



(19) ES	(11) NOMBRE 457440	(10) A I
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 1 MAR 1977	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 14 234/7	2 de Abril de 1.976	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C23F, C23G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN AGENTE LIQUIDO DE TRATAMIENTO ACUOSO
PARA LA PROTECCION DE SUPERFICIES METALICAS CONTRA LA CORROSION.

(71) SOLICITANTE (ES)

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

51 Rue Pierre, 92111 CLICHY, (Francia)

(72) INVENTOR (ES)

JOSEF RONES, SIEGFRIED MOLLER, HELMUT HOCH.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ-ACEBO y MODET.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un agente anti-corrosivo acuoso mejorado para las superficies metálicas, que en razón del empleo de sustancias determinadas muestra un efecto inhibidor de la corrosión pronunciado y presenta al mismo tiempo ventajas de técnica de uso.

Para evitar fenómenos de corrosión indeseables, habitualmente se tiene que proceder a un tratamiento con soluciones acuosas que contienen aditivos inhibidores de la corrosión. El empleo de estas soluciones más ó menos alcalinas asegura en particular una protección pasajera contra la corrosión durante las diferentes fases de la fabricación de las piezas metálicas, durante, ó después de los tratamientos de limpieza, durante el trabajo por retirada de virutas ó durante los almacenamientos intermedios antes que otras operaciones de tratamientos. Con aditivos inhibidores de corrosión conocidos, se puede citar por ejemplo los nitritos alcalinos, los cromatos alcalinos ó los compuestos orgánicos tales como las alcanolaminas, en particular la trietanolamina, ó los jabones alcalinos ó de alcanolamina de ácidos grasos que tienen una cadena de longitud media. Los nitritos y los cromatos tienen el inconveniente de necesitar un tratamiento particular de las soluciones antes de su evacuación en las aguas de cloacas. La protección contra la corrosión obtenida por las alcanolaminas ó por las sales de ácidos grasos a menudo es insuficiente, por lo que se debe añadir un nitrito a las soluciones, lo que lleva a los inconvenientes de técnica de uso mencionados más arriba.

Por tanto se debe buscar el fabricar un agente anti-corrosivo que se caracterice por un efecto anti-corrosivo pronunciado, por una aplicabilidad extensa y que no cause problema alguna en la técnica de la evacuación de las aguas de cloaca.

El procedimiento de preparación según la invención de un agente líquido de tratamiento acuoso según la invención para la protección contra

la corrosión de las superficies metálicas se caracteriza porque se mezcla y se hace reaccionar a) uno ó varios ácidos carboxílicos alifáticos que - tienen de 6 a 10 átomos de carbono, y b) uno ó varios ácidos polihidroxicarboxílicos con c) una ó varias alcanolaminas, de modo que haya como mínimo 1,3 moles de alcanolamina por mol de la combinación de los ácidos.

Se ha comprobado de forma sorprendente que utilizando la mezcla del ácido carboxílico alifático y del ácido polihidroxicarboxílico con el exceso mínimo de alcanolamina indicado, se obtiene un efecto anti-corrosivo considerablemente mejorado. El exceso de alcanolamina no está limitado en sí, pero la mayoría de los casos, no se comprueba ninguna mejora cuando la relación molar sobrepasa 1:3.

La relación ponderal del ácido carboxílico alifático al ácido polihidroxicarboxílico puede, comodamente, estar comprendida entre 1:0,5 y 1:7. Se prefiere elegir una relación de 1:1 a 1:3.

Se obtienen resultados particularmente interesantes utilizando un ácido carboxílico alifático que tenga 8 átomos de carbono, con ácido - glucónico y/o ácido tártrico. Como alcanolamina, se prefiere la dietanolamina y/o la monoetanolamina. La tetranolamina no permite obtener un refuerzo tan elevado del efecto anti-corrosivo.

Para el empleo del agente anti-corrosivo obtenido según la invención, se desea que la solución tenga un pH comprendido entre 7,5 y 10. Este valor generalmente se obtiene cuando se añade el producto de reacción. La solución contiene el producto de reacción en una concentración apropiada de 0,5 a 5, % en peso. Preferentemente, el valor del pH de la solución debe estar comprendido entre 8,0 y 9,5.

Si no se desea preparar más que un agente anti-corrosivo debilmente alcalino a fin, por ejemplo, de reducir al mínimo el ataque sobre metales determinados tales como aluminio ó de poder evacuar las soluciones - después del empleo en las aguas de cloaca sin tener que neutralizarlas, es posible disminuir el valor del pH resultante de la solución del producto de

reacción en agua, en 0,5 unidades aproximadamente, por adición de ácidos minerales ú orgánicos, sin perjudicar la eficacia del agente anti-corrosivo. -
Como ácidos apropiados, se puede citar por ejemplo el ácidos sulfúrico, el ácido amidosulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido bórico, el ácido adípico,
5 el ácido maleico, el ácido ftálico ó el ácido benzoico.

Los agentes anti-corrosivos obtenidos por el procedimiento de la invención presentan no solo la ventaja de un efecto anti-corrosivo pronunciado, como lo demostrarán los ejemplos siguientes, si no que tienen -
10 igualmente una pequeñísima tendencia al espumado, lo que es particularmente importante cuando se les debe aplicar por un procedimiento de pulverización. A esto se añade una excelente estabilidad, incluso en un agua dura. Por secado, no hay formación de cristales sobre las superficies tratadas.

Los agentes anti-corrosivos obtenidos son utilizables para el -
tratamiento del hierro y del acero, del cinc e igualmente de los metales -
15 ligeros y de los metales pesados no férreos.

Los productos de reacción obtenidos por el procedimiento de la invención pueden prepararse a partir de los ácidos y de las alcanclaminas a temperatura ambiente ó a una temperatura más elevada. Durante la preparación, se puede igualmente añadir otros constituyentes deseados para la so-
20 lución anti-corrosiva. Los productos obtenidos son concentrados líquidos - limpios ó ligeramente turbios que igualmente son solubles en agua dura. Para facilitar su manipulación, puede ser oportuno añadir todavía una cierta cantidad de agua a fin de conseguir un concentrado con los constituyentes pre-disueltos, que tenga una proporción en agua del 10 al 80%.

25 Las soluciones acuosas obtenidas pueden todavía contener otros constituyentes si ello se revela útil. En numerosos casos, es ventajoso añadir tensoactivos para asegurar un efecto simultáneo de limpieza y de desengrasado y garantizar una excelente humectación de las superficies tratadas por el agente anti-corrosivo. Cuando se desea utilizar tensoactivos, se re-
30 comienda elegir productos noniónicos poco espumantes ó anti-espuma, por ejem

5 plo a base de productos de reticulación de óxido de etileno y/o de óxido de propileno sobre alcoholes, alkilfenoles, ácidos grasos ó aminas grasas. Los tensoactivos pueden añadirse directamente en cantidad necesaria a la solución de tratamiento. Pero, de un modo fácil, pueden añadirse ya al concentrado utilizado para la preparación de la solución. La cantidad necesaria depende en una cierta medida de la actividad de cada uno de los tensoactivos elegidos. Puede alcanzar el 20% con respecto al concentrado anhidro.

10 Si se desea tratar metales ligeros ó metales pesados no ferreos puede ser deseable añadir inhibidores especiales para los metales correspondientes, por ejemplo boratos alcalinos ó fosfatos condensados para evitar el ataque del aluminio, ó el benzotriazol ó sus derivados para proteger los metales no ferreos pesados. Estas adiciones de inhibidores no deben sin embargo sobrepasar el 10%, con respecto al concentrado anhidro, puesto que de otro modo se correría el riesgo de tener depósitos secos no deseados en las superficies metálicas.

15 En algunos casos, se puede igualmente incorporar bactericidas ó fungicidas apropiados, para proteger la solución de tratamiento, incluso a temperatura ambiente y después de la introducción de impurezas grasas, contra un desarrollo de bacterias y de mohos. Como agente de conservación, se puede utilizar de forma conocida, por ejemplo, derivados fenólicos, compuestos que liberan formaldehido, triazinas, compuestos de amonio cuaternarios. Las cantidades a añadir, cuando se desea dichas sustancias, están comprendidas entre 0,5 y 5% aproximadamente, con respecto al concentrado anhidro.

20 Las fórmulas de concentrados indicadas a continuación permiten preparar según la invención líquidos anti-corrosivos (todos los gatos se entienden en peso %):

25	A)	Acide caprílico)	10
		Acido glucónico) producto de reacción	10
		Dietenclamina)	25
30		Tensoactivo nonionico (alcoho en C	10-12

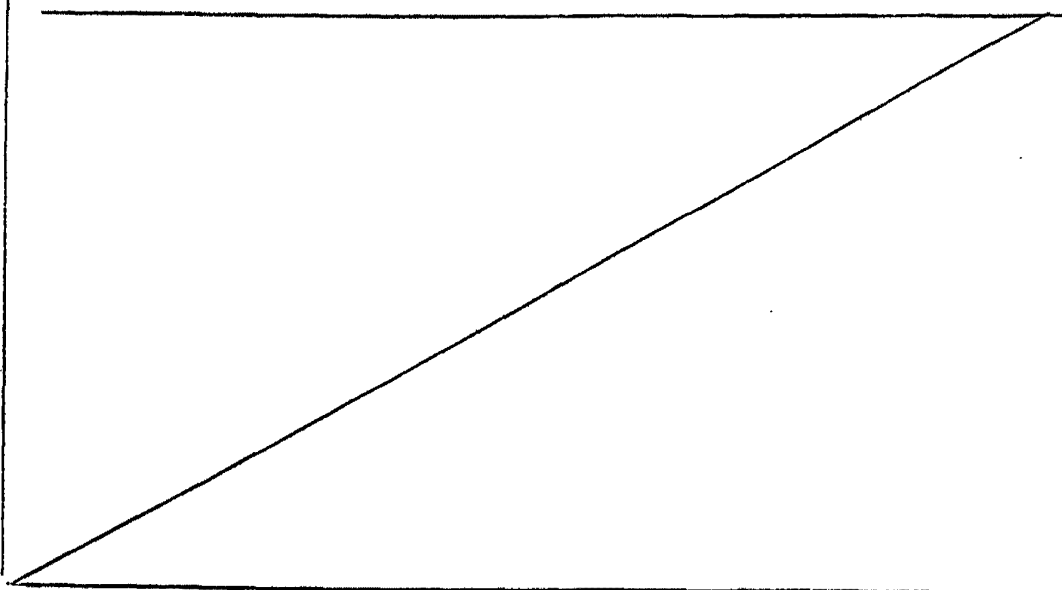
	con 10 moles de óxido de etileno)	10
	Bactericida (que libera formaldehído)	2,5
	Borax	5
5	B) Acido caprílico)	5
	Agua	37,5
	Acido glucónico) producto de reacción	10,
	Acido tártrico)	5
	Dietanolamina)	32
10	Tensoactivo noniónico (nonilfenol con 8 moles de óxido de etileno)	10
	Benzotriazol	1
	Bactericida (compuesto amonio cuaternario)	3
	Agua	34
15	C) Acido caprílico)	12
	Acido glucónico)	5
	Acido tártrico) producto de reacción	7
	Monoetanolamina)	20
	Acido fosfórico)	2
	Tripolifosfato pentasódico	5
20	Tensoactivo noniónico (ácido graso con 12 moles de óxido de etileno)	6
	Bactericida (a base de triazina)	3
	Agua	40

25 Los concentrados pueden diluirse en agua de modo que las soluciones, según las condiciones exigidas, tengan una proporción en concentrado de 0,5 a 5% en peso. De un modo general, una proporción de 1 a 3% es satisfactoria.

30 En los ensayos comparativos siguientes, se determina el efecto anti-corrosivo de los agentes anti-corrosión obtenidos por el procedimiento de la invención y el de constituyentes individuales ó de otras composiciones.

Para estos ensayos, se aplica el método operatorio descrito en la norma DIN 59 360, pliego 2 (proyecto de Junio 1.974) para el ensayo de las propiedades anti-corrosivas de los lubricantes de enfriamiento que contienen agua (procedimiento a las virutas y al papel filtro). Pero las muestras son puestas cada vez en solución en un agua de 10² de dureza. El procedimiento consiste esencialmente en humectar 2 gramos de virutas de fundición gris en un papel filtro redondo con 2 ml de cada una de las soluciones a evaluar, y después en dejar los papeles filtro durante 2 horas a temperatura ambiente en una caja de Pétri cerrada y finalmente en evaluar la presencia de manchas de corrosión en el papel filtro.

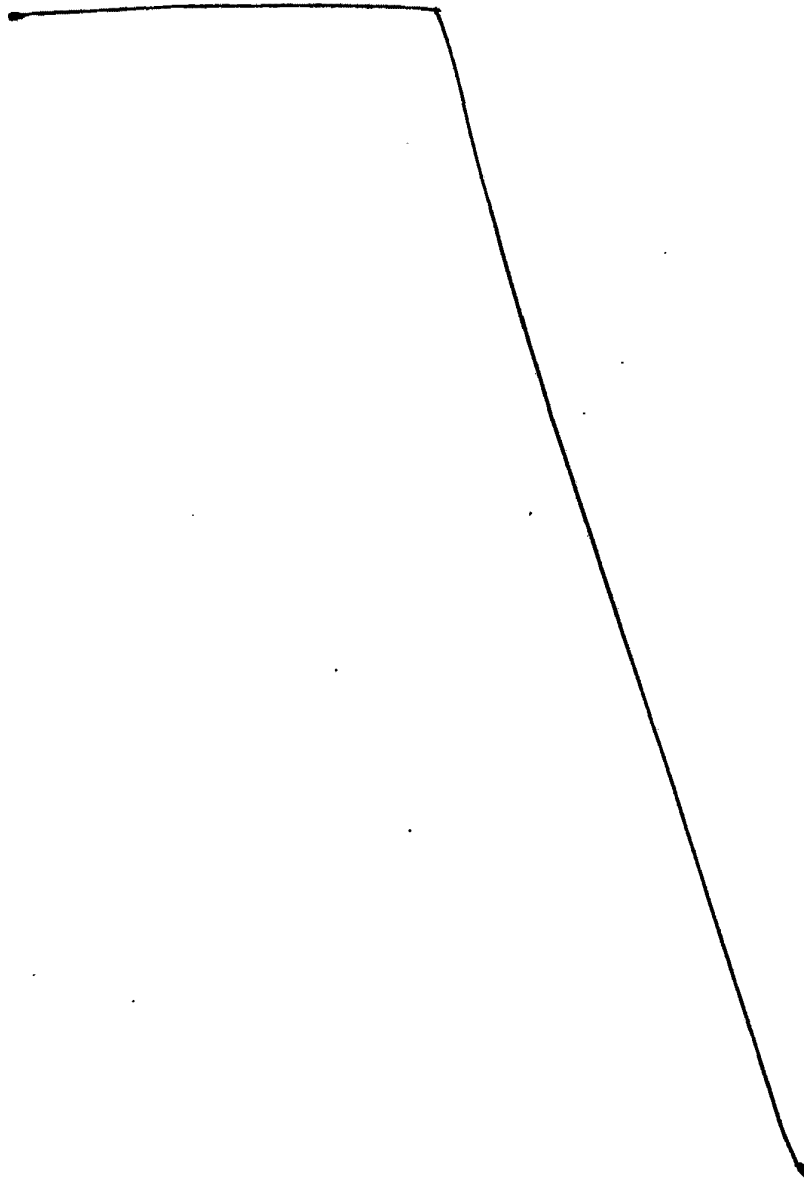
En el cuadro siguiente, se indica para los diferentes ensayos la composición y la concentración del concentrado utilizado para la preparación de la solución a examinar, así como, en caso afirmativo, la relación molar del ácido carboxílico ó de la mezcla ácido carboxílico/ácido hidroxicarboxílico a la alcanolamina. La concentración en concentrado en las soluciones a evaluar es del 3% en todos los casos. Los valores de pH obtenidos son igualmente indicados. Como se puede ver de forma evidente, se obtiene un efecto anti-corrosivo mejor con los productos de reacción obtenidos según la invención (ensayos números 7-12).



C U A D R O

Nº del ensayo	Composición del concentrado	% en relación peso molar	preparación % pH	Apreciación.
5	1 Monoetanolamina	30 -	3 11	20 a 30 puntos de herrumbre perfectamente delimitadas
	2 Dietanolamina	30 -	3 10,4	Aproximadamente 80 puntos de herrumbre
10	3 Trietanolamina	30 -	3 10	Superficie totalmente recubierta de puntos de herrumbre
	4 Acido caprílico Dietanolamina	20 1 : 1,3 19	3 8,4	Como 3
	5 Acido caprílico Dietanolamina	20 1 : 2 29	3 8,8	Un poco menos de herrumbre que en 4
15	6 Acido glucónico Dietanolamina	20 1 : 2 21,5	3 9,0	Toda la superficie está recubierta de manchas de herrumbre difuminadas
	7 Acido caprílico Acido glucónico Dietanolamina	10 1 : 1,3 10 15,2	3 8,6	Debil coloración oscura difuminada
20	8 Acido caprílico Acido glucónico Dietanolamina	10 1 : 2 10 25	3 9,1	Sin herrumbre
	9 Acido caprílico Acido glucónico Dietanolamina	5 1 : 2 15 23	3 9,1	Sin herrumbre
25	10 Acido caprílico Acido glucónico Acido tártrico Dietanolamina	5 1 : 2 10 5 32	3 8,6	Sin herrumbre
	11 Acido caprílico Acido glucónico Acido tártrico Acido fosfórico dietanolamina	5 1 : 2 10 fuera de 5 2 H_3PO_4	3 8,2	Sin herrumbre
30	12 Acido caprílico Acido glucónico Acido tártrico Monoetanolamina	5 1 : 2 10 5 19	3 9,4	Sin herrumbre

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de preparación de un agente líquido de tratamiento acuoso para la protección de superficies metálicas contra la corrosión, caracterizado porque se mezcla y se hace reaccionar a) uno ó varios ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 6 a 10 átomos de carbono y b) uno ó varios ácidos polihidroxicarboxílicos con c) una ó varias alcanolaminas, de modo que haya como mínimo 1,3 moles de alcanolamina por mol de la combinación de ácidos.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación ponderal entre a) y b) es de 1:0,5 a 1:7, preferentemente de 1:1 a 1:3.

15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza como constituyente a) un ácido carboxílico alifático que tiene 8 átomos de carbono y como constituyente b) el ácido glucónico y/o el ácido tártrico.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como constituyente c) se utiliza la dietanolamina y/o la monoetanolamina.

20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente líquido obtenido tiene un valor de pH de 7,5 a 10, preferentemente de 8,0 a 9,5.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto de reacción está en la solución acuosa a una concentración de 0,5 a 5% en peso.

25 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se añade tensoactivos suplementarios, preferentemente tensoactivos poco espumantes ó anti-espuma.

30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se añade además inhibidores eficaces para el aluminio y/o para el cobre.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se pone el producto de reacción, y eventualmente los otros constituyentes, en solución en forma de un concentrado que tiene una proporción en agua de 10 a 80%.

5 10.- Procedimiento de preparación de un agente líquido de tratamiento acuoso para la protección de superficies metálicas contra la corrosión; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria, consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

1 ABR. 1977

Madrid,

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

JOSE MIGUEL GOMEZ ACEDO Y POMERO
D. L. de A. García Bravo

