

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	443.268	10	A3
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	5-12-75		

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL
			C23F
54	TITULO DE LA INVENCIÓN		
	"UN METODO PARA PREPARAR UN AGUA NO CORROSIVA"		
59	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION		
	Gran Bretaña, 12-10-66, Nº 45653/66 y 12-6-67 Nº 27069/67		
71	SOLICITANTE (S)		
	ALBRIGHT & WILSON LIMITED		
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
	P O Box 3, Oldbury, Warley, West Midlands, Inglaterra.		
72	INVENTOR (ES)		
73	TITULAR (ES)		
74	REPRESENTANTE		
	DON FERNANDE DE ELZABURU MARQUEZ		P.- 61.881 LH/P358



La presente invención se refiere al tratamien-
to de agua para inhibir la corrosión de superficies me-
tálicas con las que entra en contacto, debida, al menos
en parte, al dióxido de carbono disuelto en el agua.

5 Es bien sabido que el agua es corrosiva para
los metales con los que entra en contacto por transpor-
te o uso. La corrosión es usualmente debida a oxígeno
y dióxido de carbono disueltos en ella, pero también
puede ser debida a otros factores tales como iones clo-
10 ruro disueltos en el agua, o trazas de cobre en super-
ficies de metales férreos. La capacidad del dióxido de
carbono disuelto en el agua para corroer superficies me-
tálicas depende de la alcalinidad total del agua, el
contenido de calcio en el agua y el pH medido del agua.
15 Todas estas variables se pueden determinar fácilmente
para cualquier muestra de agua fría, por métodos de en-
sayo analítico rutinarios. Langelier ha derivado la ecua-
ción:

$$pH_s = (pK_2 - pK_s) + pCa + pAlc$$

20 donde pK_2 = logaritmo negativo de la constante de ioni-
zación de HCO_3^-

pK_s = logaritmo negativo de la constante producto
de solubilidad para $CaCO_3$

$pAlc$ = logaritmo negativo de la concentración de
alcalinidad total

25

20 DIC 1975



5 midiéndose todas las constantes y concentraciones en las mismas unidades. Las aguas que tienen un pH medido mayor que el pH_s calculado para ellas según la ecuación de Langelier son potencialmente formadoras de incrustaciones durante el uso. Cualquier corrosión de metales que pueda tener lugar en tales aguas no está causada por el dióxido de carbono disuelto en el agua. El procedimiento de la invención no es aplicable a aguas que tienen un pH medido, durante el uso, que excede del pH_s calculado para ellas.

10

 Así, se pueden distinguir dos tipos de sistemas de agua, es decir, sistemas productores de incrustaciones, o de agua dura, y sistemas no productores de incrustaciones, o de agua blanda. Se pueden distinguir tres tipos diferentes de tratamiento del agua:

15

 1. El secuestro implica la adición de una proporción estequiométrica de un agente formador de complejos al agua dura, con el objeto de formar complejo químicamente con todo el calcio presente, y así evitar una reacción adversa con el jabón. La mayoría de los secuestrantes orgánicos son ineficaces para este fin cuando se usan en proporciones menores que la estequiométrica basada en el calcio disuelto.

20

 2. El tratamiento de entrada implica la adición de muy pequeñas cantidades (p.eje. 0,5 a 10 ppm)

25



de un "agente de entrada" a un agua dura, para evitar la deposición de incrustaciones cuando el agua se calienta o se somete de otra forma a cambios ambientales. A diferencia del secuestro, el tratamiento de entrada no tiene efecto significativo sobre la dureza total del agua al jabón, sino que simplemente inhibe la deposición de sólidos disueltos como incrustaciones.

5
10
15
20
25

3. La inhibición de corrosión se aplica comúnmente a sistemas de agua blanda que tienden a ejercer un ataque químico sobre substratos metálicos. Implica la adición de pequeñas proporciones de inhibidor (típicamente aproximadamente 20 ppm). Difiere de tanto (1) como (2) en que el agente anticorrosivo actúa sobre la superficie metálica para protegerla, mientras que en los otros tratamientos el agente actúa sobre cationes disueltos, ya sea formando complejos con ellos, de manera que se les haga químicamente inocuos para el jabón, o inhibiendo la facilidad con que se separan por precipitación como incrustaciones. Una diferencia es que la inhibición de corrosión se aplica habitualmente a aguas blandas ácidas que no tienden a depositar incrustaciones calcáreas, mientras que los otros tratamientos están destinados a uso con agua dura, o formadora de incrustaciones. La inhibición de corrosión difiere además del secuestro en que solo se requieren muy pequeñas con



centraciones del agente.

5 En general, no hay correspondencia entre las clases de compuestos que son eficaces en estos tres tipos de tratamiento de aguas. Por ejemplo, el EDTA es un secuestrador eficaz, pero ineficaz para tratamiento de entrada o inhibición de corrosión, mientras que las sales de cinc y los cromatos son eficaces para inhibición de corrosión, pero no como secuestradores ni agentes de entrada.

10 Tal como se usa en lo sucesivo, la expresión "sistemas de agua corrosivos" se refiere a sistemas en los que el agua ejerce un ataque corrosivo sobre los metales, pero no tiende a depositar incrustaciones calcáreas (es decir, que tienen $\text{pH} < \text{pH}_s$).

15 Se han usado muchos inhibidores o mezclas de inhibidores para suprimir la corrosión de metales por el agua. Son ejemplos típicos de tales inhibidores las bajas concentraciones de polifosfatos o cromatos, a menudo junto con sales de metales tales como cinc, que se
20 introducen en el agua antes de que pase por las tuberías o a la instalación en que se usa. Muchas aguas son formadoras de incrustaciones, y un método para inhibir la deposición de incrustaciones es reducir el valor del pH del agua añadiéndole ácido. Esto aumenta usualmente
25 las tendencias corrosivas del agua, y por tanto se hace

20 DIC 1975

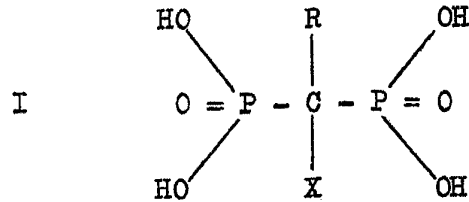
necesario añadir un inhibidor de corrosión a las aguas tratadas de esa manera, aún cuando, de lo contrario, hubiesen poseído pocas o ninguna propiedades corrosivas. Sin embargo, muchos de los inhibidores de corrosión usados o propuestos hasta ahora padecen desventajas, y continúa la búsqueda de inhibidores de corrosión mejorados, adecuados para uso bajo amplia gama de condiciones.

5
10
15
20

Sorprendentemente, los autores de la presente invención han hallado ahora que ciertos ácidos fosfónicos, o sus sales, son eficaces como inhibidores de corrosión para sistemas de agua corrosivos. Aunque los ácidos fosfónicos para el presente uso han sido expuestos como poseedores de propiedades secuestrantes, nunca se han sugerido antes que pudieran hallar uso como inhibidores de corrosión, uso que, en opinión de los presentes autores, no utiliza sus propiedades secuestrantes. La presente invención estriba en el descubrimiento de aquellas propiedades de inhibición de la corrosión.

25

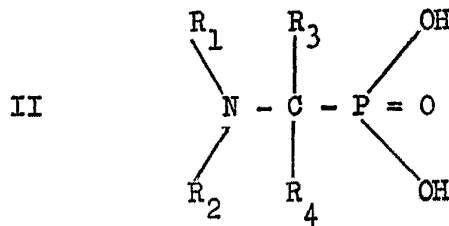
Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para inhibir las tendencias corrosivas de sistemas de agua corrosivos tal como aquí se definen, que comprende incorporar en ellos un ácido fosfónico de fórmula general:



5

donde R es un grupo alcoholo que contiene hasta 11 átomos de carbono, y X es un grupo OH o NH₂, o una sal del mismo soluble en agua; o de fórmula general:

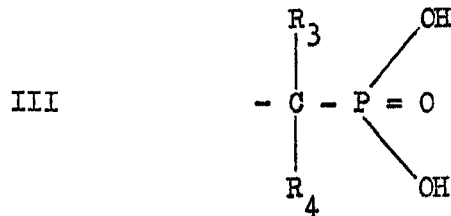
10



15

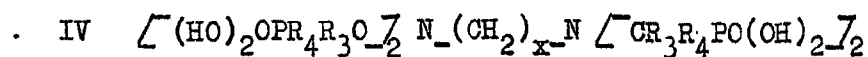
donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son, cada uno, hidrógeno o grupos alcoholo, y pueden ser iguales o diferentes, o R₁ y/o R₂ pueden ser:

20



25

o un grupo éter alcoholico, o una sal del mismo soluble en agua; o de fórmula general:



5 donde x tiene un valor de 1 a 3, y R_3 y R_4 tienen los mismos valores que antes, o una sal del mismo soluble en agua.

10 Los ácidos fosfónicos de fórmula I para el presente uso incluyen aquellos en los que el grupo R es un grupo alcoholo inferior tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, especialmente un grupo metilo. Un ácido particularmente preferido es aquel en el que el grupo R es un grupo metilo y X es un grupo OH.

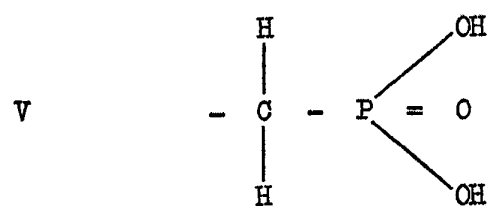
15 Los ácidos fosfónicos de fórmula I para el presente uso se pueden preparar fácilmente por reacción de ácido fosforoso o tricloruro de fósforo con un agente de acilación, y destilando luego con vapor de agua el producto. Un método especialmente preferido para preparar ácido 1,1-hidroxietilidén-difosfónico es aquel en el que se hace reaccionar tricloruro de fósforo con un exceso de ácido acético glacial, y se destila con vapor de agua la mezcla de reacción.

20 Entre los ácidos fosfónicos de fórmula II para el presente uso se incluyen aquellos en los que los grupos R son grupos alcoholo inferiores tales como grupos metilo, etilo, propilo o butilo, aunque los grupos R_1 y R_2 también pueden ser grupos alcoholo de cadena



larga que contienen enlaces éter. Sin embargo, se prefiere que los grupos R_3 y R_4 sean hidrógeno, y que los grupos R_1 y R_2 sean, cada uno, grupos:

5



10

Los ácidos fosfónicos de la estructura preferida de fórmula II se pueden preparar fácilmente haciendo reaccionar amoníaco, o una amina primaria o secundaria, con ácido fosforoso y un aldehído o cetona. Un método especial preferido para preparar los ácidos fosfónicos para el presente uso es el descrito y reivindicado en la Memoria descriptiva de la patente del Reino Unido nº 1023785.

15

20

Entre los ácidos fosfónicos de fórmula III se incluyen aquellos en los que los grupos R_3 y R_4 son grupos alcohilo inferior. Sin embargo, se prefiere usar aquel ácido en el que cada grupo R_3 y R_4 es hidrógeno, y x tiene un valor de 2 o 3.

25

Los ácidos preferidos de fórmula III se pueden preparar fácilmente por reacción de cuatro proporciones molares de la sal sódica de ácido clorometilfos

20 DEC 1975

fónico con etilendiamina o propilendiamina, bajo condiciones alcalinas, como se describe, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. 2599807.

5 Como se ha indicado antes, se pueden usar las sales solubles en agua de los ácidos fosfónicos, por ejemplo las sales sódicas, potásicas y/o amónicas. Si se desea se pueden emplear sales que contengan cationes diferentes, y mezclas de diferentes sales.

10 Como se ha indicado antes, por análisis del agua para determinar el valor de pH_s y el pH medido se puede determinar fácilmente si cualquier agua concreta es adecuada para tratamiento según la presente invención. Los ácidos de la invención son también eficaces cuando se usan en la inhibición de corrosión cuando el
15 agua contiene iones cloruro disueltos, además del oxígeno y dióxido de carbono. Así, los ácidos se pueden usar en la inhibición de la corrosión causada por aguas salobres o saladas.

20 Además, los ácidos de la invención se pueden usar para inhibir las tendencias corrosivas de aguas que pueden haber sido sometidas a algún otro tratamiento inicial. Así, un agua que sea formadora de incrustaciones en su estado natural, y que a primera vista cayese fuera del ámbito de las aguas que pueden ser tra-
25 tadas por el procedimiento de la presente invención,



se puede acidificar con un ácido para reducir sus tendencias formadoras de incrustaciones. Tal agua se convierte por acidificación en un agua corrosiva, y se puede tratar ahora según el procedimiento de la invención.

5 Los ácidos de la invención, o sus sales, se pueden usar en el tratamiento de agua de la manera usual, y se pueden mezclar con otros inhibidores de corrosión o agentes de tratamiento de agua usuales.

10 Como se ha indicado antes, el agua puede haber sido sometida a un tratamiento previo inicial antes de ser realmente usada. Por tanto, se apreciará que el tratamiento del agua con los ácidos fosfónicos puede tener lugar en cualquier momento antes o durante su uso, y puede ser conveniente combinar el tratamiento
15 con ácido fosfónico con el tratamiento previo inicial del agua.

20 Se ha hallado que el uso de 0,2 a 15 partes por millón, preferiblemente 2 a 10 partes por millón, del ácido de la invención proporciona resultados satisfactorios en la mayoría de los casos. Se prefiere añadir los ácidos, o sus sales, en forma de soluciones acuosas concentradas, para asegurar un rápido y completo
25 mezclado con el agua. Se ha hallado que si los ácidos de la invención, o sus sales, se usan conjuntamente con inhibidores de corrosión usuales que contienen iones



5 cinc, cromato o silicofluoruro, se puede notar en algunos casos un pequeño efecto sinérgico. Otros inhibidores son los que se puede notar el efecto sinérgico incluyen el silicofluoruro de cinc, cromato de cinc, sulfato de cinc y cromato sódico. La cantidad de tal otro inhibidor que se mezcla con el ácido de la presente invención puede ser de 20 a 80% en peso de la mezcla total.

10 Los ácidos de la invención hallan uso en la inhibición de corrosión de una amplia variedad de superficies metálicas, especialmente de superficies de metal férreo, en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, los ácidos de la invención se pueden añadir al agua introducida en sistemas de calentamiento o enfriamiento.

15 Como se ha descrito en la solicitud de patente británica nº 45652/66, de los mismos autores que la presente, los ácidos de la invención de fórmula I son también eficaces en la inhibición de la deposición de carbonato cálcico y sulfato de agua que está sobresaturada respecto a estas sales durante el uso (tratamiento de entrada), y los autores de la presente han hallado que el uso de las cantidades de ácido o sal antes indicadas consigue ambas funciones, es decir, la inhibición de la corrosión y de la deposición de calcio,



5 haciendo así a los ácidos de la invención, de fórmula I, especialmente ventajosos respecto a los agentes de tratamiento de agua e inhibición de corrosión usados hasta ahora, que usualmente han sido incapaces de conseguir satisfactoriamente ambos resultados. Por tanto, se puede someter el agua a una variedad de condiciones, por ejemplo, de variación de pH, y conseguir una inhibición continua de incrustaciones y corrosión, con un tratamiento del agua. Hasta ahora habría sido a menudo necesario usar una pluralidad de diferentes tratamien-
10 tos, para tener en cuenta las condiciones variables.

 La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos.

15 Ejemplo 1

 Un agua corriente que tenía un pH medido de 6,2 ($\pm 0,2$), un pH_g de 7,75, y a una temperatura de 25°C ($\pm 1^\circ C$), fué circulada por longitudes de 51 mm de tubería de acero al carbono de 12,7 mm de diámetro interior. La cantidad de agua que se recirculaba era aproximadamente 18 litros, y se mantuvo por las tuberías un caudal lineal de 76,2 m/minuto ($\pm 3,1$ m/minuto), durante 100 horas. Tras este tiempo se pesaron las tuberías, y la cantidad de metal perdido se expresó en términos de velocidad uniforme de penetración en la pared
20
25



de la tubería. Los resultados de cuatro experiencias de ensayo se exponen a continuación.

5	<u>Aditivo</u>	<u>Penetración</u> <u>mm/año</u>	<u>Aspecto del agua</u> <u>tras el ensayo</u>	<u>Aspecto del ace</u> <u>ro al carbono</u> <u>tras el ensayo</u>
	1. Ninguno	2,3	Coloreada pardo oscuro por fuerte suspensión de herrumbre	Uniformemente corroído
10	2. 10 ppm de amino-tris-(ácido metileno-fosfónico)	0,6	Alguna turbidez y coloración por ligera suspensión de herrumbre	Película sobre la superficie, algo de picado
	3. 10 ppm de amino-tris-(ácido metileno-fosfónico) + 30 ppm de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0,2	como antes	como antes
15	4. 10 ppm de ácido 1,1-hidroxietilidendifosfónico	0,5	Ligeramente turbia y coloreada de herrumbre	Delgado revestimiento cohesivo

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que se empleó una mezcla de inhibidores de corrosión. En este caso los resultados se expresan como tanto por ciento de inhibición, que se calcula como la reducción de penetración que tiene lugar cuando está presente el inhibidor, en comparación con la que tiene lugar cuando no hay inhibidor presente.

25



Concentración de ácido 1,1-hidroxietilidendifosfónico en ppm	Otro inhibidor	Concentración de otro aditivo en ppm	% de inhibición
10	-	-	70
10	ZnSiF ₆	30	86
10	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	30	92
2	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	6	84
10	Na ₂ CrO ₄ ·4H ₂ O	20	96

10 Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto en que se disolvieron 30 g/litro de cloruro sódico en el agua antes de tratarla con el inhibidor. Se observaron los siguientes resultados.

15

Concentración de ácido 1,1-hidroxietilidendifosfónico en ppm	Otro inhibidor	Concentración de otro aditivo en ppm	% de inhibición
10	-	-	21
10	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	30	60

20

Ejemplo 4

25 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que se usó agua destilada en vez de agua corriente. Se observaron los siguientes resultados.

	<u>Aditivo</u>	<u>Penetración mm/año</u>	<u>Aspecto del agua tras el ensayo</u>	<u>Aspecto del acero al carbono tras el ensayo</u>
1	Ninguno	3,1	Coloreada pardo oscuro por fuerte suspensión de herrumbre	Uniformemente corroído
5	10 ppm de 0,3 amino-tris-(ácido-metilenfosfónico)		Ligeramente turbia y coloreada de herrumbre	Uniformemente corroído

REIVINDICACIONES

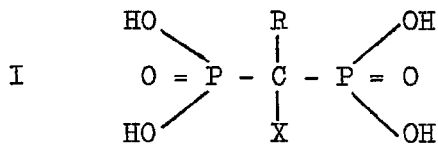
10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

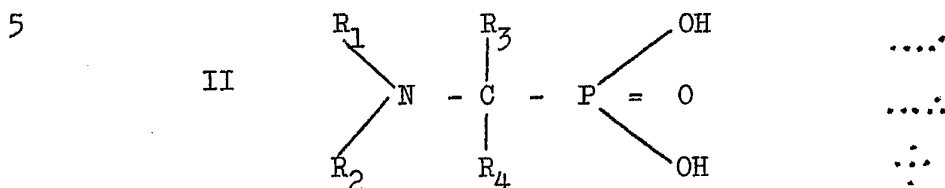
1ª.- Un método para preparar un agua no corrosiva, caracterizado porque una solución acuosa que contiene dióxido de carbono que tiene un pH que no sobrepasa el pK_s de la solución se hace reaccionar con un ácido fosfónico de fórmula general:

20



25

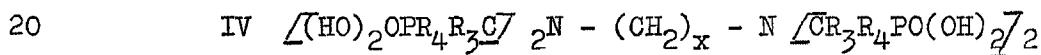
1 donde R es un grupo alcoholo que contiene hasta 11 átomos de carbono, y X es un grupo OH o NH₂, o una sal del mismo soluble en agua; o de fórmula general:



10 donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son, cada uno, hidrógeno o grupos alcoholo, y pueden ser iguales o diferentes, o R₁ y/o R₂ pueden ser:



o grupos éter alcoholico, o una sal del mismo soluble en agua; o de fórmula general:



donde R₃ y R₄ tienen los valores expuestos antes, y x tiene un valor de 1 a 3, o una sal del mismo soluble en agua.

25 2a.- Método según la reivindicación 1a, en el

1 que el ácido fosfónico se emplea en forma de su sal
de metal alcalino o amónica.

3^a.- Método según cualquiera de las reivindi-
caciones 1^a ó 2^a, en el que el ácido fosfónico o su
5 sal se usan en cantidad de 0,2 a 15 partes por millón.

4^a.- Método según la reivindicación 3^a, en el
que el ácido fosfónico se usa en cantidad de 2 a 10
partes por millón.

5^a.- Método según cualquiera de las reivindi-
caciones precedentes, en el que el ácido fosfónico es
10 ácido 1,1-hidroxietiliden-difosfónico.

6^a.- Método según una cualquiera de las rei-
vindicaciones 1^a a 4^a, en el que el ácido fosfónico
es ácido amino-tris-(metilen-fosfónico).

7^a.- Método según cualquiera de las reivindi-
caciones 1^a a 4^a, en el que el ácido fosfónico es áci-
do etilen-diamino-tetra(metilen-fosfónico).

8^a.- Método según cualquiera de las reivindi-
caciones precedentes, en el que el ácido fosfónico, o
20 sal del mismo, se usa conjuntamente con un inhibidor
de corrosión usual que contiene iones cinc, cromato o
silicofluoruro.

9^a.- Método según la reivindicación 8^a, en el
que la cantidad de tal inhibidor de corrosión usual
25 constituye de 20 a 80% en peso de la mezcla de inhibi-

1 dores empleada.

10ª.- Un método para preparar un agua no corro
siva.

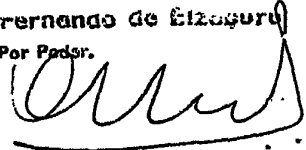
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. MAY 1977

P.A.

10 fernando de Itzaguru
Por Padr.



15

20

25

