la corrosión del níquel, de sus aleaciones y de sus materiales compuestos, **caracterizado** porque utiliza, para el tratamiento de la superficie a proteger, mezclas sólidas o líquidas de fenformina que además puedan contener otras biguanidas, bisbiguanidas, o sales de éstas, u otras sustancias, tales como polímeros, catalizadores, pigmentos, colorantes, cargas, etc..

2. Un procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la fenformina se puede

5

utilizar en cualquiera de sus formas químicas: forma básica, de sal, de complejo, polimerizada, ya sea disuelta, en mezcla de sólidos o dispersiones.

10

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque la aplicación puede ser por cualquiera de los métodos existentes de tratamientos superficiales, mediante el uso de baños, brocha, pistola, cortina, electrostática de polvos, etc., sobre superficies que contengan níquel en su composición, o aleaciones de níquel, o materiales compuestos de este metal.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- (11) ES 2 142 759
(21) N.º solicitud: 009800884
(22) Fecha de presentación de la solicitud: 22.04.1998
(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.⁷: C23F 11/14, C23C 26/00 // C07C 279/26

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ROIG, A y col. Efecto de la fenformina sobre la corrosión electroquímica del hierro. Rev. Iber. Corros. y Prot., 1991, Vol. 22, N° 4-6, páginas 114-17.	1-3
A	GB 2063237 A (VULCAM MATERIALS) 03.06.1981, todo el documento.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

O: referido a divulgación no escrita

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

A: refleja el estado de la técnica

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe 09.03.2000	Examinador E. Albarrán Gómez	Página 1/1
--	---------------------------------	---------------