

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NÚMERO	10 AI
	473302	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	13-Septiembre-78	

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
11419/77	19-9-77	Suiza

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	409D	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA CORROSION DE METALES FERRECS AL CON TACTO CON AGUA O CON LIQUIDOS ACUCOSOS"

71 SOLICITANTE (S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT (HOE 77/F 186)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

Dr. Helmut Diery, Dr. Rainer Helwerth, Dr. Horst Fröhlich y Horst Lorke

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.709)

MCS/.

5 El invento concierne a agentes anticorrosivos miscibles con agua para metales férreos y a su utilización en líquidos para perforación, corte y laminación así como en calidad de agentes anticorrosivos en circuitos de refrigeración y en líquidos para agua para usos industriales.

10 Es sabido que sales de ácidos alcohilsulfonamidocarboxílicos de cadena larga poseen un efecto inhibidor de la corrosión y encuentran utilización en procesos de elaboración y mecanización de metales. Compuestos de este tipo, que se describen en la memoria de patente alemana 900.041, resultan en general, por causa de su procedimiento de preparación, en forma de mezcla con el hidrocarburo de partida, y encuentran su forma de uso principal como emulsiones acuosas, eventualmente con adición de aceites minerales. A causa de la sensibilidad de tales emulsiones frente a sales ajenas, temperatura elevada y ataque por bacterias, se desarrollaron agentes para elaboración y mecanización de metales exentos de aceite, tal como se describen en la memoria de patente alemana 1.298.672 y en la DE-OS 1.771.548. Ciertamente estos agentes de elaboración y mecanización de metales no tienen la desventaja de las emulsiones, pero, especialmente en agua dura, son sólo insuficientemente eficaces; la deposición de sales de calcio conduce a la formación de residuos pe-

15

20

25

gajosos sobre las máquinas y el empobrecimiento de la solución en cuanto a sustancia activa.

5 Para mejorar el efecto anticorrosivo se ha añadido en muchos casos nitrito de sodio a los líquidos de elaboración y mecanización de metales. Tal adición ya no puede ser aceptada, tanto por causa del considerable y agudo efecto tóxico para los seres humanos como también por causa del peligro de la formación de las nitrosaminas, reconocidas como cancerógenas, a partir de nitrito y de las aminas contenidas en muchos agentes anticorrosivos.

10 Es sabido además que mezclas de ácido bórico y alcanolaminas, a las cuales se añaden eventualmente ácidos grasos insaturados con 18 - 22 átomos de carbono, proporcionan líquidos para corte solubles en agua, los cuales, sin embargo además de un insuficiente efecto anticorrosivo tienen la desventaja de la formación de espuma (véase la patente de los Estados Unidos 2.999.064).

15 Es sabido además que derivados de piperazina, que se forman mediante reacción de condensación a partir de aminoalcoholes, ácido bórico y ácidos carboxílicos a temperatura elevada, encuentran utilización como agentes anticorrosivos, refrigerantes, lubricantes y para corte (memoria de patente alemana 1.620.447), pero su efecto anticorrosivo no es superior al de los productos hasta ahora conocidos.

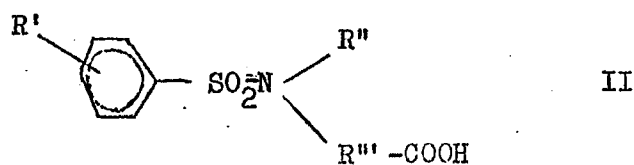
1 bono, no debiendo rebasar el número 7 la suma de los áto-
mos de carbono de R_1 y R_2 , Ar significa un radical bence-
no, naftaleno o antraceno, R_3 significa hidrógeno, un ra-
dical alcohilo con hasta 4 átomos de carbono, el radical
5 β -cianoetilo o un radical hidroxialcohilo con 2 a 4 áto-
mos de carbono, R_4 significa un radical alcohileno con
más de 3 átomos de carbono, eventualmente sustituido con
uno o varios radicales metilo o etilo, y n significa 1
ó 2, o ácidos alcohil- y/o cicloalcohil-sulfonamidocarbo-
10 xílicos, que se habían obtenido mediante sulfocloración
de hidrocarburos saturados alifáticos y/o cicloalifáticos
con 12 a 22 átomos de carbono y un margen de ebullición
entre aproximadamente 200 y 350°C, subsiguiente reacción
con amoníaco y posterior condensación con ácido cloroacé-
15 tico. El invento concierne además a la utilización de los
agentes anticorrosivos antes mencionados, en forma de pre-
parados acuosos, como componente esencial de líquidos acu-
sos para perforación, corte y laminación, así como en ca-
lidad de aditivos inhibidores de la corrosión para cir-
20 cuitos de refrigeración acuosos y aguas para usos indus-
triales.

La preparación de los productos de reacción de áci-
do bórico y dietanolamina puede llevarse a cabo de manera
en sí conocida mezclando un mol de ácido bórico o medio mol
25 de trióxido de boro con aproximadamente 1 a 4 moles de

15098
(MLF)

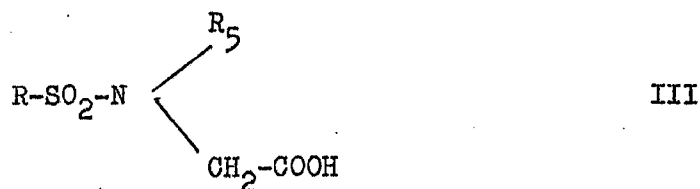
dietsnolamina. La reacción se efectúa ya a la temperatura ambiente; no obstante, para acelerar la reacción es conveniente aplicar temperaturas más elevadas, hasta de aproximadamente 175°C. Durante la reacción, se efectúa parcialmente separación de agua dentro del marco de una reacción de equilibrio, con formación de ésteres de elevado peso molecular. En el caso de utilizarse el producto en fase acuosa se hace retroceder parcialmente la situación del equilibrio como consecuencia de la hidrólisis. En la reacción, la proporción molar de ácido bórico a dietanolamina puede oscilar en los límites de 1:1 a 1:4 sin perjuicio esencial para el efecto del producto; no obstante, de modo preferible se utiliza un exceso de dietanolamina superior a la proporción equimolar de 1:1,5. Este exceso de dietanolamina debe ser convenientemente por lo menos tan grande que baste para la neutralización del ácido sulfonamidocarboxílico, el segundo componente del agente anticorrosivo según el invento.

Los ácidos arilsulfonamidocarboxílicos de la fórmula general I y procedimientos para su preparación se describen en la memoria de patente alemana 1.298.672. Para el efecto anticorrosivo de acuerdo con el presente invento entran en consideración sobre todo ácidos arilsulfonamidocarboxílicos de la fórmula general II



5 en la que R' representa hidrógeno, metilo o etilo, R'' re-
 presenta hidrógeno, metilo, etilo, el radical β -cisko-
 etilo o el radical hidroximetilo y R''' representa un ra-
 dical alcoholeno con 4 a 6 átomos de carbono. Ejemplos
 preferidos de tales ácidos arilsulfonamidocarboxílicos
 10 son ácido ξ -[bencenosulfonil - N - metil-amino] - n - ca-
 proico y ácido ξ -[toluenosulfonil - N - metil - amino]-
 - n - caproico.

15 En el caso de los ácidos alcohol- o cicloal-
 cohil-sulfonamidocarboxílicos se trata en lo esencial de
 los de la fórmula general III



20 en la que R significa un radical hidrocarbonado saturado
 alifático o cicloalifático con 12 a 22 átomos de carbono
 y R₅ significa hidrógeno o el radical -CH₂-COOH. La pre-
 paración de estos ácidos alcohol- o cicloalcohol-sulfona-
 midocarboxílicos está descrita por ejemplo en la memoria
 25

de patente alemana 900.041; se efectúa por sulfocloración de hidrocarburos saturados con 12 a 22 átomos de carbono, que en lo esencial consisten en n-parafinas, las cuales no obstante pueden contener también porciones ramificadas y/o cíclicas y tienen un margen de ebullición de aproximadamente 200 a 350°C, subsiguiente reacción con amoníaco y posterior condensación con ácido cloroacético. Estos productos, a causa de la sulfocloración que ha discurrido incompletamente, contienen todavía porciones de parafina no reaccionada y/o cloroparafina; poseen en general un índice de acidez en el margen de aproximadamente 40 a 60.

La preparación de los agentes anticorrosivos de acuerdo con el invento se efectúa mediante sencillo mezclado conjunto de los componentes a la temperatura ambiente o a temperaturas un poco elevadas hasta de aproximadamente 100°C. Los agentes anticorrosivos de acuerdo con el invento consisten en general, en su parte predominante, en los productos de reacción de ácido bórico y dietanolamina. La proporción del componente B), los ácidos aril- ó alcohol-sulfonamidocarboxílicos en los agentes anticorrosivos es en general de aproximadamente 10 a 50% en peso, preferiblemente 10 a 30% en peso. Estos datos se refieren, también en el caso de utilizarse ácidos alcohol- ó cicloalcohol-sulfonamidocarboxílicos, a los ácidos puros; la proporción de hidrocarburos no reaccionados o cloropa-

refina que acompañan a estos ácidos sulfonamidocarboxílicos es aislada mediante separación de fases tras haber mezclado con los productos de reacción de ácido bórico y dietanolamina. Para acelerar la separación de fases se deja sedimentar convenientemente a temperatura elevada, preferiblemente a 50 hasta 70°C.

Los agentes anticorrosivos de acuerdo con el invento son productos solubles en agua a transparencia o fácilmente emulsionables, que se presentan en general en forma de líquidos viscosos. Los agentes anticorrosivos pueden encontrar utilización de modo especialmente ventajoso como componente inhibidor de la corrosión de agentes refrigerantes acuosos, especialmente de líquidos para perforación, corte y laminación así como también para circuitos de refrigeración y aguas para usos industriales. Para la preparación de los agentes refrigerantes acuosos se incorporan agitando los agentes anticorrosivos en la cantidad necesaria de agua. La concentración de utilización de los nuevos agentes anticorrosivos en los líquidos acuosos es en general de aproximadamente 0,5 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 5 % en peso. En caso necesario se pueden añadir a los agentes lubricantes - refrigerantes acuosos también otras sustancias activas conocidas para esta finalidad de utilización. Los nuevos agentes refrigerantes acuosos constituyen desde soluciones acuosas transparen-

tes, pobres en espumas, hasta líquidos a modo de emulsiones, que se distinguen en especial por el hecho de que manifiestan incluso en agua dura un efecto anticorrosivo muy bueno, y además de alta estabilidad frente a los componentes formadores de dureza de agua tienen buenas propiedades de conservación.

Los siguientes ejemplos de realización sirven para explicar el invento; en los ejemplos se describe la preparación de los agentes anticorrosivos.

Ejemplo 1.

315 g (3 moles) de dietanolamina y 61,8 g (1 mol) de ácido bórico pulverizado son mezclados a temperatura ambiente y agitados también a temperatura ambiente hasta la formación de un líquido viscoso amarillo transparente, aproximadamente durante 8 horas.

A 160 g del producto así obtenido se añaden 40 g de ácido ξ -[benceno-sulfonil-N-metil-amino]-n-caproico y se agita hasta que resulte un líquido viscoso amarillo transparente, que puede encontrar utilización como agente anticorrosivo para líquidos acuosos.

Ejemplo 2.

315 g (3 moles) de dietanolamina son calentados a 100°C y se incorporan 61,8 g (1 mol) de ácido bóri-

co, y después de 10-20 minutos se obtiene un líquido amarillo transparente.

5 A 160 g de este líquido se añaden con agitación a 60°C 40 g de ácido Σ -[bencenosulfonil-N-metil-amino]-n-caproico. El líquido viscoso transparente obtenido encuentra utilización como agente anticorrosivo.

Ejemplo 3.

10 a) 315 g (3 moles) de dietanolamina son calentados a 100°C y se incorporan 61,8 g (1 mol) de ácido bórico, la temperatura es aumentada a 175°C en el transcurso de 1 hora y en tal caso en el refrigerante descendente se separan por destilación aproximadamente 50 ml de agua. Se obtiene un líquido amarillo transparente, muy viscoso a la temperatura ambiente.

15 b) 160 g de este líquido son mezclados a 60°C, con agitación, con 40 g de ácido Σ -[bencenosulfonil-N-metil-amino]-n-caproico.

20 c) A 160 g del líquido obtenido según el párrafo a) se añaden a 60°C, con agitación, 66 g de un ácido alcohilsulfonamidoacético que contiene aceite de parafina, preparado según la memoria de patente alemana 900.041, ejemplo 1, pero partiendo de una mezcla de hidrocarburos que contiene parafinas ramificadas, no ramificadas y cíclicas con 12 a 22 átomos de carbono, y que tiene un mar-

25

gen de ebullición de 244-332°C y un índice de refracción n_D^{20} 1,445. De la mezcla obtenida se separa la fase oleosa (26 g) aislada a 60°C tras reposar durante 90 minutos.

5 d) A 180 g del líquido obtenido según el párrafo a) se añaden 33 g del ácido alcohilsulfonamidoacético según el párrafo c) y se separa a 60°C la fase oleosa (13 g).

10 e) A 140 g del líquido obtenido según el párrafo a) se añaden a 60°C, con agitación, 60 g de ácido Σ -[benceno-sulfonil-N-metil-amino]-n-caproico.

f) A 140 g de líquido obtenido según el párrafo a) se añaden 100 g del ácido alcohilsulfonamidoacético según el párrafo c) y se separa a 60°C la fase oleosa (40 g).

15 g) A 160 g del líquido obtenido según el párrafo a) se añaden a 60°C 66 g de un ácido alcohilsulfonamidoacético preparado según la memoria de patente alemana 900.041, ejemplo 1, pero a partir de una mezcla de hidrocarburos que consiste en parafinas no ramificadas con 14-17 átomos de carbono, y que tiene un margen de ebullición de 237-288°C y un índice de refracción de n_D^{20} 1,432. La fase oleosa (26 g), separada de la mezcla a 60°C después de 90 minutos, es aislada.

25 En cada caso a 160 g del líquido obtenido según el párrafo a) se añaden a 60°C con agitación cada vez

40 g de los ácidos arilsulfonamidocarboxílicos mencionados seguidamente bajo h) hasta n).

h) ácido Σ - α -[bencenosulfonil-N-hidroximetil-
-amino]-n-caproico.

5 i) ácido Σ - α -[bencenosulfonil-N- β -cianoetil-
-amino]-n-caproico.

k) ácido Σ - α -[acetilbencenosulfonil-N-metil-
-amino]-n-caproico.

10 l) ácido Σ - α -[bencenosulfonil-N-etil-amino]-
-n-caproico.

m) ácido Σ - α -[toluenosulfonil-N-metil-amino]-
-n-caproico.

n) ácido Σ - α -[bencenosulfonil-amino]-n-caproico.

15 Los productos así obtenidos se emplearon como sustancias activas en las investigaciones sobre corrosión más abajo descritas, y se ensayaron comparativamente.

Ejemplo 4.

20 a) En 420 g (4 moles) de dietenolemina se incorporan a 100°C, con agitación, 61,8 g (1 mol) de ácido bórico y se continúa procediendo seguidamente como en el ejemplo 3, párrafo a). Se obtiene un líquido transparente amarillento.

25 b) En 160 g del producto así obtenido se in-

corporan agitando a 60°C 40 g de ácido ξ - $\sqrt{\text{bencenosulfonil-N-metil-amino}}\gamma$ -n-caproico.

5 c) A 160 g del líquido obtenido según el párrafo a) se añaden a 60°C, con agitación, 66 g de un ácido alcohilsulfonamidoacético que contiene aceite de parafina, preparado según la memoria de patente alemana 900.041, ejemplo 1, pero partiendo de una mezcla de hidrocarburos que contiene parafinas ramificadas, no ramificadas y cíclicas con 12 a 22 átomos de carbono y tiene un margen
10 de ebullición de 244-332°C, y un índice de refracción n_D^{20} 1,445. De la mezcla obtenida se separa la fase oleosa (26 g) aislada a 60°C después de reposar durante 90 minutos.

15 Ejemplo 5.

En 210 g (2 moles) de dietanolamina se incorporan a 100°C con agitación 61,8 g (1 mol) de ácido bórico y se continúa procediendo seguidamente como en el ejemplo 3, párrafo a). Se obtiene un líquido amarillo transparente.
20

b) En 160 g del líquido obtenido según el párrafo a) se incorporan agitando a 60°C 40 g de ácido ξ - $\sqrt{\text{bencenosulfonil-N-metil-amino}}\gamma$ -n-caproico.

25 c) A 160 g del líquido obtenido según el párrafo a) se añaden a 60°C, con agitación, 66 g de un áci-

do alcohilsulfonamidoacético que contiene aceite de parafina, preparado según la memoria de patente alemana 900.041, ejemplo 1, pero partiendo de una mezcla de hidrocarburos que contiene parafinas ramificadas, no ramificadas y cíclicas con 12 a 22 átomos de carbono, y tiene un margen de ebullición de 244-332°C y un índice de refracción n_D^{20} 1,445. De la mezcla obtenida se separa la fase oleosa (26 g) aislada a 60°C tras reposar durante 90 minutos.

El efecto anticorrosivo de los productos obtenidos según los ejemplos de realización fué investigado según la norma DIN 51.360, hoja 2 y se evaluó comparativamente. Para los ensayos se utilizaron preparados acuósos con contenidos de sustancia activa de 1,0%, 1,5%, 2,0% y 3,0%. Como muestras comparativas se usaron los siguientes productos:

Producto comparativo A

Acido Σ -[Bencenosulfonil-N-metil-amino]-n-caproico 35%, trietanolemina 50%, agua 15%. (La proporción de agua se tomó en cuenta al ajustar las diluciones del producto).

Producto comparativo B

Acido alcohilsulfonamidoacético según el ejemplo 3, párrafo a), como sal sódica.

Producto comparativo C

Derivado de piperazina, preparado por condensación de dietanolamina con ácido bórico y ácido oleico según la DE-AS 1.620.447, ejemplo 6.

Los resultados de la investigación están recopilados en la siguiente tabla:

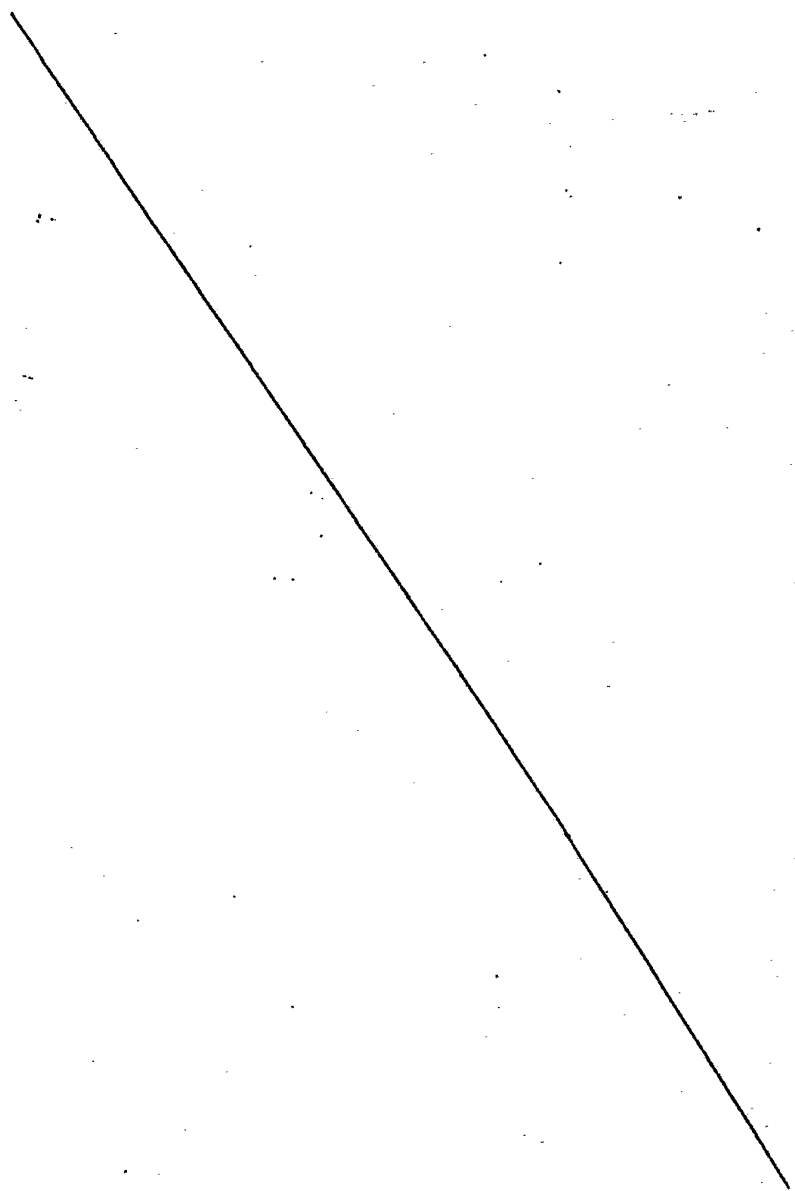
5

10

15

20

25



TABLA

Sustancia activa		Grado de corrosión según DIN 51.360, hoja 2			
		concentración 1,0 %	1,5 %	2,0 %	3,0 %
	Comparación A	4	2-3	1-2	0
	Comparación B	4	4	4	3
5	Comparación C	4	3-4	2	1
	Ejemplo 1	4	2	0	0
	Ejemplo 2	3-4	1-2	0	0
	Ejemplo 3 a (comparac.)	4	4	3	2
	Ejemplo 3 b	1-2	1	0	0
10	Ejemplo 3 c	3	2-3	1	0
	Ejemplo 3 d	4	2	1	0
	Ejemplo 3 e	4	1	0	0
	Ejemplo 3 f	4	1	0	0
	Ejemplo 3 g	3	2	0	0
15	Ejemplo 3 h	4	2-3	0	0
	Ejemplo 3 i	3	0	0	0
	Ejemplo 3 k	3	0	0	0
	Ejemplo 3 l	3	0	0	0
	Ejemplo 3 m	2	0	0	0
20	Ejemplo 3 n	4	1	0	0
	Ejemplo 4 a (comparac.)	4	3	3	2
	Ejemplo 4 b	3	2	0	0
	Ejemplo 4 c	2-3	2	0	0
	Ejemplo 5 a (comparac.)	3-4	3	2-3	2
25	Ejemplo 5 b	4	1	0	0
	Ejemplo 5 c	3	2	0	0

1

REIVINDICACIONES

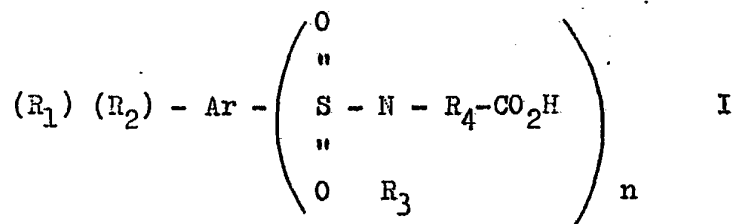
5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para inhibir la corrosión de metales férreos al contacto con agua o con líquidos acuosos, caracterizado porque al agua o a los líquidos acuosos se añade 0,5 a 10% en peso de una mezcla de A) productos de reacción de ácido bórico y dietanolamina y B) ácidos arilsulfonamidocarboxílicos de la fórmula general I

15



20

en donde R_1 y R_2 significan hidrógeno, flúor, cloro, bromo, un radical alcohilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, no debiendo rebasar el número 7 la suma de los átomos de carbono de R_1 y R_2 , Ar significa un radical benceno, nftaleno o antraceno, R_3 significa hidrógeno, un radical al-

25

1 cohilo con hasta 4 átomos de carbono, el radical β -cianoeti
lo o un radical hidroxialcohilo con 2 a 4 átomos de carbono,
R₄ significa un radical alcoholeno con más de 3 átomos de
5 carbono sustituido eventualmente con uno o varios radicales
metilo o etilo, y n significa 1 ó 2, o ácidos alcohol- y/o
cicloalcohol-sulfonamidocarboxílicos, que se habían obteni-
do por sulfocloración de un hidrocarburo saturado alifático
y/o cicloalifático con 12 a 22 átomos de carbono y un mar-
10 gen de ebullición entre 200 y 350°C, subsiguiente reacción
con amoníaco y posterior condensación con ácido cloroacéti-
co.

2ª.- PROCEDIMIENTO PARA INHIBIR LA CORROSION DE
METALES FERREOS AL CONTACTO CON AGUA O CON LIQUIDOS ACUO-
SOS.

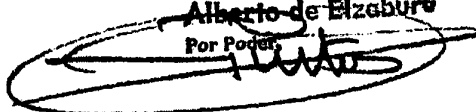
15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-
de, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 30. OCT. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



25

25108

VAL