

356319



Case 3-2649/Ma 1280⁺

C 23 F 00/00

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 BASI-
LEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

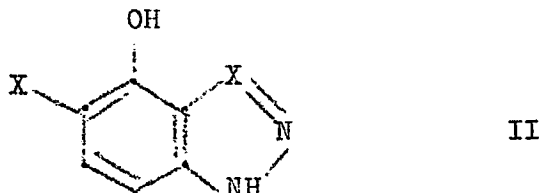
Este invento se refiere a una nueva clase de
inhibidores de la corrosión o el empañamiento para metales,
y especialmente para el cobre, y al uso de estos compuestos
como desactivadores de los metales en los líquidos funcio-
5. nales.

Según este invento, se establece una composición
que comprende un material funcional pasible de deterioro de
la función cuando se halla en contacto con un metal, más
como desactivador del metal, un compuesto benzotriazólico de
10. la fórmula II; y se establece también un método para desacti-



var una superficie metálica, el cual comprende la reacción de la superficie metálica con una composición que incluye un vehículo inerte y, como inhibidor de la corrosión o del empamamiento, un benzotriazol de la fórmula II

5.



donde X representa hidrógeno o un grupo alquílico de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10.

Los compuestos utilizados en este invento se preparan sulfonando un benzotriazol de la fórmula



15.

donde X tiene el significado expuesto antes, empleando como agente de sulfonación oleum, solo en mezcla con ácido sulfúrico concentrado, e hidrolizando, por fusión con un hidróxido de metal alcalino, el producto sulfonado.

20.

El proceso de sulfonación se efectúa convenientemente añadiendo el compuesto de la fórmula III despacio y con



- buena agitación al ácido y regulando por medio de refrigeración externa la reacción exotérmica que se produce. De preferencia, no se deja que sobrepase los 80°C la temperatura de la mezcla de sulfonación durante la mixturación inicial.
5. Cuando se le ha añadido todo el material de partida y la sulfonación está terminada, puede aislarse el producto sulfonado, por ejemplo vertiendo en un exceso de agua fría la mezcla de la reacción de sulfonación. De esta manera puede precipitarse el producto sulfonado y, si se desca, se le lava para eximirlo del ácido mineral y se le seca. El producto sulfonado puede hidrolizarse luego para convertirlo en el correspondiente compuesto 4-hidroxílico, para lo cual se cargan el producto sulfonado y el hidróxido de metal alcalino, junto con un poco de agua, en un reactor resistente a la corrosión por los álcalis (por ejemplo, un reactor de níquel, de cobre o de hierro).
 10. A continuación se agita esta mezcla y se la calienta a temperatura elevada (de preferencia, a temperatura del orden de 220° a 300°C), durante cuyo calentamiento la mezcla reaccional se funde.
 15. Luego se prosigue el calentamiento a esta temperatura elevada por tiempo suficiente para asegurar que se efectúe la hidrólisis prácticamente completa del producto sulfonado. En general, un período de calentamiento de 15 minutos a 60 minutos, por ejemplo, es suficiente para asegurar la hidrólisis completa.
 20. A continuación el compuesto de la
 - 25.



fórmula II puede aislarse, por ejemplo enfriando la mezcla de fusión, diluyendo esta mezcla con agua y añadiendo la mezcla enfriada y diluida a una cantidad en exceso de ácido clorhídrico, que de preferencia se ha enfriado en hielo. De esta mezcla modificada cristaliza normalmente el producto deseado de la fórmula II.

Si el material de partida para este proceso es el benzotriazol propiamente dicho, es preferible que el benzotriazol sea de grado muy puro, por ejemplo de un grado apto para fines fotográficos.

Del mismo modo, si el material de partida es un 5-alquil-benzotriazol, también es preferible que sea de grado puro, y puede obtenerse en esta forma, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito y reivindicado en la patente británica N^o 1.065.995.

La mezcla de ácidos empleada en la etapa de sulfonación del procedimiento comprende oleum solo o en mezcla con ácido sulfúrico concentrado. De preferencia, el oleum que se emplea tiene un gran contenido de trióxido de azufre, por ejemplo un contenido de trióxido de azufre del 50% en peso a lo menos y, más preferiblemente, del 60% en peso a lo menos, respecto al peso del ácido. Cuando se utiliza una mezcla de oleum y ácido sulfúrico concentrado, las proporciones relativas del oleum y el ácido sulfúrico concentrado en la mezcla ácida pueden ser importantes para conversiones



óptimas. Así, en el caso de la sulfonación de benzotriazol, la proporción de oleum a ácido sulfúrico concentrado puede hallarse ventajosamente en el intervalo de 50 a 70% : 50 a 30% en peso, respectivamente, prefiriéndose en particular

5. una relación de oleum : ácido sulfúrico concentrado de 60% : 40% en peso aproximadamente. Sin embargo, en el caso de la sulfonación de derivados 5-alquílicos de benzotriazol, hemos descubierto que la reacción de sulfonación se desarrolla bien y con buen rendimiento utilizando oleum como único agente sulfonante y que en el uso del ácido sulfónico concentrado, como diluyente, es superfluo.
- 10.

- El procedimiento de sulfonación se desarrolla con suavidad y rápidamente a temperatura del orden de 80° a 200°C, y particularmente de 100° a 140°C, y por lo tanto se prefieren estos intervalos.
- 15.

- Es preferible que la cantidad de ácido empleada sea a lo menos la proporción estequiométrica necesaria para la sulfonación completa del material de partida benzotriazólico. Más preferiblemente, la cantidad de ácido empleada se halla en exceso importante sobre la proporción estequiométrica requerida; por ejemplo, se usa una cantidad hasta tres proporciones molares de ácido por proporción molar del compuesto de la fórmula III.
- 20.

- Aunque en la etapa de fusión cáustica de este procedimiento puede emplearse cualquier hidróxido de metal
- 25.



alcalino, se prefiere utilizar el hidróxido sódico, el hidróxido potásico o sus mezclas.

- La hidrólisis del producto sulfonado puede realizarse a la temperatura de fusión de la mezcla reaccional; pero se prefiere el uso de temperaturas por encima del punto de fusión, por ejemplo una temperatura dentro del intervalo de 220° a 300°C.
- 5.

- Se emplea con ventaja en la etapa de fusión un exceso importante de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo un exceso hasta seis proporciones molares, y de preferencia un exceso dentro del intervalo de 3 a 6 proporciones molares de álcali por mol de material de partida sulfonado.
- 10.

- Los benzotriazoles de la fórmula II tienen valiosas propiedades inhibidoras de la corrosión, inhibidoras del empañamiento u otras propiedades conservadoras, cuando se los aplica a superficies metálicas. Se los puede usar como inhibidores de la corrosión o el empañamiento de los metales en una amplia variedad de materiales funcionales pasibles de deterioro de la función. El deterioro de los materiales funcionales en contacto con superficies metálicas puede obedecer a la acción corrosiva del material sobre la superficie metálica y al consecutivo desmoronamiento oxidativo del material activado por los iones metálicos disueltos. Los benzotriazoles de la fórmula II pueden usarse por consiguiente en dichos materiales funcionales como ingre-
- 15.
- 20.
- 25.



dientes protectores del metal que inhiben dicho deterioro.

Ejemplos de materiales funcionales a los que pueden incorporarse los compuestos de la fórmula II son los lubricantes naturales y sintéticos, los fluidos hidráulicos,

5. los aceites para turbinas y transformadores a base de aceite mineral, los barnices, los pulimentos céreos y las sustancias poliméricas tales como el caucho, el polipropileno, el cloruro de polivinilo y el terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno; así como medios acuosos, por ejemplo
10. composiciones acuosas que contienen etilenglicol u otro glicol y que hallan aplicación como anticongelantes u otras mezclas refrigerantes.

- Los compuestos de la fórmula II son por lo tanto aditivos valiosos para las composiciones de lubricantes naturales y sintéticos, por ejemplo en las composiciones en las que se desea la presencia de un antioxidante (por ejemplo, la dioctil-difenilamina) que tiende a causar la corrosión de cualquier cobre o aleación de cobre con que establezca contacto, a menos que se halle en el lubricante un inhibidor para el cobre. El desactivador convencional del cobre que
15. actualmente se emplea en los lubricantes de ésteres sintéticos es el benzotriazol. Sin embargo, se ha descubierto que se obtiene una mejora importante en la desactivación del
20. cobre en contacto con lubricantes de ésteres sintéticos
25. mediante el uso de los benzotriazoles substituidos de la



fórmula II.

Los compuestos de este invento pueden emplearse también como desactivadores del metal para inhibir la degradación de las estructuras poliméricas en contacto con el

5. cobre. Pueden incorporarse con ventaja, por ejemplo, al material polipropilénico destinado a usarse como material de cobertura para el alambre de cobre u otros artículos de cobre, materiales que de otro modo son pasibles de rápida degradación en presencia de cobre.

10. Aunque los benzotriazoles de la fórmula II pueden usarse en las composiciones de este invento como desactivadores del metal para una amplia variedad de metales, por ejemplo hierro, plata o cadmio o aleaciones que contengan estos metales, los compuestos de la fórmula II de este
15. invento resultan particularmente útiles como desactivadores del metal para el cobre o las aleaciones de cobre en contacto con los materiales funcionales que se han mencionado.

- La proporción de los benzotriazoles de la fórmula II que se emplea en la composición de este invento se
20. halla de preferencia en el intervalo de 0,01% a 10%, y más preferentemente en el intervalo de 0,1% a 5%, en peso, respecto al peso total del material funcional.

- Otra aplicación de las propiedades de los benzotriazoles de la fórmula II para inhibir la corrosión del
25. metal es la reacción de superficies metálicas con estos



benzotriazoles, para proteger dichas superficies de la corrosión o el empañamiento por contacto con un ambiente deletéreo.

- Las superficies metálicas pueden hacerse reaccionar con los benzotriazoles de este invento, a fin de preservarlos de la corrosión o el empañamiento, poniendo en contacto las superficies con los compuestos benzotriazólicos en la fase de vapor o en forma de una solución (por ejemplo, acuosa) de disolventes glicólicos o poliglicólicos; las composiciones que comprenden los compuestos benzotriazólicos pueden aplicarse de cualquier modo convencional para el tratamiento de las superficies metálicas, por ejemplo rociándolas encima como una solución, sumergiendo el metal en una solución o envolviendo el metal en papel u otro material de embalaje que contenga dicho inhibidor benzotriazólico. Si el metal se hace reaccionar con una solución del benzotriazol de la fórmula II, la solución contiene de preferencia una proporción de compuesto benzotriazólico dentro del intervalo de 0,01% a 10%, y más preferentemente dentro del intervalo de 0,1% a 5% en peso respecto al peso total de la solución.
5. con los benzotriazoles de este invento, a fin de preservarlos de la corrosión o el empañamiento, poniendo en contacto las superficies con los compuestos benzotriazólicos en la fase de vapor o en forma de una solución (por ejemplo, acuosa) de disolventes glicólicos o poliglicólicos; las composiciones que comprenden los compuestos benzotriazólicos pueden aplicarse de cualquier modo convencional para el tratamiento de las superficies metálicas, por ejemplo rociándolas encima como una solución, sumergiendo el metal en una solución o envolviendo el metal en papel u otro material de embalaje que contenga dicho inhibidor benzotriazólico. Si el metal se hace reaccionar con una solución del benzotriazol de la fórmula II, la solución contiene de preferencia una proporción de compuesto benzotriazólico dentro del intervalo de 0,01% a 10%, y más preferentemente dentro del intervalo de 0,1% a 5% en peso respecto al peso total de la solución.
 10. que comprenden los compuestos benzotriazólicos pueden aplicarse de cualquier modo convencional para el tratamiento de las superficies metálicas, por ejemplo rociándolas encima como una solución, sumergiendo el metal en una solución o envolviendo el metal en papel u otro material de embalaje que contenga dicho inhibidor benzotriazólico. Si el metal se hace reaccionar con una solución del benzotriazol de la fórmula II, la solución contiene de preferencia una proporción de compuesto benzotriazólico dentro del intervalo de 0,01% a 10%, y más preferentemente dentro del intervalo de 0,1% a 5% en peso respecto al peso total de la solución.
 15. que contenga dicho inhibidor benzotriazólico. Si el metal se hace reaccionar con una solución del benzotriazol de la fórmula II, la solución contiene de preferencia una proporción de compuesto benzotriazólico dentro del intervalo de 0,01% a 10%, y más preferentemente dentro del intervalo de 0,1% a 5% en peso respecto al peso total de la solución.
 20. en peso respecto al peso total de la solución.

- Asimismo, aunque los benzotriazoles de este invento pueden usarse para tratar una amplia gama de metales o aleaciones que contengan estos metales, cuyas superficies sean pasible de corrosión, empañamiento u otro deterioro por el contacto con sulfuro de hidrógeno, amoníaco u otro
25. por el contacto con sulfuro de hidrógeno, amoníaco u otro



- medio ambiental deletéreo perjudicial para la utilidad o el aspecto de dichas superficies, los compuestos de este invento resultan particularmente útiles para inhibir la corrosión o el empañamiento de las superficies de cobre o de aleación de cobre. Además, el tratamiento de las superficies de cobre o de aleación de cobre con los compuestos de este invento puede tener por efecto hacer que el vapor de agua u otros vapores se condensen sobre ellas en forma de gotitas, de modo que estos compuestos son valiosos para mejorar las propiedades de transferencia térmica de los condensadores u otros artículos de cobre o de aleación de cobre.
- 5.
 - 10.

Los Ejemplos que siguen ilustran este invento con mayor detalle. En ellos, las partes en peso se hallan en la misma relación a los volúmenes que los kilogramos a los litros. Los porcentajes están expresados en peso, a menos que se advierta otra cosa.

- 15.

EJEMPLO 1

- A. . . A una mezcla agitada de 60 partes de oleum al 63% 40 partes de ácido sulfúrico concentrado y 1 parte de óxido mercúrico, contenida en un reactor de vidrio, se añadieron 59,5 partes de benzotriazol, por porciones y mientras se mantenía por debajo de 80°C, por medio de refrigeración externa, la temperatura de la reacción exotérmica.
- 20.



Terminada la adición del benzotriazol, se calentó a 120°C la mezcla de sulfonación durante 2 horas, se la enfrió hasta 100°C y se la vertió en 250 partes de hielo triturado.

5. Se separó por filtración el sólido blanco precipitado, se le lavó con un poco de agua enfriada con hielo y se le secó en una estufa a 80°C.

De esta manera se obtuvieron 58 partes (57% del rendimiento teórico) de ácido benzotriazol-4-sulfónico,

10. con punto de fusión de $> 300^{\circ}\text{C}$ y el siguiente análisis elemental, en peso.

	<u>Carbono</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Nitrógeno</u>	<u>Azufre</u>
Calculado (para C H N SO):	36,19%	2,53%	21,10%	16,07%
15. Hallado	: 36,49%	2,44%	21,28%	15,9 %

- B.
20. Se agitaron conjuntamente 26,4 partes del ácido benzotriazol-4-sulfónico, 46 partes de hidróxido potásico y 6 partes de agua y se calentó a temperatura del orden de 240° a 260°C, temperatura que se mantuvo por espacio de 30 minutos. Luego se dejó enfriar la mezcla, se la diluyó con 250 partes de agua y se filtró. Se ajustó el pH del filtrado a 1,0 con ácido clorhídrico concentrado, y de esta solución acidificada cristalizaron 10,5 partes de 4-hidroxibenzotriazol bruto. La recristalización en agua dio



7,8 partes (42% de la teoría) de 4-hidroxi-benzotriazol puro, con punto de fusión de 217°C y el análisis elemental siguiente (en peso):

	<u>Carbono</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Nitrogeno</u>
5. Calculado (para $C_6H_5N_3O$):	53,35%	3,70%	31,10%
Hallado:	53,12%	3,51%	31,15%

EJEMPLO 2

A. Se añadieron por porciones 86 partes de 5-metil-benzotriazol a una mezcla agitada de 129 partes de oleum al 65% y 0,8 partes de óxido mercúrico, mientras se mantenía la temperatura de la reacción exotérmica por debajo de 80°C mediante la aplicación de refrigeración externa.

Terminada la adición del 5-metil-benzotriazol, se calentó la mezcla de sulfonación a temperatura del orden de 110° a 120°C por 3 horas y luego se vertió la mezcla en 160 partes de hielo triturado.

Se separó por filtración el sólido precipitado, se le lavó con un poco de agua enfriada con hielo y se le secó en una estufa a 80°C.

De esta manera se obtuvieron 132 partes (99% del rendimiento teórico) de ácido 5-metil-benzotriazol-4-sulfónico, con punto de fusión de 300°C aproximadamente (descomposición). La recristalización en agua del producto bruto



dio 100 partes de material puro con el siguiente análisis elemental (en peso):

	<u>Carbono</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Nitrógeno</u>	<u>Azufre</u>
Calculado (para $C_7H_7N_3SO_3$):	39,45%	3,31%	19,71%	15,01%
5. Hallado	: 39,27%	3,48%	19,68%	14,87%

10. B. Se calentó a 250°C una mezcla de 49 partes de ácido 5-metil-benzotriazol-4-sulfónico, 80,5 partes de hidróxido potásico y 10,5 partes de agua y se la mantuvo a dicha temperatura por 30 minutos. Después de enfriar la mezcla se la diluyó con 350 partes de agua y luego se filtro la mezcla diluida. Se ajustó el pH del filtrado a 1,0 con ácido clorhídrico concentrado, se separó por filtración el sólido cristalizado de la solución acidificada, se le secó y se le recristalizó en agua.

15. De esta manera se obtuvieron 17,0 partes (49,5% del rendimiento teórico) de 4-hidroxi-5-metil-benzotriazol, de punto de fusión 256°C (descomposición) y con él análisis elemental siguiente (en peso):

	<u>Carbono</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Nitrógeno</u>
20. Calculado (para $C_7H_7N_3O$):	56,36%	4,73%	28,17%
Hallado	: 56,25%	4,71%	27,95%



EJEMPLO 3

A. Se añadieron en porciones 65 partes de 5-n-butyl-
-benzotriazol a 129 partes de una mezcla agitada compuesta
por 75 partes de oleum al 65% y 1,0 parte de óxido mercurico
5. y se calentó la mezcla por 3 horas en el intervalo de 110° a
120° C. Luego se virtió la mezcla reaccional en un exceso
de agua fría y se filtro. La masa negra y pegajosa asi
obtenida se agitó con acetona, se filtro y se cristalizó en
agua. De esta manera se obtuvieron 22 partes de ácido
10. 5-n-butyl-benzotriazol-4-sulfónico, de punto de fusión
> 290°C (descomposición) y con el análisis elementos siguien-
te (en peso):

	<u>Carbono</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Nitrógeno</u>
Calculado (para $C_{10}H_{13}N_3SO_3$):	47,3%	5,3%	16,8%
15. Hallado	47,1%	5,2%	16,5%

B. Se calentó a 250°C una mezcla de 10,2 partes de
ácido 5-n-butyl-benzotriazol-4-sulfónico, 7,9 partes de
hidróxido potásico acuoso al 85% y 36 partes de agua y se
mantuvo dicha temperatura por 30 minutos. Después del
20. enfriamiento, se diluyó la mezcla reaccional con 30 partes
de agua y se filtro la mezcla diluida. Se ajustó el pH de
la mezcla a 1,0 con ácido clorhídrico concentrado y el sólido



do que cristalizó de la solución acidificada se recrystalizó en agua. De esta manera se obtuvo un producto bruto que contenía 5-n-butyl-hidroxi-benzotriazol.

EJEMPLOS 4 a 6

- 5: Se prepararon composiciones lubricantes a base de ésteres sintéticos a las que se había incorporado 3,0% en peso de N-terciocetil-fenil-beta-naftilamina en calidad de antioxidante, y se sometió cada una de las composiciones a la prueba de oxidación y corrosión Pratt & Whitney Tipo II. El líquido base en cada una de estas pruebas fue el tripelargonato de trimetilolpropano, y cada prueba se efectuó por 48 horas a 425^o. F con aire seco al promedio de 5 litros por hora y en presencia de probetas de aleación de magnesio, aleación de aluminio, cobre, plata y acero.
- 10.
- 15.

A cada muestra de lubricante se añadió también 4-hidroxi-benzotriazol o 4-hidroxi-5-metil-benzotriazol en la proporción de 0,25% o de 0,50% en peso, respectivamente.

- Los resultados de estas pruebas se exponen en la
20. Tabla que sigue, la cual incluye datos comparativos empleando el benzotriazol propiamente dicho en vez del 4-hidroxi-benzotriazol. En esta Tabla, el cieno se expresa en miligramos, y el cambio de peso de las probetas, en miligramos por centímetro cuadrado.



Ejemplo	Aditivo	% de aditivo	Cieno	CAMBIO DE PESO DE LAS PROBETAS		
				Cobre	Plata	Magnesio
-	benzotriazol	0,25	4,3	-0.10	-0.10	-0.06
-	benzotriazol	0,5	12,5	-0,01	-0,07	-0,04
4	4-hidroxi-benzotriazol	0,25	7,7	-0,03	-0,04	-0,01
5	4-hidroxi-benzotriazol	0,5	8,6	-0,04	-0,02	+0,01
6	4-hidroxi-5-metil-benzotriazol	0,25	2,1	+0,01	+0,02	+0,02

De los datos contenidos en esta Tabla se desprende que las composiciones lubricantes que contienen compuestos de este invento, y en particular el 4-hidroxi-5-metil-benzotriazol, tienen fundamentalmente mejores propiedades contra la corrosión del metal y asimismo forman menos cieno que las composiciones convencionales.

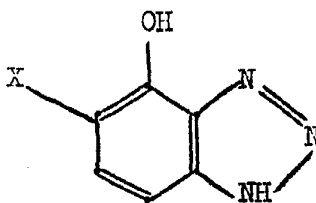


N O T A

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 33 536/67 del 21-7-67.

5. 1. Procedimiento de desactivación de superficies metálicas, caracterizado porque se hace reaccionar una superficie metálica con un compuesto hidroxibenzotiazólico de la fórmula

10.



15. donde X representa hidrógeno o un radical alifático de cadena lineal o ramificada, que contiene de 1-4 átomos de carbono, 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 compuesto hidroxibenzotiazólico o bien
- 20.



a la temperatura ambiente en el caso de la solución.

5. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de disolvente inerte, se utiliza un lubricante natural o sintético, un líquido hidráulico, un aceite para turbinas o transformadores a base de aceite mineral, un barniz, un pulimento céreo o una sustancia polimérica.

10. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que la superficie metálica es de hierro, de plata o de cadmio o de aleaciones que contienen estos metales.

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

15. 5. Procedimiento de desactivación de superficies metálicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Julio de 1968.

p.a.

JAIMÉ ICERN

P. R.

Firmado JOSÉ RODRIGUEZ