



Case 3-2648/MA 1279

356318

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO DE DESACTIVACION DE SUPERFICIES METALICAS", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un inhibidor de la corrosión para proteger las superficies metálicas, y en particular las superficies de cobre, cuando se hallan en contacto con fluidos funcionales.

5. El uso de los compuestos triazólicos, y del benzotriazol en particular, como desactivadores del cobre es bien conocido. Así pues, el benzotriazol ha hallado amplia aplicación como desactivador del cobre en sistemas tales, por ejemplo, como las soluciones anticongelantes.



los lubricantes de ésteres sintéticos para aviación a chorro, los pulimentos de cera, el material de envoltura para proteger artículos de cobre, etc.

5. Sin embargo, hasta ahora no había sido posible emplear el benzotriazol de manera efectiva en flúidos funcionales a base de aceites minerales.

10. El invento que aquí se expone proporciona, como un primer aspecto, un procedimiento para producir 4,5,6,7-tetrahidrobenzotriazol, que comprende poner en contacto benzotriazol o N-hidroxibenzotriazol con hidrógeno molecular, en presencia de un catalizador metálico de la hidrogenación.

15. La hidrogenación se efectúa por puesta en contacto del compuesto benzotriazólico con hidrógeno molecular en presencia de un catalizador metálico de la hidrogenación. Esta se efectúa convenientemente mediante agitación vigorosa de una mezcla del compuesto benzotriazólico y el catalizador en un reactor cerrado que está cargado con una cantidad de hidrógeno mayor que la proporción estequiométrica necesaria para la hidrogenación del anillo aromático del compuesto benzotriazólico.

20. La hidrogenación puede efectuarse, por ejemplo, en una autoclave o en otro reactor cerrado, provisto de agitación eficaz o de un dispositivo agitador alternativo.

25. La reacción se efectúa con ventaja disolviendo primeramente el compuesto benzotriazólico en un disolvente que sea inerte en las condiciones de la reacción, antes de ponerlo en contacto con el hidrógeno molecular. Los disolventes apropiados



dos incluyen, por ejemplo, el metanol y el etanol.

La reacción puede llevarse a cabo a cualquier temperatura dentro de la escala de 25°C a 200°C; pero se prefiere efectuar la hidrogenación a temperatura del orden de 50 a 150°C.

5.

Aunque la hidrogenación puede realizarse, si se desea, a la presión atmosférica, resulta ventajoso, en términos de la velocidad de reacción, efectuar la hidrogenación a presión sobre atmosférica, por ejemplo a presión del orden de 50 a 250 atmósferas, y más preferentemente del orden de 100 a 200 atmósferas. Por consiguiente, en una modalidad preferida del procedimiento de este invento se carga el hidrógeno molecular en el reactor a presión sobreatmosférica y se prosigue la reacción hasta que la presión en el reactor deja de bajar y se mantiene constante, indicando que la hidrogenación del compuesto benzotriazólico es completa.

10.

15.

El compuesto benzotriazólico se somete de preferencia a un tratamiento previo antes de la hidrogenación, con el fin de eliminar de él cualquier veneno de azufre o de otros catalizadores de la hidrogenación. Este tratamiento previo del material de partida puede efectuarse, por ejemplo, agitando una solución del compuesto benzotriazólico en el mismo disolvente inerte que puede usarse en la reacción de hidrogenación siguiente, en presencia de un catalizador de desulfuración o de hidrogenación.

20.

25.

El catalizador de desulfuración o de hidrogenación uti-



lizado en el tratamiento previo del compuesto benzotriazólico puede ser un catalizador metálico del grupo del platino, como el propio platino, el paladio o el rodio, o un catalizador de metal de transición, por ejemplo de hierro, de níquel, de cobalto o de zinc. Si se desea, el catalizador puede estar aplicado a un soporte, por ejemplo sílice, alúmina, amianto, carbonato cálcico, carbón, piedra pómez o tierra de batán.

Si es necesario, el tratamiento previo puede repetirse una o más veces hasta que se observe que el catalizador de desulfuración o de hidrogenación conserva su actividad, indicando así que todos los venenos del catalizador se han eliminado. Al final del tratamiento previo, puede aislarse el material de partida purificado, por ejemplo separando por filtración el catalizador de desulfuración o de hidrogenación. El filtrado, constituido por material de partida puro disuelto en un disolvente inerte, puede luego usarse en el proceso de hidrogenación de este invento.

La hidrogenación del compuesto benzotriazólico se efectúa preferentemente utilizando un catalizador de rodio, solo o en mezcla con otros catalizadores metálicos convencionales de la hidrogenación, por ejemplo de níquel, de paladio o de platino. Sin embargo, como alternativa al rodio o a las mezclas con rodio pueden emplearse, si se desea, otros catalizadores metálicos de la hidrogenación, en especial catalizadores metálicos del grupo del platino, como el platino o el paladio.



- El catalizador utilizado está de conveniencia aplicado a uno cualquiera de una variedad de soportes convencionales, por ejemplo sílice, alúmina, amianto, carbonato cálcico, carbón o piedra pómez; sin embargo, el catalizador de hidrogenación preferido es rodio sobre soporte de carbón. Si se emplea un catalizador soportado, la proporción del catalizador metálico del grupo del platino en el catalizador soportado se halla ventajosamente dentro de la escala de 1% a 10% en peso respecto al peso total del catalizador soportado.
- 5.
10. El 4,5,6,7-tetra-hidrobenzotriazol tiene valiosas propiedades de inhibición de la corrosión, inhibición del empañamiento o de otro tipo de preservación cuando se le aplica a las superficies metálicas. Se le puede usar como inhibidor de la corrosión o el empañamiento de los metales en una amplia variedad de materiales funcionales pasibles de deteriorarse en la función. El deterioro de los materiales funcionales en contacto con las superficies metálicas puede deberse a la acción corrosiva del material sobre la superficie metálica y el subsiguiente desmoronamiento oxidativo del material activado por los iones metálicos disueltos. El 4,5,6,7-tetra-hidrobenzotriazol puede por lo tanto usarse en dichos materiales funcionales como ingrediente protector del metal, para inhibir tal deterioro.
- 15.
- 20.
25. Este invento proporciona por lo tanto, en un segundo aspecto, una composición que comprende un material funcional pasible de deteriorarse en la función cuando se halla en con-



tacto con un metal, composición que comprende, como desactivador metálico, el 4,5,6,7-tetra-hidro-benzotriazol.

Ejemplos de materiales funcionales a los cuales pueden incorporarse los compuestos 4,5,6,7-tetra-benzotriazólicos, son:

5. los lubricantes naturales y sintéticos, los líquidos hidráulicos, los barnices, los pulimentos de cera y sustancias poliméricas tales como el caucho, el polipropileno, el cloruro de polivinilo y el terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno; lo mismo que los medios acuosos, por ejemplo etilenglicol
10. acuoso u otras composiciones provistas de glicol que hallan empleo como mezclas anticongelantes u otras mezclas refrigeradoras, y composiciones acuosas detergentes o de limpieza, particularmente las que comprenden, solos o en conjunto, un polifosfato, un percompuesto o un ácido poliaminopolicarboxílico
15. El 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol es pues un aditivo valioso para las composiciones de lubricantes naturales y sintéticos, por ejemplo en las composiciones en las que se desea tener un antioxidante, como la dioctildifenilamina, que tiende a causar la corrosión del cobre o de cualquier aleación de cobre con que entre en contacto, a menos que el lubricante contenga un inhibidor del cobre. Sin embargo, a causa de la solubilidad inesperadamente alta del compuesto 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazólico en los aceites minerales, el uso de este compuesto en tales lubricantes resulta particularmente ventajoso.
20. Otras aplicaciones en las que puede emplearse el compuesto 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazólico con particular ven-
- 25.



taja, por sus excelentes propiedades de solubilidad, se hallan en el campo de los barnices y las lacas, o similares, a base de espíritu blanco.

5. El compuesto 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazólico puede emplearse también como desactivador de los metales, para inhibir la degradación de las estructuras poliméricas en contacto con el cobre. Puede incorporarse ventajosamente, por ejemplo, a material polipropilénico destinado a usarse como material de cubierta para alambre de cobre u otros artículos de cobre, materiales que de otro modo se exponen a la degradación rápida en presencia del cobre.

10. Aunque el 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol puede usarse en las composiciones de este invento como desactivador metálico para una amplia variedad de metales, por ejemplo hierro, plata o cadmio, o aleaciones que contengan estos metales, resulta particularmente útil como desactivador metálico para el cobre o las aleaciones de cobre en contacto con dichos materiales funcionales.

15. La proporción de 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol que está presente en la composición de este invento se halla de preferencia en la escala de 0,01% a 10%, y más preferentemente en la escala de 0,1% a 5% en peso respecto al peso total del material funcional.

20. Otra aplicación en la que las propiedades inhibitorias de la corrosión metálica que tiene el 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol pueden emplearse es el tratamiento de las superficies

25.



metálicas para protegerlas de la corrosión o el empañamiento por contacto con el ambiente nocivo.

Así pues, este invento proporciona, en un tercer aspecto, un procedimiento para desactivar una superficie metálica, el cual comprende la reacción de la superficie metálica con una composición que incluya un vehículo inerte y, en concepto de inhibidor de la corrosión o el empañamiento, 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol.

10. Las superficies metálicas se hacen reaccionar con el 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol para preservarlas de la corrosión o el empañamiento poniéndolas en fase de vapor o en una solución (por ejemplo, acuosa) de disolventes glicólicos o poliglicólicos; el compuesto 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazólico puede aplicarse de cualquier manera convencional para el tratamiento de las superficies metálicas, por ejemplo rociándolo como una solución, sumergiendo el metal en una solución o envolviendo el metal en papel u otro material de embalaje que contenga dicho inhibidor tetrahidro-benzotriazólico. Si el metal se hace reaccionar con una solución del tetrahidro-benzotriazol, la solución contiene de preferencia una proporción del compuesto 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazólico en la escala de 0,01% a 10%, y más preferentemente en la escala de 0,1% a 5%, en peso, respecto al peso total de la solución.

25. Asimismo, aunque el tetrahidro-benzotriazol puede usar



- se para tratar una amplia gama de metales o de aleaciones (por ejemplo, hierro, plata o cadmio o aleaciones que contengan estos metales), metales o aleaciones cuyas superficies son posibles de corrosión, empañamiento u otro deterioro a causa del
5. contacto con el sulfuro de hidrógeno, el amoníaco u otros elementos ambientales deletéreos perjudiciales para la utilidad o el aspecto de las superficies, el compuesto tetrahidro-benzotriazólico es particularmente útil para inhibir la corrosión o el empañamiento de las superficies de cobre o de aleación de
10. cobre. Además, el desactivado de las superficies de cobre o de aleación de cobre con el compuesto tetrahidro-benzotriazólico puede tener el efecto de permitir que el vapor de agua u otros vapores se condensen sobre ellas en forma de gotitas, y por lo tanto dicho compuesto es valioso para mejorar las propiedades de transferencia térmica de los condensadores u otros
15. artículos hechos de cobre o de aleación de cobre.

Los ejemplos que siguen ilustran este invento con mayor detalle. En ellos, las partes en peso se hallan respecto a los volúmenes en la misma relación que los kilogramos respecto a los litros. Los porcentajes se expresan en peso a

20. menos que se advierta otra cosa.

EJEMPLO 1

Se disolvieron 174 partes de benzotriazol de grado puro, apto para fines fotográficos, en 1000 partes de etanol

25. y se agitó la solución con 10 partes de catalizador de hidrogenación de níquel Raney, por un período de 30 minutos. Luego



se filtró esta solución para separar el catalizador y se depositó el filtrado en un reactor de presión, provisto de un dispositivo agitador eficaz y de medios para registrar la temperatura interna. Asimismo se introdujo en el reactor 1,0 parte de un catalizador de rodio sobre carbón que contenía 5% en peso de rodio. Se cargó el reactor con hidrógeno hasta una presión de 130 atmósferas y luego se calentó a una temperatura de 100°C, mientras se agitaba vigorosamente el contenido.

10. Cuando hubo cesado la hidrogenación, lo que se conoció en que la presión en el reactor dejó de bajar, se dejó enfriar el reactor hasta 25°C. Después de soltar el exceso de hidrógeno, se filtró la mezcla reaccional para separar el catalizador y se evaporó el filtrado hasta sequedad.

15. De esta manera se obtuvieron 160 partes (89% de la teoría) de un sólido blanco. La recristalización de este sólido en agua dio 140 partes (87,5% de recuperación) de 4,5,6,7-tetrahydro-benzotriazol, en forma de agujas cristalinas blancas, de punto de fusión en el intervalo de 82° a 85°C y con el siguiente análisis elemental (en peso):

20.	Hallado	; Calculado (para $C_6H_9N_3$ )
	carbono	58.66%      58.52%
	hidrógeno	7.27%      7.37%
	nitrógeno	33.84%      34.12%



EJEMPLO 2

5. Se disolvieron 50 partes de N-hidroxi-benzotriazol en 1000 partes de etanol y se agitó la solución con 10 partes de catalizador de hidrogenación a base de níquel Raney, por un período de 30 minutos. Luego de filtrar esta solución, se la hidrogenó en condiciones semejantes a las que se han descrito en el Ejemplo 1.

10. De esta manera se obtuvieron 45 partes (99% del rendimiento teórico) de un sólido blanco, que, por recristalización en agua, dio 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol en forma de agujas cristalinas blancas, con punto de fusión en la escala de 82° a 85°C.

EJEMPLO 3

15. Se sumergió una muestra de lámina de cobre brillante bañada en ácido en una de las soluciones siguientes: una solución acuosa de benzotriazol al 0,1% peso/volumen; y una solución acuosa de 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol al 0,1% peso/volumen. Las dos probetas sumergidas se mantuvieron a 65°C por 2 minutos y luego se lavaron con agua destilada y se secaron en aire caliente.

20.

Las probetas secadas se colocaron luego en una estufa caliente, mantenida a 140°C, y se tomó nota del tiempo transcurrido antes de que se iniciara empañamiento visible.

25. Los resultados se resumen en la Tabla que sigue. Con fines de comparación, se incluyen también en la Tabla datos relativos a la probeta de cobre sumergida en una solución acuo-



sa que no contenía ningún aditivo.

TABLA

5.

Ejemplo	Aditivo	Tiempo de empañamiento (en minutos)
-	ninguno	10
-	benzotriazol	10 - 15
3	tetra-hidro- benzotriazol	30 - 40

10.

Estos resultados demuestran la resistencia superior al empañamiento, a temperatura elevada, de una probeta de cobre tratada con un compuesto de este invento, en comparación con una probeta semejante tratada con un inhibidor convencional del empañamiento.

15.

EJEMPLO 4

Se prepararon dos composiciones de aceite mineral de base parafínica, S.A.E. 20, que contenían respectivamente 0,01% en peso (solubilidad máxima) de benzotriazol y 0,2% en peso de 4.5,6,7-tetrahidro-benzotriazol.

20.

Se sumergieron probetas de cobre y de acero en los respectivos aceites, que luego se calentaron a 170°C y se mantuvieron a esta temperatura por 48 horas mientras se hacía burbujear aire a través del aceite caliente al promedio de 15 litros por hora.

25.

Transcurrido este tiempo, se observó el cambio en la

viscosidad de los aceites, se calculó el índice de acidez final de ellos y se determinó la pérdida de peso de las probetas sumergidas.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla que sigue.

TABLA

Ejemplo	Aditivo	Cambio en la viscosidad (en centistokes)	Índice de acidez (en mg de KOH por g)	Pérdida de peso de la probeta (en miligramos)	
				Cobre	Acero
-	benzotriazol	156	5.06	1.8	1.5
5	tetrahydrobenzotriazol	118	4.4	0.8	0.7

Los resultados de esta Tabla demuestran que en medios de aceite mineral el tetrahydrobenzotriazol es un inhibidor de la corrosión para el cobre y el acero mucho más eficiente que el benzotriazol propiamente dicho, el cual en los aceites minerales solo es ligeramente soluble.

EJEMPLO 5

Se prepararon las siguientes composiciones en polvo seco:

A.- 80 partes en peso de tripolifosfato pentasódico  
20 partes en peso de dodecilbencensulfonato sódico.

B.- 80 partes en peso de tripolifosfato pentasódico  
19,98 partes en peso de dodecilbencensulfonato sódico  
0,02 partes de benzotriazol.



C.-  
80 partes en peso de tripolifosfato pentasódico  
19,98 partes en peso de dodecibencensulfonato sódico  
0,02 partes de 4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol.

5. De cada una de las composiciones A, B y C se hicieron soluciones acuosas al 0,5% peso/volumen, que se calentaron a 70°C. En cada una de estas soluciones se sumergieron artículos de cuchillería de plata niquelada, los cuales se mantuvieron en las soluciones calientes por un período de 3 horas. Se tomó nota a intervalos regulares, durante todo este periodo, del
10. aspecto de cada artículo de plata. Al cabo de 15 minutos, los artículos en la solución de la composición A se habían empañado hasta un color amarillo subido, los de la solución de la composición B hasta un color amarillo claro y los de la solución de la composición C estaban exentos de empañamiento.
15. Al cabo de 3 horas, la cuchillería en las soluciones de las composiciones A y B había adquirido un color de amarillo subido hasta castaño, mientras que la de la solución de la composición C no mostraba en esencia ninguna maculación.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda de patente británica nº 33535/67 del 21 de Julio de 1.967.

5. 1. Procedimiento de desactivación de superficies metálicas, caracterizado porque se hace reaccionar una superficie metálica con 4,5,6,7-tetrahidrobenzotriazol, que es susceptible de reaccionar en fase gaseosa o bien en solución en un disolvente inerte y a concentraciones comprendidas entre 0,01 y 10% en peso del compuesto con respecto al peso total de la solución, a la temperatura de ebullición del 4,5,6,7-tetrahidrobenzotriazol o bien a la temperatura ambiente en el caso de la solución.
- 10.
15. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de disolvente inerte, se utiliza un lubricante natural o sintético, un fluido hidráulico, un barniz, un pulimento de cera, un caucho, un polipropileno, un cloruro de polivinilo, un terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno o composiciones acuosas que contienen etilenglicol o glicol y que hallan aplicación como anticongelantes u otras mezclas refrigerantes.
- 20.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2,



caracterizado porque en calidad de disolvente inerte, se utiliza una composición acuosa detergente o de limpieza.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que la superficie metálica es de hierro, de plata o de cadmio o de una aleación de estos metales.

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que la superficie metálica es de cobre o de una aleación de éste.

6. Procedimiento de desactivación de superficies metálicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Julio de 1968

p.a.

JOSE IGERN  
D. P.  
JOSE RODRIGUEZ