



PATENTE DE INVENCION.

188 B 56.

Memoria Descriptiva **316176**
sobre

"Procedimiento para la obtención de inhibidores de corrosión".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad francesa, residente en 16, cours Albertler - Paris 8, Francia.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la obtención de inhibidores de corrosión de metales en diferentes líquidos industriales y más especialmente en el dimetilsulfóxido acuoso o anhídrido. La invención se relaciona así-



- 2 -
316176

mismo con un grupo de compuestos susceptibles de ejercer una gran acción protectora contra la corrosión de los metales, en tales líquidos cuando se efectúa una reducida adición de estos compuestos al líquido.

5. El problema de la corrosión se presenta a propósito de casi todos los líquidos destinados a ponerse en contacto con metales; dicho problema ha suscitado innumerables investigaciones que han obligado a los técnicos a efectuar la adición de numerosísimas sustancias a los líquidos, con objeto de atenuar la acción más o menos corrosiva de estos. También se ha propuesto ya toda una gama de inhibidores, particularmente de bases, para combatir la agresión del hierro, del acero y de otros metales, por el dimetilsulfóxido, anhidro y acuoso. El caso especial de este sulfóxido presenta en efecto, una importancia industrial que vá aumentando de día en día, puesto que este compuesto halla, desde hace algunos años, aplicaciones interesantes cada vez más numerosas, así por ejemplo, aparte de estos empleos como disolvente resulta muy conveniente como líquido para la transmisión del calor. Sin embargo, el dimetilsulfóxido presenta cierta agresividad frente a los metales usuales, sobre todo en caliente, es por tanto preciso remediar esta tendencia a la corrosión, para poder emplear este líquido industrialmente, en particular en la refrigeración de los motores.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La adición de bases orgánicas o inorgánicas según un procedimiento conocido, introduce una mejora muy neta en el comportamiento de los metales en contacto con el dimetilsulfóxido. Sin embargo, esta solución no resuelve aun el problema de un modo sufi-

30.

316176 = 5



5. ciente, porque el efecto favorable de las bases no es bastante duradero; si es muy meto durante unos quince dias sobre el acero, por ejemplo, en dimetilsulfóxido más o menos acuoso hacia unos 80º C. la corrosión se hace sensible al cabo de un mes, Por otra parte, cuando se trata de dimetilsulfóxido anhidro o que contiene poca agua, la falta de solubilidad de las bases corrientes en este líquido, obliga a tener que recurrir a aminas relativamente costosas, como las aminas grasas polioxietiladas.
10. El presente invento introduce un perfeccionamiento en la inhibición de la corrosión, permitiendo evitar el ataque del metal en periodos mucho más largos que los que era posible alcanzar hasta ahora; permite obtener este resultado a temperaturas bastante elevadas, particularmente a 80º C. y hasta por encima de estas, así como a la temperatura ambiente. Además, el inhibidor según el presente invento mantiene el líquido prácticamente incoloro, por el contrario de lo que sucede en presencia de los inhibidores conocidos que no impiden que se produzca una fuerte coloración, aun cuando el ataque del metal sea reducido.
15. El presente invento resulta de la comprobación insospechada de que el reemplazamiento de las bases por ácidos carboxílicos elevados de los alcohileno-aminas da lugar a un efecto de inhibición mejorado a pH igual del líquido tratado.
20. De este modo, el procedimiento según la invención consiste en disolver en el líquido corrosivo, una reducida cantidad de un ácido alcohileno-ami-
- 25.
- 30.

316176



no carbosílico, en el que el grupo o grupos carboxi van unidos a alcoholenos unidos a su vez al nitrógeno de la amina; también se puede emplear con ventaja una sal de tal ácido.

5. Los ácidos a los que se da preferencia son alcoholo-poliamina-carboxilicos, sobre todo aquellos en los que todos los nitrógenos van unidos a carbonos de alcoholeno.

10. Según los casos, la concentración en inhibidor según el invento puede variar desde 0,002 hasta 0,5 equivalentes de ácido por litro de líquido, situándose las proporciones preferidas entre 0,008 y 0,08 equivalentes; se obtienen excelentes resultados, por regla general, con dimetilsulfóxido anhidro o acuoso que contiene 0,01 a 0,05 equivalente de un ácido tal como por ejemplo, el ácido etilenodiamina-tetracético.

15. Los nuevos productos industriales obtenidos con el procedimiento objeto de la presente invención, son los inhibidores de corrosión que comprenden por lo menos, un ácido o una sal de ácido alcoholeno-aminocarboxilico y de preferencia polialcoholeno-poliamina policarboxilico cuya molécula contiene uno o varios grupos. 1
20. siendo n y m números enteros diferentes o idénticos, que pueden variar en amplios límites por ejemplo, de 1 a 32, pero por regla general de 1 a 4.

25. El compuesto utilizable más particularmente, que se halla a voluntad en el comercio es el ácido etileno-diamina tetracético. 2
30. conocido como "secuestrante" ó "captador" en la forma de



316176

- un ácido libre o en la de sus sales sobre todo sal de sodio. Sin embargo son igualmente convenientes otros ácidos del mismo tipo que tengan números de cadenas $-CH_2-$ de nitrógenos y de carboxilos diferentes. Así,
5. por ejemplo, se pueden utilizar ácidos etilendiamina-tetracético-di y triacéticos, mono-a tetra-propionicos o butíricos, ácidos derivados de la dietileno-etramina, de la hexametileno-tetramina, de la propilendiamina o de otras polialcoholeno- poliaminas.
10. Siendo la inhibición de la corrosión particularmente buena cuando el líquido corrosivo se hace básico, lo cual corresponde a pH de 7 alrededor de 12, si este líquido es acuoso, una forma de ejecución conveniente del invento consiste en emplear los ácidos
15. alcoholeno-amino-carboxilicos antes indicados en forma de sales de metales alcalinos o alcalino-terrosos, de amoniac, de bases cuaternarias de amonio, de hidrazina o de diferentes aminas.
20. Particularmente se ha comprobado una mejora sensible de la resistencia a la corrosión de los metales ferrosos, en dimetilsulfóxido, cuando las bases empleadas como inhibidores según la ciencia conocida, por ejemplo, morfolina, dietanolamina, trietanolamina, aminas grasas de 18 a 20 átomos de carbono, etc. se toman en forma de sus sales de ácidos según el presente
25. invento.
30. La invención abarca igualmente el procedimiento para la obtención como producto industrial nuevo, de cualquier líquido más o menos corrosivo que contenga una reducida cantidad de uno o de varios de los

316176m



inhibidores anteriormente descritos, a base de ácidos
alcohileno-amina-carboxílicos. Se relaciona el invento
más particularmente, con soluciones de reducidas canti-
dades de tales inhibidores en un dimetilsulfóxido solo
5. o mezclado con otros líquidos, particularmente con agua;
las soluciones preferidas contienen 0,002 a 0,5 equiva-
lentes de ácido alcohileno-amino-carboxílico por litro
o mejor aun, 0,008 a 0,08 eq/l.

10. El invento vá ilustrado, en forma
no limitativa, por los ejemplos, asi como en los expe-
rimentos testigos que los preceden el dimetilsulfóxido
se indica por la abreviatura DMSO.

ENSAYOS TESTIGOS

ENSAYO - 1.

15. Se impregna una probeta de acero con
un DMSO anhidro durante 60 dias a la temperatura ambien-
te. La probeta está muy oxidada, mientras que el líquido
ha tomado un color rojo castaño.

ENSAYO - 2.

20. La experiencia del ensayo 1 se repi-
te con DMSO conteniendo 10% de agua. A partir del septi-
mo dia aparece una coloración que es de un rojo castaño
intenso después de 60 dias; la probeta está muy atacada
al fin de este último periodo.

25. ENSAYO - 3.

30. En el ensayo 1 habiendose reempla-
do el acero por hierro, se comprueba un ataque mucho más
fuerte del anterior, y la solución toma un tinte más obs-
curo.



ENSAYO - 4.

316176-5 AGO. 1953

5. La operación según 2 es decir, con 10% de agua se repite con hierro en lugar de acero; la corrosión, muy intensa, resulta a una media de pérdida de peso de hierro de $0,1 \text{ g/m}^2/\text{h}$, mientras que el líquido se hace casi negro, después de haber mostrado una coloración fuerte desde el séptimo día.

ENSAYO - 5.

10. Al DMSO, que contiene 3% de agua se añade 1% de inhibidor conocido, del comercio, constituido por aminas grasas a 18 - 20 átomos de carbono, polietoxiladas; se sumerge en ellas unas probetas de hierro después de lo cual el líquido se mantiene a 80°C durante 30 días y luego a la temperatura ordinaria durante 50 días.

15. La pérdida de peso media de las muestras por la duración total de 80 días es de $0,011 \text{ g/m}^2/\text{h}$ y el líquido es negro.

20. ENSAYO - 6.

- Las condiciones del ensayo 5 se aplican a muestras de acero; las pérdidas medias de peso son entonces más reducidas, $0,007 \text{ g/m}^2/\text{h}$, pero el líquido aparece casi obscuro.

25. ENSAYO - 7.

30. Al DMSO a 3% de agua se añade un 1% de morfina conocida como inhibidor de la corrosión en este líquido. Después de 30 días a 80°C . y 50 días a la temperatura ambiente; se hallan sobre el hierro y el acero respectivamente los mismos resultados que en los



ensayos testigos 5 y 6.

55

EJEMPLOS

EJEMPLO - 1.

5. Se sumerge una probeta de acero en DMSO al que se han añadido, por litro, 30 ml de agua conteniendo en solución 0,005 mole de ácido etilendiamina-tetracético EDTA o sea 0,02 equivalentes de este ácido por litro de líquido o 0,146% en peso. El pH de este es entonces 8.7. Después de 97 días de contacto con el DMSO a la temperatura ordinaria, el acero no ha experimentado ninguna corrosión y ninguna coloración se ha producido en el líquido.

EJEMPLO - 2.

15. El ejemplo 1 se repite con DMSO que contiene 10% de agua; el pH es entonces 7.7 y no tiene lugar ningun ataque ni aparece ninguna coloración.

EJEMPLO - 3.

20. Se aplican las condiciones del ejemplo 1 a muestras de hierro en lugar de acero; no se comprueba ninguna corrosión ni coloración.

EJEMPLO - 4.

25. En DMSO técnico que no contenga otra agua que su humedad normal, se disuelve o mole de etilendiamina-tetracetato de sodio (tetrasodico) por litro o sea 0,004 equivalentes por litro.

El pH del líquido es 12,2.

En una porción del mismo líquido se

30.

- 9
316176 5 AGO. 1980



sumergen unas plaquitas de acero y en otra unas probetas de hierro.

5. Después de 90 días de contacto a la temperatura ordinaria, no se descubre ninguna traza de ataque sobre ninguna de las dos clases de muestras y el DMSO permanece perfectamente incoloro.

EJEMPLO - 5.

10. Las condiciones son las mismas que en el ejemplo 4, salvo que el DMSO contiene 10% de agua y el pH es 11,2. Las muestras permanecen igualmente intactas después de 90 días, pero el líquido toma un tinte muy ligeramente amarillento.

EJEMPLO - 6.

15. En lugar de sal tetrasódica del EDTA de los ejemplos 4 y 5 se ha añadido al DMSO conteniendo 10% de agua 0,005 mole de sal disódica de este ácido por litro o sea 0,02 eq/l. El pH es entonces de 9.1.

20. Después de 90 días a la temperatura ambiente no se ha comprobado oxidación alguna en el hierro o en el acero; el líquido ha tomado una coloración que no tenía sin embargo, comparación alguna con la de los ensayos testigos 1 a 7.

EJEMPLO -7.

25. El DMSO al 3% de agua y 0,005 mole de EDTA como el de los ejemplos 1 a 3, se mantiene en contacto con estas muestras de acero y de hierro, primero durante 30 días a 80°C y luego 50 días a la temperatura ambiente. A continuación de esta experiencia, las muestras son muy poco atacadas, mientras que
- 30.



el líquido presenta un color amarillo.

Se hallan las pérdidas de peso medias en $g/m^2/h$ de:

- 5. 0.005 para el hierro y
- 0.004 para el acero

por lo tanto, apenas la mitad de las pérdidas respectivas, halladas en los ensayos testigos 5 a 7

N O T A

10.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la practica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15.

También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 13 de agosto de 1964 bajo el número PV.985,085 acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España;

20.

Sobre; "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE INHIBIDORES DE CORROSION", caracterizandose por lo siguiente:

25.

1ª.- Procedimiento para la obtención de inhibidores de corrosión de los metales en los líquidos que comprenden los dialcohilsulfóxidos particularmente dimetilsulfóxido, o sus mezclas con agua, caracterizados porque se disuelve en el líquido una reducida cantidad de un ácido alceno-poliamina carboxilico o de una sal de metal alcalino o alcalino terroso, de amonio, de

30.



- 11 - 316176 - 5 AGO 1933

amina o de amonio cuaternario de tal ácido.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad del citado ácido o sal disuelta es de 0,002 a 0,5 equivalentes por litro de líquido.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque el citado ácido alceno-poliamina-carboxílico contiene en su molécula por lo menos un grupo $-(CH_2)_n-N-(CH_2)_m-COOH$ en el que cada uno de los números n y m es un número entero de 1 a 32.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado, porque cada uno de los números n y m tiene un valor de 1 a 4.

15. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado ácido alceno-poliamina-carboxílico contiene en su molécula por lo menos un grupo 3 en el que cada uno de los números n y m es un número entero de 1 a 32.

20. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los números n y m tienen valores de 1 a 4.

25. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque el citado ácido es el ácido étileno-diamina-tetracético a la concentración de 0,002 a 0,5 equivalente por litro de líquido.

30. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el citado ácido está en forma de su sal mono-, di-, tri o tetra-sódica o potásica.

316176

5 AGO. 1965



9ª.- Procedimiento para la obtención de inhibidores de corrosión. Tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 AGO. 1965

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES
D'AQUITAINE.

J. GOMEZ ACIBO Y MODEVA
P.º Firmado: F. Hernández Ruiz