

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11 21	NÚMERO 449025	10	A3
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INTRODUCCION

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F;C23G
54	TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS POLIOXIALCOILENTICOS DEL ALCOHOL PROPARGILICO"		
59	PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente Francesa nº 1.567.406 del 3 de Mayo de 1.968		
71	SOLICITANTE (S) HISPANO QUIMICA, S.A.		
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE Pº Zona Franca, 61-67		
72	INVENTOR (ES)		
73	TITULAR (ES) HISPANO QUIMICA, S.A.		
74	REPRESENTANTE Dº Mº. LUISA ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a los compuestos que limitan la corrosión, y, más concretamente, los compuestos destinados a limitar la corrosión de los metales de hierro en baños ácidos de limpieza.

Los metales de hierro, como el acero, que se someten a un esfuerzo a temperaturas elevadas en el transcurso de su fabricación, se cubren con una capa de impurezas tipo óxidos, designada frecuentemente mediante la expresión "costra de trabajo". En numerosas operaciones de tratamientos posteriores, como revestimiento o el chapeado, es preciso quitar la capa constituida por la costra de óxido y es corriente efectuarlo tratando el metal en un baño de ácido acuoso, designándose la operación por medio de la expresión "limpieza ácida". Los ácidos utilizados corrientemente para este fin son el sulfúrico y clorhídrico, si bien se pueden emplear otros ácidos como el fosfórico y sulfámico. Una vez que se ha separado la capa constituida por la costra de óxido, el ácido puede atacar libremente la superficie del metal y es conveniente añadir un agente que limite la corrosión al baño de limpieza ácida a fin de reducir, en lo posible, el ataque al propio metal.

En ciertos casos la industria suele recuperar el ácido eliminando el hierro disuelto en los líquidos de limpieza ácida empleados. Esto puede efectuarse por medio de técnicas diversas, pero en todos los casos los líquidos son agitados y pulverizados violentamente, siendo muy conveniente que los aditivos, presentes eventualmente en el líquido de limpieza, no den lugar en este estado a una considerable can-

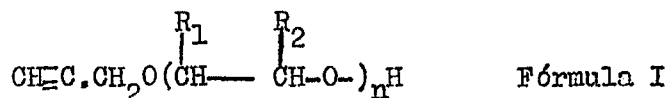
tividad de espuma.

- El Peticionario ha descubierto que unos derivados polioxialcoilénicos del alcohol propargílico son compuestos muy interesantes para adicionar a los baños de limpieza ácida, por su acción limitativa de la corrosión, y van especialmente bien en los baños de limpieza a base de ácido clorhídrico. Se conoce el empleo del alcohol propargílico como agente limitativo de la corrosión en baños de limpieza ácida, pero este alcohol presenta los inconvenientes de ser volátil, irritante y tóxico, teniendo además un olor desagradable. Los compuestos de la presente invención no tienen estos inconvenientes y además su eficacia como agentes limitativos de la corrosión es considerablemente mayor que la que se podría esperar si la parte polioxialcoilénica de la molécula desempeñara solamente el papel de un "disolvente" inerte.
5.
10.
15.

- Los baños de limpieza ácida presentan además poca tendencia a formar espuma al incorporar derivados polioxialcoilénicos del alcohol propargílico como compuestos que limitan la corrosión, siendo esto importante especialmente cuando se recupera el ácido clorhídrico de los líquidos usados con miras a su nuevo empleo.
- 20.

Así, de conformidad con esta invención, el Peticionario proporciona derivados polioxialcoilénicos del alcohol propargílico que responden a la fórmula general (I):

25.

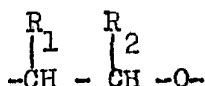


en la cual R_1 y R_2 representan cada uno, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, un grupo alcoilo infe-

rior, un grupo alcoilo inferior substituído o un grupo arilo, y n representa un número entero que oscila entre 2 y 30.

Los grupos oxialcoilénicos representados por

5.



pueden ser todos ellos iguales o no serlo y, en el caso de que sean diferentes, la cadena polioxialcoilénica de los derivados de fórmula I puede presentarse como un copolímero formado al azar y un copolímero de secuencias largas o bloques.

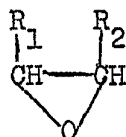
10.

Como ejemplos de grupos que pueden estar representados por R_1 y R_2 , pueden mencionarse los grupos metilo, etilo, clorometilo y fenilo, pero se prefiere que R_1 y R_2 representen cada uno un átomo de hidrógeno o bien que R_1 y R_2 representen uno de ellos un átomo de hidrógeno y el otro represente un grupo metilo.

15.

Según otra característica de la invención, ésta proporciona un procedimiento para la fabricación de derivados polioxialcoilénicos del alcohol propargílico que tienen la fórmula anterior, consistiendo en condensar el alcohol propargílico con uno o varios óxidos de 1,2-alcoilenos de fórmula II:

20.



Fórmula II

25.

(donde R_1 y R_2 tienen los significados citados anteriormente), en presencia de un catalizador.

En el caso de que la fórmula II represente más de un óxido de alcoileno, se puede condensar el alcohol proparg-

gílico con dos o más óxidos de 1,2-alcoilenos distintos mezclados y el derivado que resulte tendrá una cadena de copolímero polioxialcoilénico formado al azar, o bien se pueden hacer reaccionar los distintos óxidos 1,2-alcoilénicos con alcohol propargílico en cualquier orden sucesivo que se desee para obtener un copolímero de bloques.

5. Se mencionan como ejemplos de óxidos 1,2-alcoilénicos que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención, la epiclorhidrina, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano y el óxido de estireno, pero los óxidos 1,2-alcoilénicos preferidos son el óxido de etileno y el óxido de propileno.

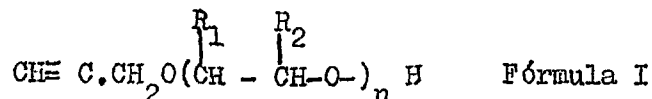
10. Se pueden mencionar como ejemplos de catalizadores adecuados, las aminas terciarias, verbigracia la trimetilamina, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',-N'-tetrametil-etilendiamina y 4-dimetilaminopiridina, hidróxidos de metales alcalinos o alcalino-térreos, por ejemplo hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido bórico, ácidos como el sulfúrico y fosfórico y catalizadores tipo ácidos de Lewis, verbigracia cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, como tal o en forma de complejos pudiendo ser el complejo octéreo, el tetracloruro de titanio y el cloruro estánnico.

15. En la mayoría de los casos se efectúa comodamente la reacción entre el alcohol propargílico y el óxido de 1,2-alcoileno a temperaturas entre 70°C y 115°C pero, si se desea, se pueden emplear temperaturas inferiores o bien más elevadas, por ejemplo, -10°C y +165°C.

20. De conformidad con otra característica de la invención, ésta proporciona un baño de limpieza ácida para los metales de hierro, que comprende una solución acuosa de

25.

ácido la cual contiene un derivado polioxiálcooilénico del alcohol propargílico de fórmula general (I)



5.

donde R_1 , R_2 y n tienen los significados señalados antes.

La cantidad de compuesto que limita la corrosión, adicionado al baño de limpieza ácida, puede variar entre límites amplios, pero se prefiere añadir un 0,05% al 0,4% en peso de compuesto, calculado respecto al peso del ácido comercial utilizado. En el caso del ácido clorhídrico se prefiere agregar de 0,45 a 3,6 Kg del compuesto por cada tonelada de ácido clorhídrico del 28% presente en los líquidos ácidos de limpieza. La concentración de ácido clorhídrico en

10.

15.

el baño de limpieza ácida, generalmente está comprendido entre el 1 y el 20% en peso.

Para preparar el baño de limpieza ácida, el compuesto es diluido sencillamente en el ácido de limpieza que se encuentra entonces preparado para actuar o bien se puede añadir el compuesto al ácido concentrado antes de la dilución,

20.

Se puede efectuar la limpieza a temperaturas entre 10°C y 95°C en el caso de un baño de ácido clorhídrico.

25.

Los compuestos de esta invención también son eficaces para limitar la corrosión de los metales de hierro en otras condiciones, por ejemplo, para el "desherrumbamiento" "in situ" de una instalación para acidificación de pozos petrolíferos y de agua en los que se utiliza el ácido clorhídrico para abrir y ensanchar grietas en las calizas y donde

- es esencial la protección del revestimiento o tubos de los pozos metálicos de hierro, así como para instalaciones de desengrase que emplean disolventes muy clorados. Estos disolventes pueden contener trazas de ácido clorhídrico que corroen mucho la propia instalación de desengrase y los artículos de hierro que se desengrasan en la misma. La adición de un compuesto de la presente invención al disolvente desengrasado, reduce a un valor mínimo el efecto corrosivo de cualquier ácido que pueda estar presente.
- 5.
10. La invención se ilustra, más no se limita, con los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO 1.

15. Se agitan a 70° - 80°C 56 partes de alcohol propargílico y 5 partes de trietilamina y se hacen pasar por las mismas 190 partes de óxido de etileno. Después de separar los productos volátiles a 90° -100°C y 12mm de presión, queda como producto final un aceite pardo claro que consiste en
20. 230 partes de un compuesto de adición del alcohol propargílico con 4 proporciones molares de óxido de etileno.

EJEMPLO 2.

25. Se agitan a 110°-115°C 84,2 partes del producto de adición del ejemplo 1 anterior y 1,8 partes de trietilamina y se hacen pasar por las mismas 123 partes de óxido de etileno. Después de separar los productos volátiles a 90° - 100°C y a la presión de 12 mm., el producto residual consiste en 167,2 partes de un compuesto de adición del alcohol

propargílico con 9,1 proporciones molares de óxido de etileno.

EJEMPLO 3.

5. Se agitan a 70° -80°C 28 partes de alcohol propargílico y 1,2 partes del complejo etéreo de trifluoruro de boro, añadiéndose al mismo tiempo 152,2 partes de óxido de propileno. Después de separar los productos volátiles a 70° -80°C y 12 mm. de presión, el producto residual es un aceite de color claro que consiste en 169,5 partes de un compuesto
10. de adición del alcohol propargílico con 4,9 proporciones molares de óxido de propileno.

EJEMPLO 4.

15. Se agitan a 70°-80°C 68 partes del compuesto de adición del ejemplo 3 y 1 parte del complejo etéreo de trifluoruro de boro, añadiéndose al mismo tiempo 63,8 partes de óxido de propileno. Después de la separación de los productos volátiles, como en el ejemplo 3, el producto residual
20. consiste en 124,8 partes de un compuesto de adición del alcohol propargílico con 9,8 proporciones molares de óxidos de propileno.

EJEMPLO 5.

25. Se agitan a 70°-80°C 28 partes de alcohol propargílico y 1 parte del complejo etéreo de trifluoruro de boro, añadiéndose al mismo tiempo 194,3 partes de epíclorhidrina. Después de separar los productos volátiles como en el ejemplo 3, el producto residual consiste en 221,1 partes de un compuesto de adición del alcohol propargílico con 4 propor-

ciones molares de epíclorhidrina.

Los compuestos de adición del alcohol propargílico, preparados como se ha descrito en los ejemplos anteriores, se someten a ensayos para determinar el efecto de inhibición según el modo de operar siguiente:

5.

Se desengrasa una longitud de 40 cm de acero dulce brillante y recocido de 16 mm de ancho y 0,3 mm de espesor, mediante inmersión en tolueno hirviendo, se seca frotándolo con un paño absorbente seco y limpio, se pesa a precisión y se sumerge en ácido clorhídrico del 14% que contiene el 0,05% peso/peso de la composición que se ensaya, a 95°C durante 5 minutos. Se retira la tira, se lava con agua corriente fría, se introduce en una solución de amoníaco diluida, se lava con una corriente de agua caliente, se sumerge en acetona y se seca frotándola con un paño absorbente limpio y seco. Seguidamente se vuelve a pesar la tira y se determina la pérdida de peso. Se calcula el % de eficacia según la fórmula siguiente:

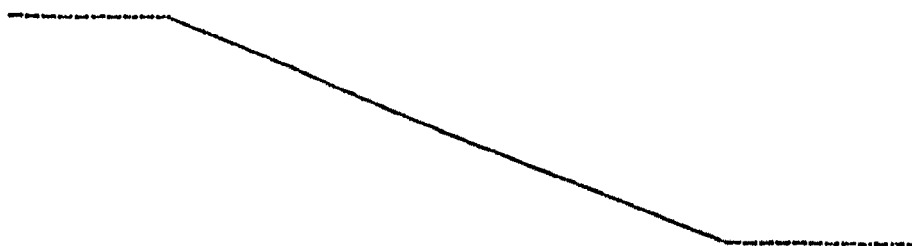
10.

15.

20.

$$\% \text{ de eficacia} = \frac{100 \times (\text{pérdida de peso en el ácido sin inhibidor} - \text{pérdida de peso en el ácido con inhibidor})}{\text{pérdida de peso en el ácido sin inhibidor}}$$

25.



Ensayo N ^o	Composición del inhibidor	Pérdida de peso (g)	% de eficacia del inhibidor
	1 Alcohol propargílico + 4 moles de óxido de etileno	0,0235	96,1
5.	2 Alcohol propargílico + 9,1 moles de óxido de etileno	0,0364	93,8
	3 Alcohol propargílico + 4,9 moles de óxido de propileno	0,0181	97,0
	4 Alcohol propargílico + 9,8 moles de óxido de propileno	0,0183	97,0
10.	5 Alcohol propargílico + 4 moles de epíclorhidrina	0,1980	65,5
	6 Acido sin inhibidor	0,6019	0

EJEMPLO 6.

15. Se agitan a 70°C 16,8 partes del alcohol propargílico y 2,2 partes del complejo etéreo de trifluoruro de boro, añadiéndose al mismo tiempo 164,4 partes de óxido de propileno. Después de separar los productos volátiles a 60°C-70°C bajo 12 mm. de presión, el producto residual consiste en 170,6 partes de un compuesto de adición del alcohol propargílico con 8,8 proporciones molares de óxido de propileno.

20. Se agitan a 70°C 56,9 partes del compuesto de adición anterior y 0,2 partes del complejo etéreo de trifluoruro de boro, mientras se hacen pasar 17,5 partes de óxido de etileno. Después de la separación de los productos volátiles, 25. del modo descrito anteriormente, el producto residual consiste en 69,4 partes de un copolímero de bloques que tiene 8,8 proporciones molares de óxido de propileno y 2,8 proporciones molares de óxido de etileno por cada mol de alcohol propargílico.

EJEMPLO 7.

5. Se agitan a 65°C 40,1 partes de un compuesto de adición del alcohol propargílico con 4,8 proporciones molares de óxido de etileno y 0,35 partes del complejo etéreo de trifluoruro de boro, añadiéndose al mismo tiempo 36,6 partes de óxido de propileno. Después de separar los productos volátiles a 60°C-65°C bajo 12 mm de presión, el producto residual consiste en 67 partes de un copolímero de bloques que tiene 4,8 proporciones molares de óxido de etileno y 3,1 proporciones molares de óxido de propileno por cada mol de alcohol propargílico.
- 10.

EJEMPLO 8.

15. Se añaden 33,4 partes de óxido de propileno a 44,3 partes de un compuesto de adición del alcohol propargílico con 8,8 proporciones molares de óxido de etileno y 0,4 partes del complejo etéreo de trifluoruro de boro, agitándose a 65°C. Se separan los productos volátiles a 60°C bajo una presión de 12 mm y se obtienen 62,2 partes de un copolímero de bloques que posee 8,8 proporciones molares de óxido de etileno y 3,1 proporciones molares de óxido de propileno por cada mol de alcohol propargílico.
- 20.

EJEMPLO 9.

25. Se agitan a 60°C 14 partes de alcohol propargílico y 1,3 partes de cloruro estánnico, mientras se añade una mezcla de 58 partes de óxido de propileno y 44 partes de óxido de etileno. Se adicionan 2 partes de agua y después de haber dejado la mezcla en reposo, se separan los productos

5. volátiles a 65°C y 20 mm de presión en una corriente lenta de nitrógeno seco. Quedan 100,9 partes de un copolímero formado al azar que tiene 6,5 proporciones molares de óxido de etileno/óxido de propileno por cada mol de alcohol propargílico, finalmente se filtra para separar los residuos del catalizador.

EJEMPLO 10.

10. Se agitan a 55°-60°C 41,6 partes del compuesto de adición del ejemplo 9, inmediatamente anterior, y 0,98 partes de cloruro estánnico, añadiéndose al mismo tiempo una mezcla de 26,4 partes de óxido de propileno y 20 partes de óxido de etileno. Se trata el producto como en el ejemplo 9 a fin de obtener 77,5 partes de un compuesto de adición del alcohol propargílico con 13 proporciones molares de una mezcla 1:1 de óxido de etileno/óxido de propileno.
- 15.

EJEMPLO 11.

20. Se agitan a 60°-65°C 16,8 partes de alcohol propargílico y 1,5 partes del complejo etéreo de trifluoruro de boro, añadiéndose al mismo tiempo una mezcla de 69,6 partes de óxido de propileno y 52,8 partes de óxido de etileno. Después de separar los productos volátiles a 60°-65°C bajo una presión de 20 mm en corriente lenta de nitrógeno seco, el
25. producto residual consiste en 126,9 partes de un compuesto de adición del alcohol propargílico que tiene 7,2 proporciones molares de una mezcla 1:1 de óxido de etileno/óxido de propileno.

Cuando los compuestos de adición del alcohol pro-

propargílico, preparados tal como se ha descrito en los ejemplos 6 a 11, se someten a ensayos de eficacia inhibidora a una concentración del 0,05% peso/peso en ácido clorhídrico del 14% a 65°C, se obtienen los siguientes resultados:

5.

Ensayo Nº	Composición del inhibidor	Pérdida de peso 65°C/10 minutos (g)	% de eficacia del inhibidor
10.	7 Copolímero de bloques: alcohol propargílico + 8,8 moles de óxido de propileno y 2,8 moles de óxido de etileno	0,0230	96,0
	8 Copolímero de bloques: alcohol propargílico + 4,8 moles de óxido de etileno y 3,1 moles de óxido de propileno	0,0092	98,4
15.	9 Copolímero de bloques: alcohol propargílico + 8,8 moles de óxido de etileno y 3,1 moles de óxido de propileno	0,0104	98,2
20.	10 Copolímero formado al azar: alcohol propargílico + 6,5 moles de la mezcla 1:1 de óxido de etileno/óxido de propileno	0,0294	94,9
	11 Copolímero formado al azar: alcohol propargílico + 7,2 moles de la mezcla 1:1 de óxido de etileno/óxido de propileno	0,0202	96,5
25.	12 Copolímero formado al azar: alcohol propargílico + 13 moles de la mezcla 1:1 de óxido de etileno/óxido de propileno	0,0351	93,9
	13 Acido sin inhibidor	0,5760	0

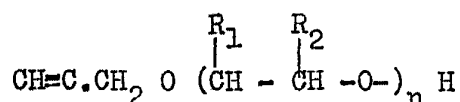
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España las siguientes reivindicaciones:

5.

1. Procedimiento para la preparación de derivados polioxialcoilénicos del alcohol propargílico, aptos para la constitución de baños de limpieza ácida de metales de hierro, preferentemente en medio acuoso de ácido clorhídrico, y que corresponden a la fórmula general .

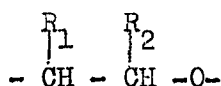
10.



15.

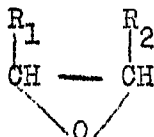
en la cual R_1 y R_2 , independientemente entre si, representan cada uno de ellos un átomo de hidrógeno, un grupo alcoilo inferior de preferencia metilo, un grupo alcoilo inferior sustituido o un grupo arilo, y "n" es un número entero que vale de 2 a 30, y, donde, los grupos oxialcoilénicos representados por la fórmula

20.



25.

no son todos iguales, estando en conjunto la cadena polioxialcoilénica formada por un copolímero de bloques o de largas secuencias, caracterizado porque en su realización comprende la combinación por condensación del alcohol propargílico con uno o varios óxidos alcoilénicos de la fórmula general



5. en presencia de un catalizador; en cuya fórmula R_1 y R_2 tienen el mismo significado dado antes.

10. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que el óxido de alcoileno es óxido de etileno y/o de propileno y en la condensación se forma un producto que posee una cadena polioxialcoilónica constituida por un copolímero formado al azar.

15. 3. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una variante de su realización, la condensación del alcohol propargílico con óxido de etileno y óxido de propileno se verifica separadamente, en cualquier orden sucesivo que se desee, formándose un producto con una cadena polioxialcoilónica que es un copolímero de bloques o largas secuencias.

20. 4. Procedimiento para la preparación de derivados polioxialcoilónicos del alcohol propargílico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a, 18 JUN. 1976

M.^a LUISA IZERN CUYAS

p. p.

Firmado: JOSE L. MORA