



CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

ES	(11) NUMERO	464493	(12) A1
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION	25 NOV. 1977	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 26 53 933. 3	27 de Noviembre de 1.976	REPUBLICA FEDERAL ALEMANA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23F, C02B	

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA CORROSION DE METALES EN SISTEMAS DE AGUA CORRIENTE.-

(71) SOLICITANTE (S)

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Düsseldorf, República Federal Alemana.-

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Volker Wehle., Jürgen Reiffert.-

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

Don José Miguel Gómez-Acebo Pombo.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978

El objeto de la invención es un procedimiento para inhibir la corrosión de metales en sistemas de agua (agua corriente) en márgenes de pH comprendidos entre 6 y 9 bajo adición de inhibidores de corrosión.

5. El tratamiento de plantas que trabajan con agua como por ejemplo plantas de producción de vapor, sistemas de calefacción, circuitos de refrigeración de agua y sistemas de tuberías de agua para la protección contra el ataque de la corrosión del agua, que se dirige fundamentalmente contra materiales innobles como por ejemplo el acero, el latón, el aluminio, el zinc o el acero zincado, se efectúa desde hace mucho tiempo en la industria. Se ha mostrado particularmente eficaz en este campo el empleo de compuestos que contienen fósforo, como por ejemplo ácidos fosfónicos o fosfatos inorgánicos, en caso
10. dado en combinación con sales de zinc.
- 15.

Estas combinaciones tienen una buena acción técnica.

- Su empleo está, no obstante, últimamente cada vez más restringido a causa de las exigencias ecológicas y legales de que tales productos estén práctica o totalmente libres de fósforo. Desde el punto de vista técnico tienen tales combinaciones, que contienen fósforo, además el inconveniente de que frecuentemente conducen a un crecimiento biológico acentuado como consecuencia de la eutrofia del sistema de refrigeración con la consiguiente exigencia del empleo adicional de microbicidas.
- 20.
- 25.

- El empleo de estas combinaciones que contienen fósforo puede conducir además a la formación de sedimentos de apatita o de sedimentos del tipo de la apatita, cuando son empleados en aguas de dureza elevada, que llevan a un mal funciona-
- 30.

miento de la instalación y son muy difíciles de eliminar. El empleo de las combinaciones citadas a valores de pH elevados (pH 8,0) conduce en general a un enlodado muy acentuado del sistema como consecuencia de la precipitación de óxido de zinc.

5.

Se ha encontrado ahora que pueden evitarse estos inconvenientes si se pone en práctica el procedimiento descrito a continuación para la inhibición de la corrosión de metales en sistemas de agua. El procedimiento se caracteriza porque se lleva el pH a un valor comprendido entre 6 y 9 y se adicionan ácidos ciclohexanhexacarboxílicos en una cantidad comprendida entre 0,5 y 50 g/m³, preferentemente comprendida entre 1 y 10 g/m³. Como ácidos ciclohexanhexacarboxílicos son empleados las mezclas de isómeros, usuales en el mercado, o también los isómeros cis-trans individuales.

10.

15.

La obtención de los ácidos ciclohexanhexacarboxílicos o bien de sus formas isómeras se efectúa según métodos en si conocidos como por ejemplo la hidrogenación de ácido melítico con amalgama de sodio o la oxidación de ácido biciclo (2,2,2)oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxílico con ácido nítrico en presencia de catalizadores de oxidación. Determinadas formas isómeras del ácido ciclohexanhexacarboxílico pueden obtenerse también si se deshidrata éste a una temperatura comprendida entre 80 y 300°C y a continuación se hidroliza el dianhidrido formado.

20.

25.

La acción inhibidora de la corrosión extraordinariamente buena de los ácidos ciclohexanhexacarboxílicos es tanto más sorprendente cuanto que otros compuestos de estructura parecida, como por ejemplo el ácido melítico o el ácido ciclohexanotetracarboxílico no muestran ninguna acción de protección

30.

contra la corrosión adecuada en la práctica.

5. Por medio de la aplicación de ácidos ciclohexanhexacarboxílicos en combinación con sales de zinc como por ejemplo cloruro de zinc o sulfato de zinc puede ser notablemente acentuada la acción con respecto a la protección contra la corrosión buscada. Las sales de zinc (contadas como zinc) se emplean en este caso en cantidades comprendidas entre 0,5 y 10 g/m³, que corresponde a una cantidad comprendida entre 0,5 - 10 ó bien comprendida entre 1 y 4 ppm.
10. En la práctica juega un papel fundamental para el comportamiento corrosivo de un agua corriente de forma preponderante la presencia o la formación de materiales enturbia-
15. dores formadores de depósitos como por ejemplo precipitaciones de dureza, sustancias arcillosas e hidróxido de hierro. Por medio de la inhibición de estos depósitos se mejora notablemente el comportamiento corrosivo de un agua. Por ello es en general ventajoso adicionar a los ácidos ciclohexanhexacarboxílicos dispersantes y protectores contra el sarro conocidos.
20. Como aditivos adecuados se han mostrado en particular copolimerizados de poliacrilato o ácido acrílico-ácido metacrílico con un peso molecular comprendido entre 500 y 4.000 o polímeros bloque óxido de etileno-óxido de propileno con un peso molecular comprendido entre 500 y 3.000 y una proporción entre el óxido de etileno y el óxido de propileno comprendida entre
25. 10:90 y 30:70.
- Los dispersantes y protectores contra el sarro anteriormente citados se emplean en combinaciones con los ácidos ciclohexanhexacarboxílicos en cantidades comprendidas entre 1 y 50 g/m³, preferentemente comprendidas entre 3 y 10 g/m³.
30. Según las proporciones, en la práctica, puede ser

ventajoso emplear en combinación, junto con los ácidos ciclohexanhexacarboxílicos, inhibidores especiales para metales no ferreos tal como, en particular, benzimidazol.

5. Finalmente pueden encontrar aplicación también sustancias biocidas tales como glutaraldehído, glioxal, pentaclorofenolato sódico o alquiloligoamida, preferentemente en forma de productos de reacción de dodecilpropilendiamina con E-caprolactama en proporciones de 1:2.

10. El objeto de la invención se describe a continuación en los ejemplos y ensayos comparativos más detalladamente sin representar ninguna limitación del mismo.

EJEMPLO 1

15. La tabla siguiente refleja la disminución del ataque corrivo de un agua, la cual ha sido llevada a un valor del pH de 8, en el caso de la adición de los productos individuales indicados frente a la del agua sin tratar (correspondiente al 100 %).

T A B L A

20.	PRODUCTO	DOSIFICACION (ppm)		DISMINUCION DE LA CORROSION (%)
		ACH	Zn ⁺⁺	
	TESTIGO	0		0
	Mezcla de isómeros del ácido ciclohexanhexacarboxílico	10		72
25.	Acido ciclopentano-tetracarboxílico	10		27
	Acido melítico	10		23
30.	Zn ⁺⁺ + ácido ciclohexanhexacarboxílico	3	3	45
		5	3	79
		10	3	85

Como ensayo comparativo adicional, un producto del comercio, a base de ácido aminotrimetilenfosfónico (dosificación 10 ppm) y una sal de zinc (dosificación 3 ppm como Zn^{++}), da una disminución de la corrosión del 48%.

5. La determinación del comportamiento corrosivo se efectúa según el método descrito a continuación:

10. Se sumerge una chapa de ensayo cuidadosamente limpiada (75 x 12 x 1,5 mm) en un vaso de vidrio de 1 litro que está lleno con 1 litro de agua de la ciudad de Düsseldorf y una cantidad determinada de la substancia a ensayar, a temperatura ambiente durante 24 horas. Durante el tiempo de ensayo se agitan las disoluciones acuosas a 100 revoluciones por minuto en una fila de un total de 10 vasos de vidrio. A continuación se limpian las chapas de productos de corrosión y se determina la pérdida de peso. Se determina a partir del valor medio de tres ensayos el grado de protección contra la corrosión del producto, referido a un valor testigo.

15. El agua de la ciudad de Düsseldorf usada como medio corrosivo tenía los siguientes datos analíticos:

20. Dureza total : 16,5° de dureza alemana

Dureza como carbonatos: 8,4° de dureza alemana

Concentración en Cl^- : 165 mg/l

Margen del valor del pH: 7,4-8,2

EJEMPLO 2

25. Se hace funcionar un sistema de refrigeración industrial con una capacidad de 1,2 m³ y una velocidad de flujo de 8 m³/h con agua de la ciudad de Düsseldorf, la cual se lleva a un margen de pH comprendido entre 7,4 y 8,2. El espesamiento es de aproximadamente 2 veces. Sin ningún tratamiento de protección contra la corrosión del agua del circuito se

30.

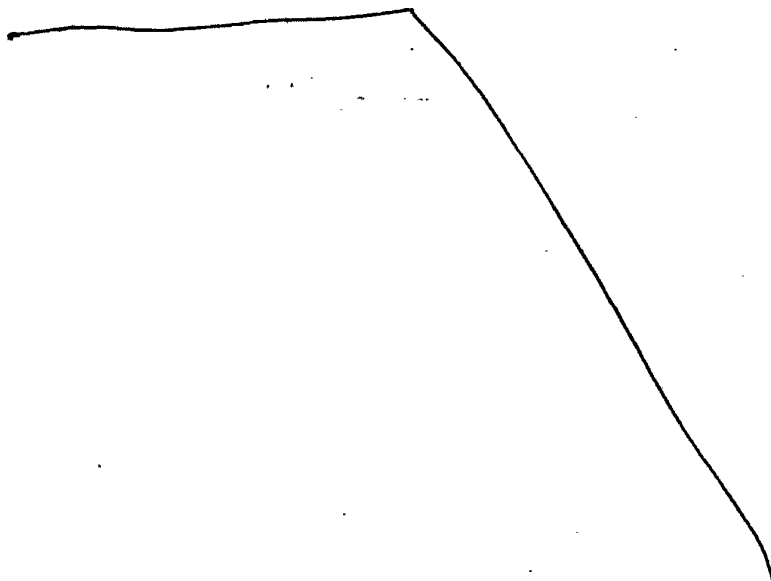
presenta en el sistema un grado de corrosión medida electroquímicamente de 0,18 mm/año (destrucción por año).

5. Cuando se añade un inhibidor de corrosión según la invención en una cantidad de 50 g/m³, referida al agua del circuito, se presenta un grado de corrosión de 0,022 mm/año. Este valor debe considerarse como excelente.


El medio según la invención tiene la composición siguiente:

10. 20 % de ácido ciclohexanhexacarboxílico
16 % de cloruro de zinc
5 % de un medio dispersante (copolimerizado de baja molecularidad de ácido acrílico-ácido metacrílico)
5 % de un medio dispersante a base de un polímero bloque con un peso molecular de 2.000 y una relación DE-OP (óxido de etileno: óxido de propileno) de 20:80
15. 0,5 % de bencimidazol.

20. 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 para inhibir la corrosión de metales en sistemas de agua corriente, caracterizado porque el agua corriente se lleva a un valor de pH comprendido entre 6 y 9 y en una etapa ulterior se combina con el agua una mezcla de isómeros de ácidos ciclohexanhexacarboxílicos, en una cantidad tal que este presente en el sistema una cantidad comprendida entre 0,5 y 50, preferentemente entre 1 y 10 g por metro cúbico de ácidos ciclohexanhexacarboxílicos.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en una etapa adicional se combinan iones zinc con el agua, en una cantidad tal que este presente en el sistema acuoso de 0,5 a 10, preferentemente de 1 a 4 g por metro cúbico de iones zinc.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en una etapa adicional se combina con el agua un copolimerizado de poliacrilato o ácido acrílico-ácido metacrílico con un peso molecular comprendido entre 500 y 4.000 o un polímero bloque de óxido de etileno-óxido de propileno con un peso molecular comprendido entre 500 y 3.000 y una relación entre el óxido de etileno y el óxido de propileno comprendida entre 10:90 y 30:70, en una cantidad tal que este presente en el sistema acuoso de 1 a 50, preferentemente de 3 a 10 g por metro cúbico de la citada substancia.
20. 4.- Procedimiento para inhibir la corrosión de metales en sistemas de agua corriente, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.
- 

Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 25 NOV. 1977

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN.

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

