



1971

389801

P.- 47.527

15.580/70
AJA/JF

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I.P.C.

CLASE C09 C23 C02

SUBCLASE D F B

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de FISONS LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Harvest House, Felixstowe, Suffolk, Inglaterra,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA CORROSION EN APARATOS
QUE CONTIENEN UN MEDIO ACUOSO"

(Clase Internacional C02b)



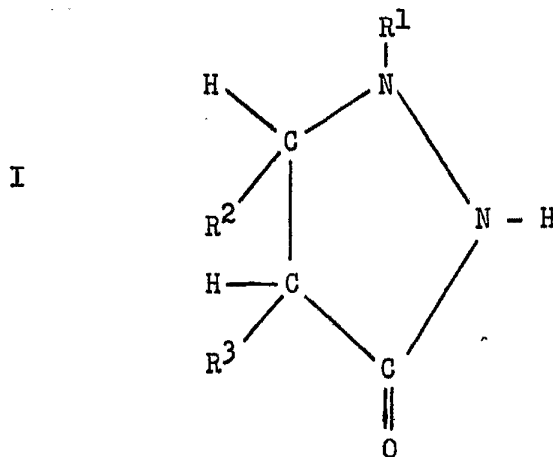
MAY. 1971

389801

La presente invención se refiere a una composición y método para inhibir la corrosión en aparatos que contienen medios acuosos.

5 El oxígeno disuelto se ha reconocido desde hace mucho tiempo como una causa grave de corrosión en equipo de producción de vapor de agua y su eliminación del agua de alimentación es deseable para un funcionamiento eficiente y económico de la instalación. La hidrazina se ha utilizado para la eliminación del oxígeno disuelto, pero a temperaturas bajas la reacción entre el oxígeno y la hidrazina es lenta. Se ha encontrado ahora que en muchos casos la velocidad de reacción entre el oxígeno y la hidrazina se puede aumentar en presencia de ciertos compuestos de pirazolidona, aminofenol ó 1,8-dihidroxinaftaleno.

10 De acuerdo con ello, en una realización la presente invención proporciona una composición acuosa para inhibir la corrosión que contiene hidrazina y al menos un compuesto activante que tiene una de las fórmulas generales I, II ó III:



30 o una sal por adición de ácido de la misma, donde R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes, y son hidrógeno, o grupos al-

3.5.71



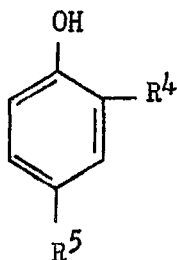
1 MAY. 1971

389801

cohilo, arilo o alcarilo;

5

II

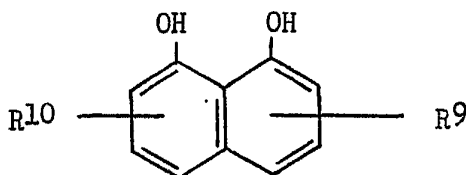


10

o una sal por adición de ácidos de la misma, donde uno de R^4 y R^5 es el grupo $-NHR^6$ en el cual R^6 es hidrógeno, alcohilo, arilo o aralcohilo; y el otro de R^4 y R^5 es hidrógeno, o un grupo $-NR^7R^8$ en el cual R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohilo, arilo o aralcohilo; o

15

III



20

donde R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohilo, arilo, alcarilo, halógeno, alcoxi, amino, ácido carboxílico o sus sales o ésteres, o ácido sulfónico o sus sales o ésteres.

25

En una realización preferida, la composición acuosa comprende hidrazina y un compuesto de Fórmula I o una sal por adición de ácido del mismo, donde R^1 , R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohilo de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, naftilo, bencilo, fenetilo o tolilo. Sustituyentes adecuados para los grupos hidrocarburo incluyen uno o más grupos hidroxilo, alcoxi (tales como metoxi o etoxi), hidroxialcohilo (tal como hidroximetilo).

30

3.5.71



MAY. 1971

389801

amino, amino sustituido (tales como amino mono- o di-
alcohol-sustituido), nitro, halógeno (tales como cloro o
bromo), o ácido carboxílico o sulfónico o sales, ésteres
o amidas de los mismos. Ejemplos de sales por adición de
5 ácido de los compuestos de Fórmula I son sulfatos y clorhi-
dratos. El compuesto más preferido de Fórmula I es 1-fenil-
3-pirazolidona, la cual es comercialmente asequible como
Phenidone.

En otra realización preferida, la composi-
10 ción acuosa comprende hidrazina y un compuesto de Fórmula
II ó una sal ácida de adición del mismo, donde uno de R^4 y
 R^5 es el grupo $-NHR^6$ en el cual R^6 es hidrógeno, alcoholo
de 1 a 6 átomos de carbono (tal como metilo, etilo, propi-
lo o butilo), fenilo o bencilo, y donde el otro de R^4 y R^5
15 es hidrógeno o un grupo $-NR^7R^8$ en el que R^7 y R^8 pueden ser
iguales o diferentes y son hidrógeno, alcoholo de 1 a 6
átomos de carbono (tal como metilo, etilo, propilo o buti-
lo), fenilo o bencilo. Ejemplos de sales por adición de
ácido son sulfatos o clorhidratos. Los compuestos más pre-
20 feridos de Fórmula II son p-aminofenoles, tales como p-ami-
nofenol y p-(metilamino)fenol, y sus sales ácidas de adi-
ción.

En otra realización preferida, la composi-
ción acuosa comprende hidrazina y un compuesto de Fórmula
25 III donde R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y son
hidrógeno, alcoholo que tiene 1 a 6 átomos de carbono (tal
como metilo, etilo, propilo o butilo), fenilo, bencilo, ha-
lógeno (tal como cloro o bromo), alcoxi inferior (tal como
metoxi o etoxi), amino, ácido carboxílico o sales o éste-
res del mismo, o ácido sulfónico o sales o ésteres del
30

3.5.71



1 MAY. 1971

389801

5 mismo. Preferiblemente al menos uno de R⁹ y R¹⁰ es hidrógeno o ácido sulfónico o una sal o éster del mismo. Los compuestos más preferidos de Fórmula III incluyen 1,8-dihidroxi-naftaleno y ácido 1,8-dihidroxi-naftaleno-3,6-disulfónico o una sal o éster del mismo.

Los compuestos de Fórmulas I, II y III son comercialmente asequibles o pueden obtenerse por procedimientos convencionales.

10 La acción de los compuestos activantes de Fórmulas I, II y III parece ser catalítica y, en consecuencia, la proporción de hidrazina al compuesto activante no parece ser crítica. En general, una proporción en peso de hidrazina a compuesto activante de 30 a 1500:1 se ha encontrado satisfactoria, siendo preferida una proporción de 50 a 500:1.

15 La concentración de hidrazina en la solución acuosa puede ser tal como se desee. No obstante, normalmente se suministra la hidrazina en forma de una solución acuosa que tiene una concentración de aproximadamente 15% ó aproximadamente 35% peso/peso para el tratamiento de agua de calderas, y es conveniente añadir el activante a tal solución acuosa para dar la solución de hidrazina activada. Por tanto, una solución de hidrazina activada adecuada contiene aproximadamente 15% peso/peso de hidrazina y 0,1-20 0,3% peso/peso de compuesto activante en solución acuosa.

25 Puede utilizarse, si se desea, más de uno de los compuestos activantes, pero generalmente no es ello necesario.

30 En una realización ulterior, la presente invención proporciona un procedimiento para inhibir la corrosión en aparatos que contienen un medio acuoso, procedimiento que
3.5.71



MAY. 1971

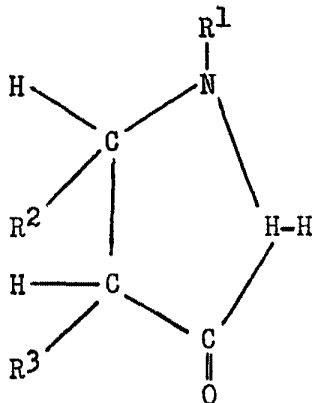
389801

comprende añadir al medio acuoso hidrazina y al menos un compuesto activante que tiene una de las fórmulas generales I, II ó III:

5

I

10

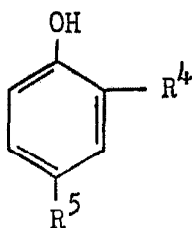


o una sal por adición de ácido de la misma, donde R¹, R² y R³ son iguales o diferentes, y son hidrógeno, grupos alcohilo, grupos arilo, grupos aralcohilo o grupos alcarilo; la totalidad de cuyos grupos pueden ser sustituidos;

15

II

20



o una sal por adición de ácido de la misma, donde uno de R⁴ y R⁵ es el grupo -NHR⁶ en el cual R⁶ es hidrógeno, alcohilo, arilo o aralcohilo; y el otro de R⁴ y R⁵ es hidrógeno, o un grupo -NR⁷R⁸ en el que R⁷ y R⁸ pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohilo, arilo o aralcohilo; o

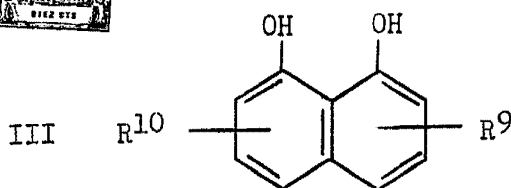
25

3.5.71



11 MAY. 1971

389801



5

donde R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohol, arilo, alcarilo, halógeno, alcoxi, amino, ácido carboxílico o sus sales o ésteres, o ácido sulfónico o sus sales o ésteres.

10

El aparato puede ser una central eléctrica, una caldera de buque, una instalación industrial, sistema de agua caliente, etcétera.

Compuestos activantes preferidos son los que se han descrito arriba.

15

La hidrazina y el compuesto activante pueden añadirse al medio acuoso por separado o juntos, pero preferiblemente se añaden en forma de la composición acuosa del tipo que se ha descrito arriba, siendo la relación de hidrazina a compuesto activante como se ha descrito arriba. Se prefiere añadir al agua un exceso estequiométrico de hidrazina sobre el oxígeno disuelto en el agua, siendo el exceso adecuadamente de 50 a 500%, preferiblemente de 100 a 300%, en peso referido al requisito estequiométrico.

20

Para promover el efecto de la hidrazina, el pH del medio acuoso se ajusta preferiblemente entre 8,5 y 11, preferiblemente entre 9 y 10,5.

25

El pH puede ajustarse añadiendo una base tal como la propia hidrazina, hidróxido sódico, amoníaco, ciclohexilamina, morfolina, monoetilamina, dietilamina,

30

3.5.71



1971

389801

trietilamina, o cualquier otra base adecuada.

Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar la invención, expresándose todas las partes y porcentajes en peso.

5

Ejemplo 1

10

Una solución de hidrazina activada que comprendía una solución acuosa que contenía 15% de hidrazina y 0,1% de 1-fenil-3-pirazolidona se añadió a agua que contenía 35 p.p.m. (partes por millón) de oxígeno disuelto para dar una concentración inicial de hidrazina de 150 p.p.m. El pH del agua se ajustó a 10,5 con hidróxido sódico acuoso.

15

La disminución en el contenido de oxígeno disuelto se determinó a 25°C en función del tiempo y se comparó con una muestra idéntica que contenía hidrazina pero no pirazolidona. Los resultados se muestran gráficamente en la Fig. 1 de los dibujos que se acompañan.

Ejemplo 2

20

Una solución de hidrazina activada que comprendía una solución acuosa que contenía 15% de hidrazina y 0,3% de sulfato de p-metilaminofenol, se añadió a agua que contenía 1,0 ppm (partes por millón) de oxígeno disuelto para dar una concentración inicial de hidrazina de 3,0 ppm. El pH del agua se ajustó a 9,5 con hidróxido sódico acuoso diluido.

25

30

La disminución en el contenido de oxígeno disuelto del agua se determinó a 25°C en función del tiempo y se comparó con una muestra tratada de manera idéntica empleando hidrazina sin el activante. Los resultados

3.5.71



MAY. 1971

389801

se muestran gráficamente en la fig. 2 de los dibujos que se acompañan.

Ejemplo 3

Una solución de hidrazina activada que comprendía una solución acuosa de 15% de hidrazina y 0,3% de p-aminofenol se añadió a agua que contenía 1,0 ppm. de oxígeno disuelto para dar una concentración inicial de hidrazina de 3,0 ppm. El pH del agua se ajustó a 9,5 con amoníaco acuoso.

La disminución en el contenido de oxígeno disuelto del agua se determinó a 25°C en función del tiempo, y se comparó con una muestra tratada de manera idéntica utilizando hidrazina sin el activante. Los resultados se muestran gráficamente en la Fig. 3 de los dibujos que se acompañan.

Ejemplo 4

Una solución de hidrazina activada que comprendía una solución acuosa de 15% de hidrazina y 0,3% de 2,4-diaminofenol se añadió a agua que contenía 1,0 ppm de oxígeno para dar una concentración inicial de hidrazina de 3,0 ppm. El pH del agua se ajustó a 10,0 con amoníaco acuoso.

La disminución en el contenido de oxígeno disuelto del agua se determinó a 25°C en función del tiempo, y se comparó con una muestra tratada de manera idéntica utilizando hidrazina sin el activante. Los resultados se muestran gráficamente en la Fig. 4 de los dibujos que se acompañan.

Ejemplo 5

Una solución de hidrazina activada que comprendía una solución acuosa de 15% de hidrazina y 0,3% de sal disódica del ácido 1,8-dihidroxi-naftalen-3,6-disulfónico, se añadió a agua que contenía 1 p.p.m. (parte por millón) de oxígeno disuelto, para dar una concentración inicial de hidrazina de 3,0 p.p.m. El pH del agua se ajustó a 9,5 con amoníaco acuoso.



MAY. 1971

389801

5

La disminución en el contenido de oxígeno disuelto del agua se determinó a 25°C en función del tiempo, y se comparó con una muestra tratada idénticamente utilizando hidrazina que no contenía activante alguno. Los resultados se representan gráficamente en la Fig. 5 de los dibujos que se acompañan.

10

Esta solicitud que corresponde a las presentadas en Gran Bretaña, los días 2 de Abril de 1970, bajo el Nº 15.580/70 y 13 de Mayo de 1970, bajo los Nºs. 23.047/70 y 23.048/70 cognadas, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

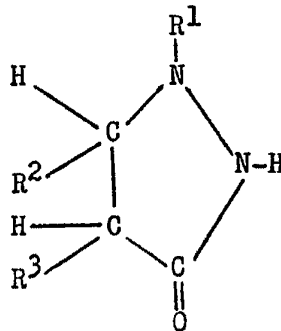
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Un procedimiento para inhibir la corrosión en aparatos que contienen un medio acuoso, que comprende añadir al medio acuoso hidrazina y al menos un compuesto activante que tiene de fórmula general una de las fórmulas I, II ó III

25

I



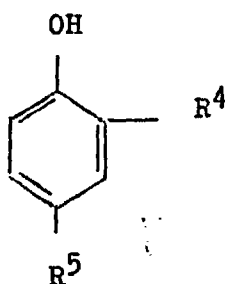
~~3.30~~
~~3.5.71~~



o una de sus sales por adición de ácido, en donde R^1 , R^2 , y R^3 son iguales o diferentes, y son hidrógeno, - grupos alcoholo, grupos arilos, grupos aralcoholo ó - alcarilos; todos los cuales pueden estar sustituidos;

5

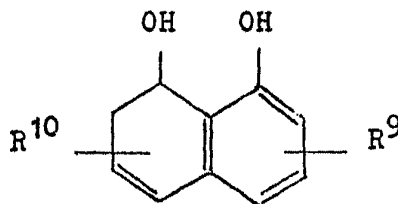
II



10

o una de sus sales por adición de ácido, en donde uno de R^4 y R^5 es el grupo $-NHR^6$ en el cual R^6 es hidrógeno, alcoholo, arilo o aralcoholo; y el otro de R^4 y R^5 es hidrógeno, o un grupo $-NR^7R^8$ en el cual R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcoholo arilo o aralcoholo; o

15



20

III

en donde R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcoholo, arilo alcarilo, halógeno, alcoxi, amino, ácido carbóxico o sus sales o ésteres, o ácido sulfónico o sus sales o ésteres, estando la cantidad de

25

389801



hidrazina añadida al medio acuoso en exceso estequiométrico sobre la cantidad de oxígeno disuelto en el medio acuoso y siendo de 30 a 1500 : 1 la proporción en peso de hidrazina al compuesto activante.

5

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el componente activante es un compuesto de fórmula I, en donde R^1, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohol que tiene a 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, naftilo, bencilo, fenetilo o tolilo; ó la sal por adición de ácido del compuesto de fórmula I puede ser un fosfato o un clorhidrato; o el compuesto de fórmula I puede ser 1-fenil-3-pirazolidona.

15

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el componente activante es un compuesto de fórmula II o una de sus sales por adición de ácidos, en donde uno de R^4, R^5 es el grupo $-NHR^6$ en el cual R^6 es hidrógeno, alcohol de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo o bencilo, y en donde el otro R^4 y R^5 es hidrógeno o $-NR^7R^8$ en el cual R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohol de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo ó bencilo; ó la sal por adición de ácido del compuesto puede ser un sulfato o un clorhidrato; o el compuesto puede ser p-aminofenol ó p-(metilamino)fenol.

20

25

17-7-73

389801

23



5 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el componente activante es un compuesto de la fórmula III, donde R^9 y R^{10} pueden ser iguales o diferentes y son hidrógeno, alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, fenilo, bencilo, halógeno, alcoxi inferior, amino, ácido carboxílico o sus sales o ésteres, ó ácido sulfónico a sus sales o ésteres; ó el compuesto puede ser 1,8-di-hidroxí naftaleno.

10 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la proporción en peso de hidrazina al compuesto activante es 50 a 500:1.

15 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la cantidad de hidrazina añadida al medio acuoso es 50-500% en peso en exceso del requerimiento estequiométrico.

7.- Un procedimiento de acuerdo con alguna de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el pH del medio acuoso se ajusta al intervalo 8,5 a 11.

20 8.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el pH del medio acuoso se ajusta al intervalo 9 a 10,5.

25 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en donde el pH del medio acuoso se ajusta por la adición de una base.

17-7-73

389801

23



10.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la base es hidrazina, hidróxido sódico, amoníaco, ciclohexilamina, morfolina, monoetilamina, dietilamina o trietilamina.

5

11.- Un procedimiento para inhibir la corrosión en aparatos que contienen un medio acuoso.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

10

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

23 JUL 1973

Madrid,

P.A.

17-7-73
Fb/JAR.



MAY. 1971

389801

EXPLICACION DE LAS LEYENDAS DE LOS DIBUJOS

En todas las figuras en el eje de ordenadas se representa el contenido de oxígeno en partes por millón y en el eje de abscisas el tiempo en horas.

Figura 1.- La curva superior representa la hidrazina que no contiene activante. La curva inferior representa la hidrazina que contiene 1-fenil-3-pirazolidona.

Figura 2.- La curva superior representa hidrazina que no contiene activante. La curva inferior representa hidrazina que contiene sulfato de p-metilaminofenol.

Figura 3.- La curva superior representa hidrazina que no contiene activante. La curva inferior representa hidrazina que contiene p-aminofenol.

Figura 4.- La curva superior representa hidrazina que no contiene activante. La curva inferior representa hidrazina que contiene 2,4-diaminofenol.

Figura 5.- La curva superior representa hidrazina que no contiene activante. La curva inferior representa hidrazina que contiene la sal disódica del ácido 1,8-dihidroxinaftaleno-6-disulfónico.

WILSONS LIMITED

HOJA 1-5

389801

01 MAY 1977

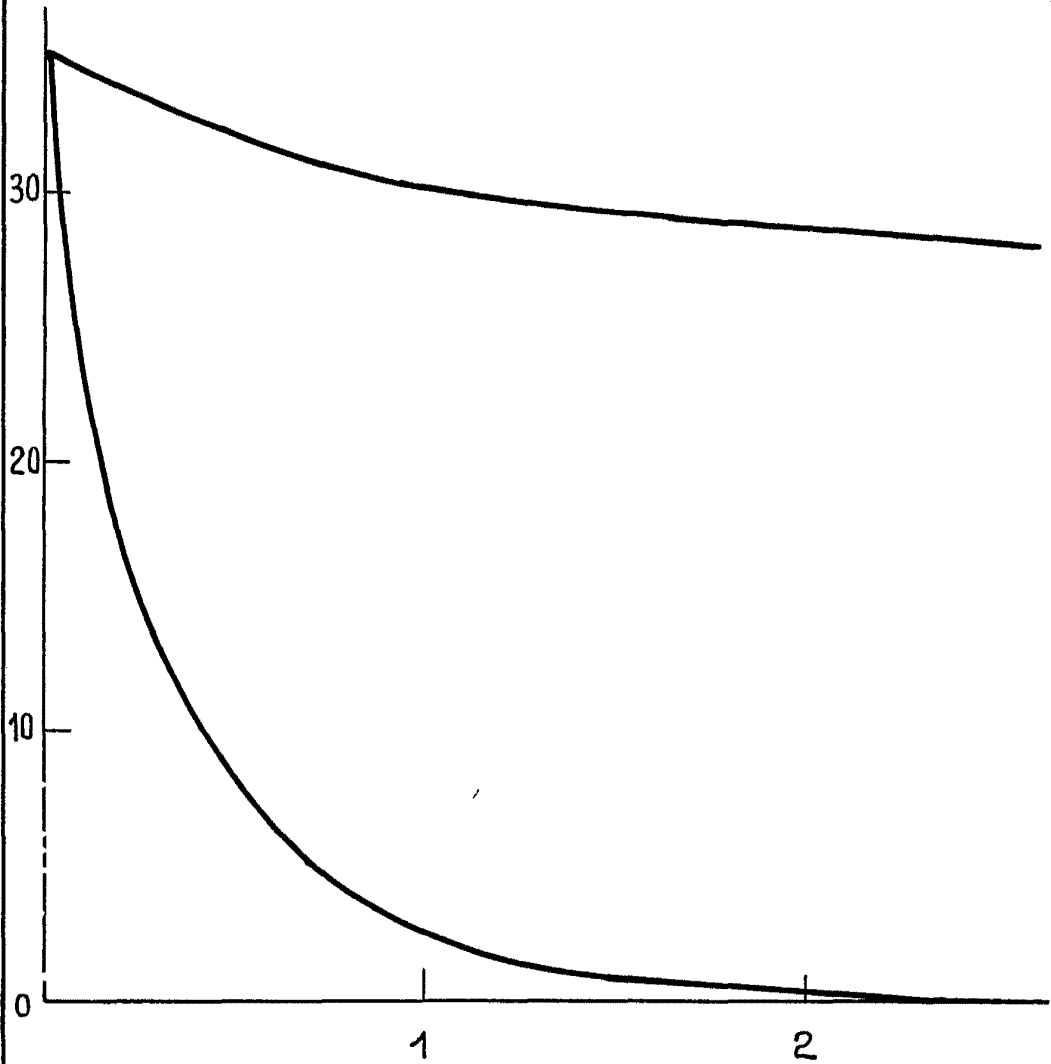


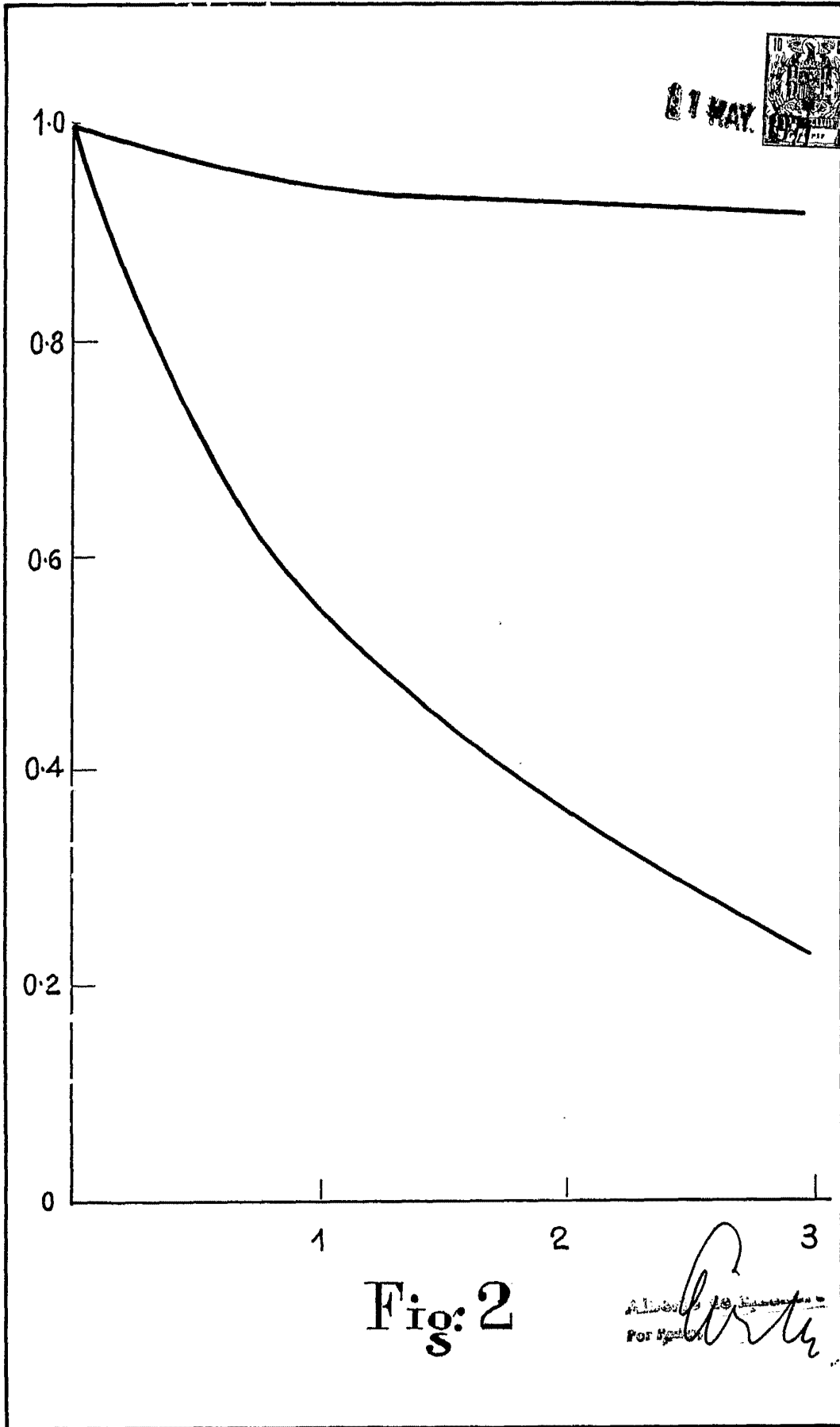
Fig: 1

ADVERTISING COPY
FOR PUBLICATION

389801

FISCHS LIMITED

HOJA 2-5



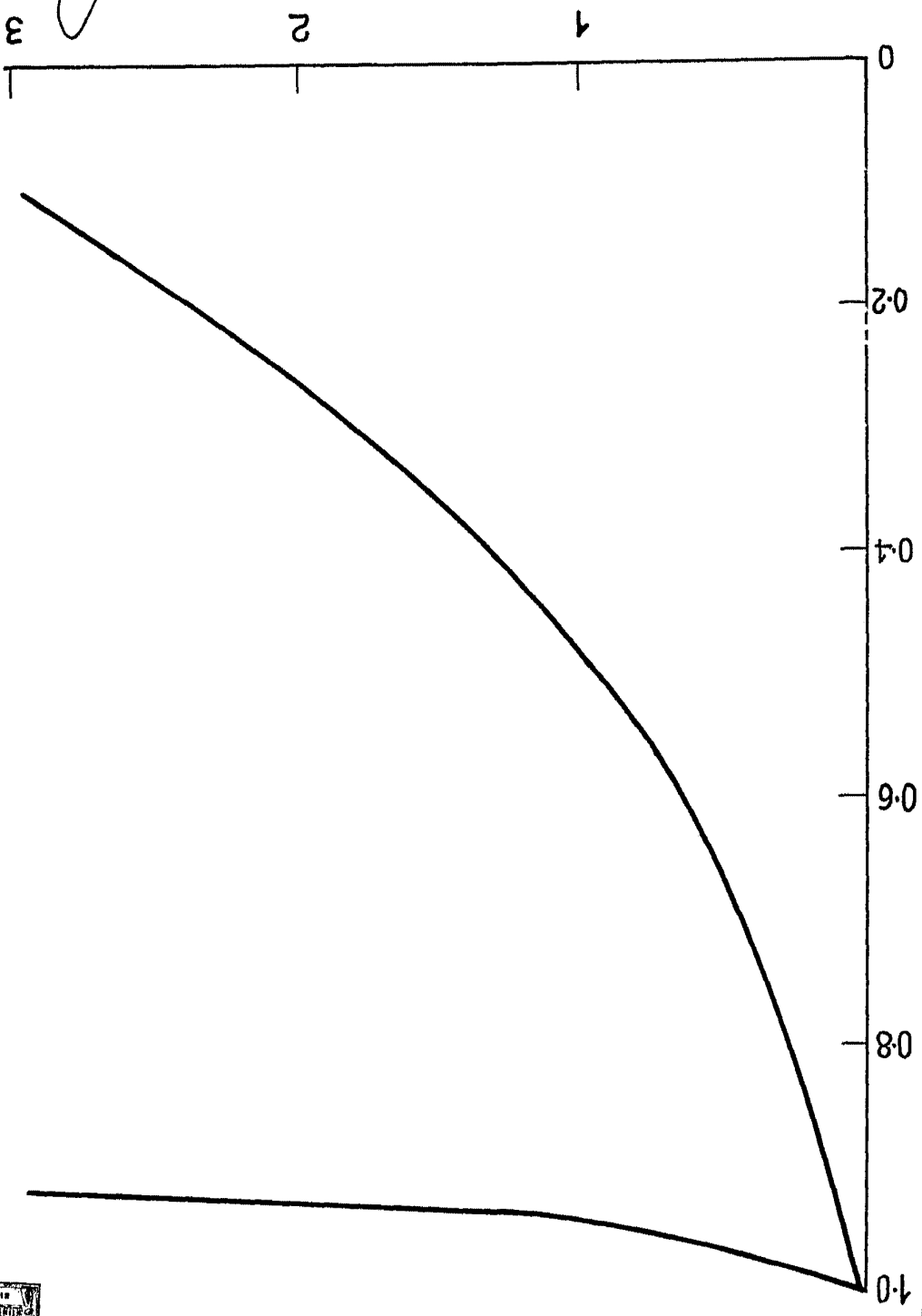
1 WAY

Fig: 2

Alberto de...
For...

Handwritten signature and illegible text.

Fig: 3



389801

MOJA 3-5

GENEPII SMOLE

P-47527

P-47527

LIENS LIMITED

HOJA 4-5

389801

17 MAY

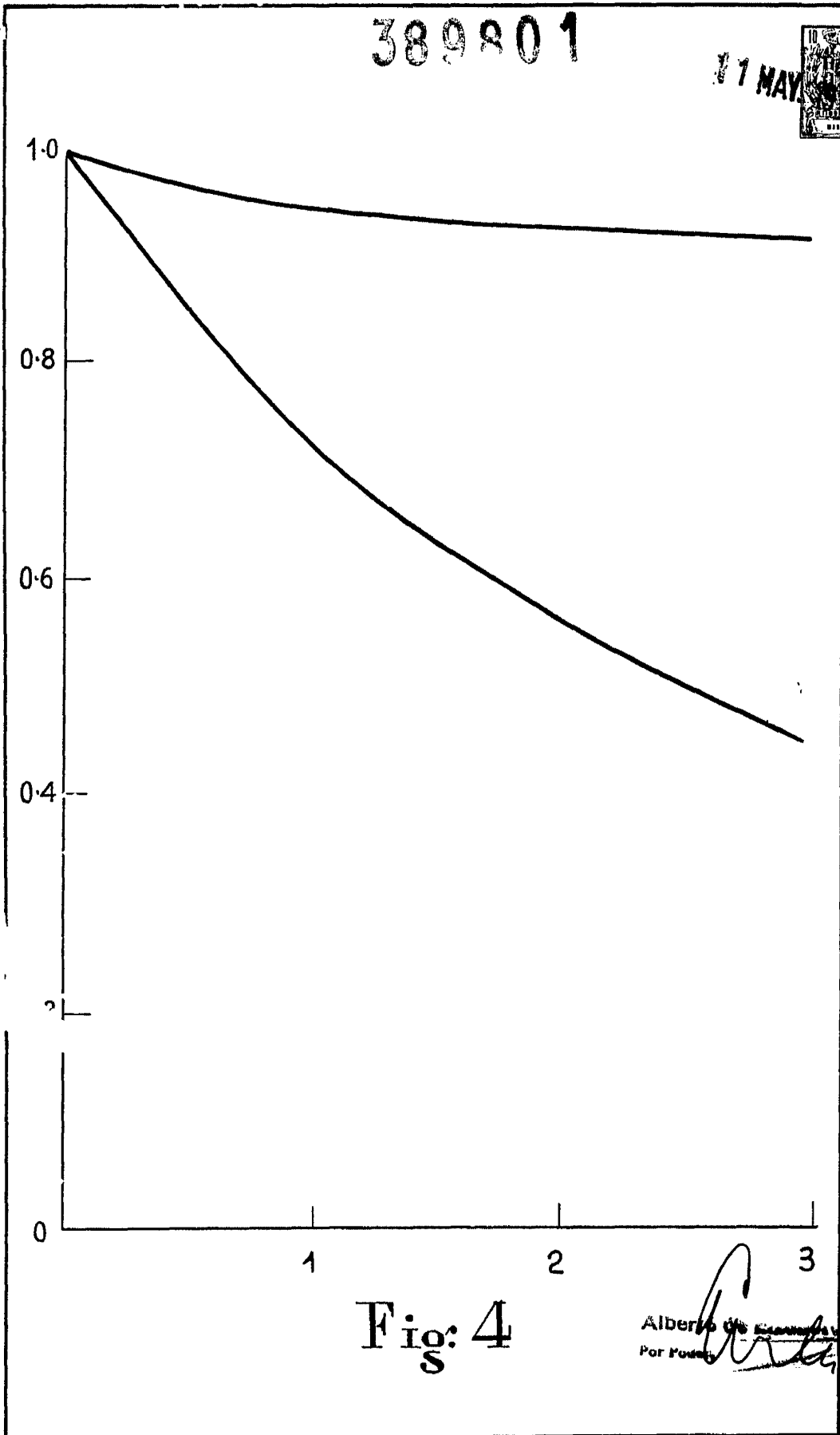


Fig: 4

Alberto de la Cruz
Por Poder

IONS LIMITED

HOJA 5-5

389201

71 MAY

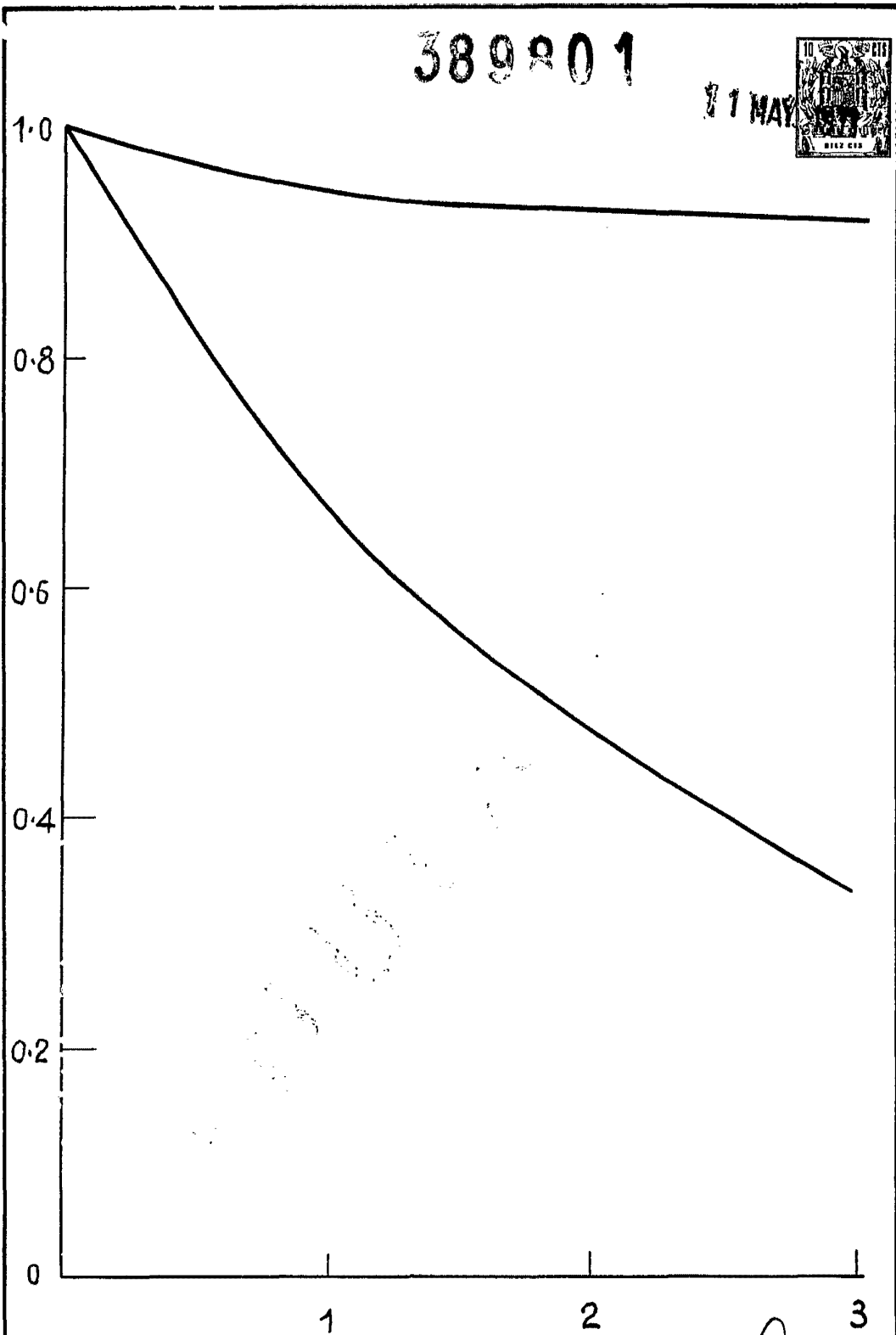


Fig: 5

Alberto [Signature]
Per [Signature]