

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 059**

51 Int. Cl.:

C23F 11/08 (2006.01)

C23F 11/173 (2006.01)

C23F 11/18 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2014 PCT/US2014/061081**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15065733**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2014 E 14789753 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3063311**

54 Título: **Composiciones y métodos inhibidores de la corrosión**

30 Prioridad:

31.10.2013 US 201314069109

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.07.2018

73 Titular/es:

**U.S. WATER SERVICES INC. (100.0%)
12270 43rd Street NE
St. Michael, Minnesota 55376, US**

72 Inventor/es:

**ERICKSON, DONOVAN L.;
JOHNSON, ROY A.;
LABROSSE, MATTHEW RYAN y
YOUNG, PAUL R.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 676 059 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones y métodos inhibidores de la corrosión

Antecedentes

5 Durante muchos años se han usado inhibidores de la corrosión orgánicos e inorgánicos para reducir la corrosión de metales en contacto con sistemas acuosos, tales como los aceros dulces en equipos de intercambio térmico industriales y/o el cobre y las aleaciones de cobre en contacto con sistemas de tratamiento de aguas. Resulta importante que tales inhibidores usados para la protección contra la corrosión sean tan seguros de usar como sea posible y sean respetuosos con el medio ambiente. Con los años, la búsqueda de un inhibidor de la corrosión "verde" ha conducido a la introducción de una diversidad de productos comerciales basados en diferentes productos químicos de inhibidores. El uso de muchos de estos productos químicos ya se ha restringido por el desarrollo de regulaciones medioambientales.

15 Los biocidas oxidantes, como el hipoclorito de sodio, se usan para reducir los problemas biológicos en los sistemas de enfriamiento. Esto puede minimizar los problemas relacionados con la pérdida de transferencia térmica y la salud, como la *Legionella pneumophila*. La formación de limos biológicos puede conducir a la corrosión de depósitos inferiores y a la pérdida de eficacia debido a una combinación de depósitos de incrustaciones orgánicos e inorgánicos. Aunque los biocidas oxidantes realizan la función necesaria de minimización de los problemas biológicos, también se sabe que estos reducen la eficacia de algunos inhibidores de la corrosión y de las incrustaciones.

20 Existe una necesidad continua de agentes de tratamiento de aguas seguros y eficaces que se puedan usar para controlar la corrosión, particularmente cuando está presente una concentración sustancial de calcio disuelto en el agua del sistema. Los agentes de tratamiento de aguas de este tipo resultan particularmente ventajosos cuando estos están sustancialmente libres de metales fuertemente regulados, tales como cromato, cinc y molibdato. Tales agentes de tratamiento deben ser capaces de funcionar deseablemente sin un rendimiento sustancialmente reducido en presencia del tipo de materiales oxidantes, tales como hipoclorito de sodio, que a menudo se añaden como biocida a los sistemas de tratamiento y manipulación de aguas. La solicitud de patente internacional WO 2000/23552 (Donlar Corp) desvela una composición y un método para la inhibición de la corrosión de metales en contacto con un sistema acuoso. La composición inhibidora de la corrosión contiene un polímero sustancialmente soluble en agua de un aminoácido ácido y al menos una sal soluble en agua de molibdeno o cinc.

Sumario

30 En general, la presente solicitud se refiere a métodos y composiciones para la inhibición de la corrosión de metales, tales como metales féreos, aluminio y sus aleaciones, cobre y sus aleaciones, plomo o soldadura, en contacto con sistemas acuosos. La presente invención, que se refiere a métodos y composiciones para la inhibición de la corrosión de metales, se define en las reivindicaciones. En cuanto a muchas aplicaciones, las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión deseablemente están sustancialmente libres de metales fuertemente regulados, tales como cromato, cinc y molibdato. En cuanto a algunas aplicaciones, puede preferirse el uso de un tratamiento de inhibidor de la corrosión que contenga niveles muy bajos o esté sustancialmente libre de materiales de fosfato y polifosfato. Además, en cuanto a algunas aplicaciones, puede resultar ventajoso el uso de un tratamiento de inhibidor de la corrosión que esté sustancialmente libre de compuestos de organofosfonato (por ejemplo, libre de inhibidores de la corrosión y de las incrustaciones de organofosfonato). Tal como se usa en el presente documento, la expresión "sustancialmente libre de" se refiere a una composición que contiene menos de aproximadamente el 0,1 % en peso (basado en el peso total de la composición) del componente (material o compuesto) especificado. En los casos en los que se usa la expresión "sustancialmente libre de" en referencia a un sistema de tratamiento acuoso, tal como se usa en el presente documento, la expresión se refiere a un sistema que contiene menos de aproximadamente 0,1 ppm del componente (material o compuesto) especificado.

45 La presente solicitud proporciona un método para la inhibición de la corrosión de uno o más metales en contacto con un sistema acuoso, en el que el método comprende mantener cantidades eficaces de (a) el ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido y (b) un compuesto de estaño soluble en el sistema acuoso, tal como se define en las reivindicaciones. Los metales en contacto con tales sistemas acuosos son comúnmente metales féreos, pero el sistema también puede estar en contacto con otros metales, tales como aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, aleaciones de cobre, plomo y/o soldadura. Los componentes inhibidores de la corrosión empleados en el presente método pueden añadirse simultáneamente o por separado al agua del sistema acuoso, es decir, proporcionarse ya sea en un producto de tratamiento individual o como productos separados.

55 Ha existido una serie de informes de que los polímeros basados en aminoácidos, tales como el ácido poliaspártico, presentan una actividad inhibidora de la corrosión. Tal como se ejemplifica mediante los resultados del ácido poliaspártico mostrado en los Ejemplos 1 y 2 en el presente documento, sin embargo, la actividad inhibidora de la

corrosión presentada por los polímeros basados en aminoácidos es, en general, muy débil y no es comparable a la protección proporcionada por los inhibidores de la corrosión comercialmente aceptables para los sistemas de tratamiento de aguas. Se han indicado los tratamientos inhibidores de la corrosión que emplean sales estañosas en combinación con un número de otros aditivos diferentes. Sin embargo, el rendimiento de tales combinaciones ha sido tal que ninguna de estas ha tenido una amplia aceptación comercial. La presente solicitud describe los resultados sorprendentemente sinérgicos documentados por la presente solicitud para las combinaciones inhibidoras de la corrosión que incluyen el ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido y un compuesto de estaño soluble, tal como una sal estañosa.

Las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión, que pueden emplearse de manera eficaz en los presentes métodos incluyen comúnmente (1) el compuesto de ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido; y (2) una sal de estaño soluble, tal como se define en las reivindicaciones, tal como óxido estañoso y/o una sal estañosa soluble en agua. En un ejemplo adecuado, la composición inhibidora de la corrosión puede incluir cantidades eficaces de (1) un compuesto de ácido poliaspártico y (2) una sal de estaño, por ejemplo, una sal estañosa, tal como un haluro estañoso y/o un carboxilato estañoso, tal como se define en las reivindicaciones. En muchas realizaciones, la composición inhibidora de la corrosión está sustancialmente libre de cinc o molibdato o cromato (es decir, contiene no más de aproximadamente el 0,1 % en peso de la composición).

El polímero basado en aminoácido puede tener un contenido de residuo de aminoácido ácido en el intervalo de aproximadamente el 20 al 100 % en moles. Por ejemplo, el componente polimérico utilizado puede ser, en general, ácido poliaspártico, ácido poliglutámico o un copolímero aleatorio o en bloque que contenga (a) al menos un resto derivado de aminoácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido aspártico y ácido glutámico y, opcionalmente, b) uno o más comonomeros seleccionados entre el grupo que consiste en anhídridos y ácidos carboxílicos polibásicos, ácidos grasos, ácidos hidroxicarboxílicos polibásicos, ácidos polihidroxicarboxílicos monobásicos, aminas, diaminas y triaminas, poliaminas, aminas de hidroxialquilo, carbohidratos, ácidos carboxílicos de azúcar, aminoácidos, ácidos aminocarboxílicos que no forman proteínas, lactamas, lactonas, dioles, trioles, polioles, ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos insaturados, ácidos monocarboxílicos insaturados, residuos de ácido aspártico derivatizados y residuos de ácido glutámico derivatizados. En tales copolímeros, el porcentaje molar de la suma de los residuos de ácido aspártico y/o glutámico es de al menos aproximadamente el 20 % del número total de subunidades en el polímero, más comúnmente de al menos aproximadamente el 60 %, de al menos aproximadamente el 70 % o de al menos aproximadamente el 80 % y, en algunas realizaciones, de al menos aproximadamente el 90 % del número total de subunidades de polímero. Los polímeros de aminoácidos ácidos particularmente adecuados incluyen ácido poliaspártico, ácido poliglutámico y sales y copolímeros de ácido aspártico y glutámico en los que estos aminoácidos constituyen al menos aproximadamente el 80 % y, a menudo, al menos aproximadamente el 90 % de las subunidades de polímero totales. El poliaspartato de sodio es ilustrativo de las sales. El grado en que tales polímeros existen en una forma de sal o sal parcial será una función del pH de la composición o del sistema acuoso. Por ejemplo, cuando las composiciones que incluyen un polímero de aminoácido ácido se usan para tratar sistemas acuosos que tienen un pH de sistema de 7 o superior, una fracción sustancial, pero típicamente no todos los grupos ácido carboxílico, estará presente en forma de sal.

Las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión pueden usarse en cualquier sistema en el que el agua, principalmente en su forma líquida, esté en contacto con uno o más metales corrosivos. Estos metales pueden contener una pluralidad de hierro o sus aleaciones (metales férreos) u otros metales, incluyendo aluminio y sus aleaciones, cobre y sus aleaciones, plomo o soldadura. Los ejemplos de sistemas de aguas en los que pueden emplearse las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión incluyen, sin limitación, sistemas de enfriamiento de recirculación abierta, sistemas de enfriamiento o de calentamiento de circuito cerrado, radiadores, calentadores de agua, calderas, tanques de almacenamiento, tuberías, sistemas de aspersor, sistemas de distribución de agua potable, agua de riego, agua de lavado o agua para la prevención de incendios y similares. El pH del componente acuoso en tales sistemas de aguas se encuentra típicamente en el intervalo de aproximadamente 6,5 a 10, comúnmente de aproximadamente 7 a 9,5 y muy a menudo de aproximadamente 8 a 9,5. Típicamente, el pH del agua en tales sistemas se mantiene por encima de aproximadamente 7,5. Los componentes inhibidores de la corrosión empleados en el presente método se proporcionan, en general, al mismo tiempo en el agua del sistema de aguas, se añaden simultáneamente o por separado y se proporcionan en un producto de tratamiento individual o como productos separados. Aunque la composición inhibidora de la corrosión puede añadirse en intervalos periódicos, muy a menudo el inhibidor de la corrosión se añade al sistema sobre una base sustancialmente continua para mantener una concentración relativamente constante del inhibidor de la corrosión en el agua del sistema.

Las presentes composiciones y métodos inhibidores de la corrosión pueden emplearse en los sistemas de aguas que tienen un amplio intervalo de dureza, por ejemplo, en los sistemas acuosos que tienen una dureza (expresada como ppm de CaCO₃) que puede variar de 10 a aproximadamente 1.200. Los ejemplos proporcionados en el presente documento proporcionan ilustraciones del uso eficaz de los presentes inhibidores de la corrosión tanto en un sistema de aguas industrial de dureza baja (dureza de aproximadamente) como en un agua de ensayo sintética con una dureza de aproximadamente 650-700.

Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de los rasgos y las ventajas del presente método y la presente composición, a continuación, se hace referencia a la sección de la descripción detallada junto con las figuras adjuntas y en las que:

5 la Figura 1 es una representación esquemática del sistema de tratamiento de aguas de circuito de circulación usado en los ensayos de inhibición de la corrosión descritos en el presente documento.

La Figura 2 representa los resultados de muestras para ensayo de acero dulce en una comparación de un inhibidor de la corrosión de fosfato/polifosfato (P04/TKPP), un ácido hidroxifosfónico (HPA), un inhibidor de la corrosión de ácido fosfonocarboxílico (PCA) comercial, un tratamiento de fosfato/cinc (P04/Zn) y ácido poliaspártico (polímero de ácido aspártico, "AAP") a partir de un ensayo realizado en Agua A dura.

10 La Figura 3 representa los resultados de muestras para ensayo de la corrosión de acero dulce en una comparación de dos inhibidores de la corrosión de ácido fosfonocarboxílico (PCM y EPOC) comerciales frente a ácido poliaspártico (AAP) a partir de un ensayo realizado en Agua B dura.

15 La Figura 4 muestra una comparación de las velocidades de corrosión del acero dulce medidas con una sonda Corrotor™ para un tratamiento de combinación de Sn/AAP frente a tratamientos con los componentes individuales usados solos.

La Figura 5 muestra las velocidades de corrosión del acero dulce en agua de alta dureza medidas con una sonda Corrotor™ para un tratamiento de Sn/AAP (1/15 ppm) en comparación con tratamientos con niveles superiores de una sal estañosa (2, 3 o 6 ppm de Sn).

20 La Figura 6 muestra el potencial de picadura del acero dulce en agua de alta dureza medido con una sonda Corrotor™ para un tratamiento de Sn/AAP (1/15 ppm) en comparación con tratamientos con niveles superiores de una sal estañosa (2, 3 o 6 ppm de Sn).

La Figura 7 muestra las velocidades de corrosión del acero dulce medidas con una sonda Corrotor™ para una comparación de un tratamiento de combinación de Sn/AAP frente a un producto de polifosfato (TSP/TKPP) estabilizado convencional en un agua de alta dureza.

25 La Figura 8 muestra el potencial de picadura del acero dulce medido con una sonda Corrotor™ para una comparación de un tratamiento de combinación de Sn/AAP frente a un producto de polifosfato (TSP/TKPP) estabilizado convencional en un agua de alta dureza.

30 La Figura 9 muestra las velocidades de corrosión del acero dulce medidas con una sonda Corrotor™ en una prueba experimental realizada en un sistema de aguas de enfriamiento industrial tratado con un tratamiento de combinación de Sn/AAP.

La Figura 10 muestra las velocidades de corrosión del cobre medidas con una sonda Corrotor™ en una prueba experimental realizada en un sistema de aguas de enfriamiento industrial tratado con un tratamiento de combinación de Sn/AAP.

35 La Figura 11 muestra los resultados de muestras para ensayo de acero dulce y de cobre a partir de la prueba experimental realizada en un sistema de aguas de enfriamiento industrial tratado con tratamiento de combinación de Sn/AAP.

Descripción detallada

40 Aunque el método y la composición de la presente invención se definen en las reivindicaciones, las realizaciones específicas analizadas en el presente documento son simplemente ilustrativas de las formas específicas de elaborar y usar la composición y el método reivindicados.

45 En general, la presente solicitud proporciona un método para la inhibición de la corrosión de uno o más metales en contacto con un sistema acuoso, en el que el método comprende mantener cantidades eficaces de (a) el ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido y (b) un compuesto de estaño soluble en el sistema acuoso, tal como se define en las reivindicaciones. El método incluye típicamente añadir una cantidad eficaz de una composición de inhibidor de la corrosión al sistema acuoso, en el que la composición incluye un compuesto de ácido poliaspártico y una sal de estaño soluble en agua, por ejemplo, una sal estañosa soluble en agua, tal como se define en las reivindicaciones. La composición de inhibidor de la corrosión puede incluir opcionalmente un agente quelante de ácido policarboxílico y/o un copolímero con funcionalidad de carboxilato/sulfonato. En muchas realizaciones, el

método puede usar deseablemente un tratamiento inhibidor de la corrosión que esté sustancialmente libre de cinc, molibdato o cromato (es decir, la adición del inhibidor de la corrosión introduce no más de aproximadamente 0,1 ppm de tales iones de metal diluidos en un sistema acuoso de tratamiento).

5 Los compuestos de estaño empleados en las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión se proporcionan en una forma que es soluble en el sistema de aguas. Estos se encuentran en la forma estañosa de Sn(II) o la forma
estánica de Sn(IV). Los compuestos de estaño se introducen comúnmente en la forma de una sal estañosa, pero
esto no excluye la presencia de estaño en el estado de oxidación +4 (estaño estánico), puesto que se sabe que el
estaño en el estado de oxidación +2 se convierte fácilmente en el estado de oxidación +4. Por consiguiente, en
10 algunas realizaciones, las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión pueden incluir una sal estánica. Sin
desear quedar ligados a mecanismos hipotéticos, bien puede ser que la presencia de alguna cantidad de estaño
estánico en el sistema de aguas de tratamiento sea beneficiosa para la inhibición de la corrosión.

Las soluciones de sales de Sn(II) pueden ser inestables como resultado de las reacciones de hidrólisis y/u
oxidación. Una vez se oxidan a Sn(IV), las especies de Sn(IV) pueden ser incluso más susceptibles a la hidrólisis. La
15 inclusión de agentes quelantes en la formulación de inhibidor de la corrosión puede servir para retrasar o invertir la
hidrólisis. También puede resultar útil la inclusión de antioxidantes, neutralizantes de radicales u otros medios para la
protección de las especies de estaño de la oxidación en una formulación de inhibidor de la corrosión. Los
compuestos para prevenir o retrasar la oxidación de Sn+2 a Sn+4 se conocen en la técnica. Por ejemplo, los
antioxidantes, tales como el ácido ascórbico y la hidroquinona, y/o los neutralizantes de radicales, tales como el
20 sorbitol y el t-butanol, pueden incluirse de manera adecuada en las presentes formulaciones de inhibidor de la
corrosión para ayudar a la potenciación de su estabilidad.

Las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión incluyen una sal de estaño soluble en agua que es una sal
estañosa y/o estánica y que tiene una solubilidad en agua de al menos el 0,1 % en peso (medida a 25 °C). Los
ejemplos de sales estañosas adecuadas incluyen haluros estañosos, por ejemplo, cloruro estañoso, bromuro
25 estañoso, fluoruro estañoso y yoduro estañoso. Otras sales estañosas adecuadas incluyen fosfatos estañosos,
carboxilatos estañosos y/o sulfato estañoso. Los carboxilatos estañosos pueden ser sales de un ácido
monocarboxílico orgánico, por ejemplo, un ácido monocarboxílico que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, más
comúnmente de 1 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen acetato estañoso, butirato estañoso,
octanoato estañoso, hexadecanoato estañoso y similares.

En realizaciones particulares, la sal estañosa puede incluir adecuadamente un haluro estañoso, tal como cloruro
30 estañoso. La concentración de la sal estañosa en el agua del sistema en tratamiento puede estar en una
concentración diluida final de 0,1 a 10 ppm y, a menudo, de 0,2 a 5 ppm (expresada como concentración de
"estaño", por ejemplo, 1,0 ppm de "estaño" es el equivalente de mantener una concentración de ~1,7 ppm de cloruro
estañoso en el agua del sistema que está en tratamiento).

Las presentes composiciones y métodos inhibidores de la corrosión también incluyen un compuesto de ácido
35 poliaspártico en combinación con un compuesto de estaño soluble en agua. Tal como se usa en el presente
documento, la expresión "compuesto de ácido poliaspártico" se refiere a copolímeros en los que el porcentaje molar
de los residuos de ácido aspártico es de al menos aproximadamente el 20 % del número total de subunidades en el
polímero. Muy a menudo, el porcentaje molar de los residuos de ácido aspártico es de al menos aproximadamente el
40 60 %, de al menos aproximadamente el 70 % o de al menos aproximadamente el 80 % del número total de
subunidades en el compuesto de ácido poliaspártico.

En la técnica se conoce bien la preparación de ácido poliaspártico (también denominado en el presente documento
"AAP") y polímeros basados en aminoácidos relacionados (denominados en conjunto en el presente documento
"polímeros basados en aminoácidos"). Tal como se usa en el presente documento, el término "ácido poliaspártico"
se refiere a polímeros y copolímeros en los que al menos aproximadamente el 80 % de las subunidades del ácido
45 poliaspártico son subunidades de ácido alfa- y/o beta-aspártico.

En una realización adecuada, los compuestos de ácido poliaspártico pueden prepararse mediante el sometimiento
de la sal de monoamonio de ácido maleico a una polimerización térmica, a menudo en condiciones de
procesamiento continuo, típicamente entre aproximadamente 150 y 180 °C. La polisuccinimida resultante puede
50 convertirse después, mediante hidrólisis, en ácido poliaspártico o una sal del mismo. La preparación de ácido
poliaspártico también puede llevarse a cabo mediante la policondensación térmica de ácido aspártico, véase, por
ejemplo, (J. Org. Chem. 26, 1084 (1961)). La preparación de ácido poliaspártico a partir de anhídrido maleico, agua y
amoníaco también se ha indicado (véase, la patente estadounidense n.º 4.839.461). Los ejemplos adecuados de
productos de poliaspartato comercialmente disponibles incluyen BIO-D 2100 de Scale-Tek disponibles a través de
Global Green Products, LLC y DB-105 disponibles a través de NanoChem Inc.

55 En los presentes compuestos de ácido poliaspártico, la proporción de subunidades de ácido aspártico en la forma
beta es comúnmente de más de aproximadamente el 50 % y, a menudo, de más de aproximadamente el 70 %. En
muchas realizaciones adecuadas, además de las unidades de ácido poliaspártico de repetición, los presentes
compuestos de ácido poliaspártico también pueden incluir otras unidades de repetición, por ejemplo, subunidades de

ácido málico, subunidades de ácido maleico y/o subunidades de ácido fumárico. En algunas realizaciones, los compuestos de ácido poliaspártico también pueden incluir subunidades de succinimida sin hidrolizar. Comúnmente, al menos aproximadamente el 80 % y, deseablemente, al menos aproximadamente el 90 % de las subunidades de un compuesto de ácido poliaspártico adecuado son subunidades de ácido alfa- y/o beta-aspártico.

5 Los presentes compuestos de ácido poliaspártico también pueden incluir una cantidad menor (típicamente de no más de aproximadamente el 20 % y, comúnmente, de no más de aproximadamente el 10 % de las subunidades) de las subunidades del polímero basado en uno o más comonomeros, tales como ácido glutámico, ácidos carboxílicos polibásicos, ácidos grasos, ácidos hidroxicarboxílicos polibásicos, ácidos polihidroxicarboxílicos monobásicos y ácidos carboxílicos de azúcar.

10 Los compuestos de ácido poliaspártico adecuados pueden tener un peso molecular, según el análisis cromatográfico de permeación en gel, de 1.000 a 50.000, de 1.000 a 10.000, comúnmente de 2.000 a 7.000 y, a menudo, de 2.000 a 6.000.

Los compuestos de ácido poliaspártico adecuados también incluyen copolímeros preparados mediante la polimerización de ácido maleico y amoniaco con una diamina o triamina, seguido de hidrólisis con una base (véase, por ejemplo, la patente estadounidense 5.510.427). Otros compuestos de ácido poliaspártico pueden prepararse mediante la polimerización de ácido maleico, amoniaco y un ácido policarboxílico y, opcionalmente, con una diamina o triamina (véase, por ejemplo, la patente estadounidense 5.494.995).

20 Otros ejemplos de compuestos de ácido poliaspártico incluyen copolímeros de ácido poliaspártico producidos mediante la reacción de ácido maleico, un ácido policarboxílico, amoniaco y una poliamina y la hidrolización y conversión del polímero resultante en una sal con un hidróxido alcalino (véase, por ejemplo, la patente estadounidense 5.484.860). Los ácidos policarboxílicos adecuados para su uso en tal proceso incluyen ácido adípico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido málico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oxálico, ácido pimélico, ácido itacónico, ácido nonanodioico, ácido dodecanodioico, ácido octanodioico, ácido isoftálico, terftálico y ftálico. Las poliaminas adecuadas incluyen típicamente al menos un grupo amino primario, por ejemplo, poliaminas, tales como dietileno triamina, polioxialquilenoamina, diaminas y triaminas, melamina, alquil diaminas (por ejemplo, etileno diamina y hexanodiamina) y alquil triaminas.

30 El compuesto de ácido poliaspártico también puede ser un producto de polimerización de ácido aspártico, opcionalmente, en forma de un copolimerizado con ácidos grasos, ácidos carboxílicos polibásicos, anhídridos de ácidos carboxílicos polibásicos, ácidos hidroxicarboxílicos polibásicos, ácidos polihidroxicarboxílicos monobásicos, alcoholes alcoxilados, aminas alcoxiladas, azúcares de amino, carbohidratos, ácidos carboxílicos de azúcar y polímeros de los mismos. El compuesto de ácido poliaspártico también puede ser un ácido poliaspártico modificado producido mediante la reacción de precursor de mercapto amina, mercapto amina y/o sal de mercapto amina con un ácido poliaspártico anhidro. El compuesto de ácido poliaspártico adecuado también puede incluir polímeros producidos mediante la reacción de poliaspartimidias con aminoácidos, alcanolaminas y/o alcoxilatos de alcoholes grasos aminados. Los alcoxilatos de alcoholes grasos aminados pueden ser alcoxilatos de óxidos de etileno y/u óxidos de propileno aminados de alcoholes grasos C1-C20. Otros ejemplos de compuestos de ácido poliaspártico adecuados incluyen polímeros de poli(ácido aspártico) que incluyen subunidades de ácido poliaspártico modificado, tales como ácido poliaspártico modificado a través de la amidación parcial con compuestos de amino, tales como aminas alcoxiladas, alcanolaminas, alquilaminas y/o polialquilenoaminas.

40 En muchos casos, puede resultar ventajosa la inclusión de un agente quelante de ácido policarboxílico en la presente composición inhibidora de la corrosión. El agente quelante de ácido policarboxílico puede ser un aminopolicarboxilato, un ácido hidroxipolicarboxílico y/o un ácido policarboxílico de bajo peso molecular y/o una sal de tales compuestos. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido succínico, ácido glutárico, ácidos polimaleicos de bajo peso molecular y/o sales de los mismos. Los ejemplos de aminocarboxilatos adecuados incluyen ácido glutámico (GLDA), ácido metilglicinadiacético (MGDA), ácido etilendiamina tetraacético (EDTA), ácido L-aspártico y ácido N,N-diacético (ASDA), ácido de dietanoglicina/2-hidroxi-etiliminodiacético de sodio, sal de disodio (DEG/HEIDA), ácido iminodisuccínico (IDS), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminadisuccínico (EDDS), ácido dietilentriamina pentaacético (DETPA) y/o sales de los mismos. Los ejemplos de ácidos hidroxipolicarboxílicos adecuados incluyen ácido cítrico, ácido hidroxisuccínico, ácido tartárico y/o sales de los mismos.

50 Otros agentes formadores de complejos (es decir, moléculas con al menos dos restos capaces de formar enlaces coordinados con iones de metal, "ligandos polidentados") pueden incluirse, opcionalmente, en las presentes composiciones. La coordinación se produce generalmente a través de átomos altamente electronegativos, tales como oxígeno o nitrógeno, a veces, fósforo y/o azufre. Los ejemplos incluyen diaminas, tales como etileno diamina y dietilentriamina. Los ejemplos de agentes quelantes que contienen azufre adecuados incluyen ácido dimercaptosuccínico (DMSA) y sulfonato de dimercapto-propano (DMPS).

La composición inhibidora de la corrosión también puede incluir un copolímero o polímero de policarboxilato y/o un

copolímero con funcionalidad de carboxilato/sulfonato. Por ejemplo, la composición inhibidora de la corrosión puede incluir al menos un componente adicional seleccionado entre el grupo que consiste en copolímeros acrílicos/sulfónicos, ácido polimaleico y copolímeros acrílicos/maleicos.

- 5 Los polímeros y copolímeros basados en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y/o monómeros sulfonados, tales como ácido acrilamidossulfónico (AMPS), estirenosulfonato de sodio (SSS) y/o éter de sulfofenilmetalilo (SMPE) se emplean comúnmente en aplicaciones de tratamiento de aguas y son adecuados para su uso en las presentes composiciones y métodos de inhibición de la corrosión. Tal como se emplea en el presente documento, el término "copolímero" se refiere a polímeros formados a partir de dos, tres o más monómeros y polímeros que tienen dos, tres o más subunidades distintas en su estructura de polímero. Las presentes composiciones pueden incluir
- 10 polímeros (met)acrílicos, por ejemplo, homopolímeros de ácido acrílico, homopolímeros de ácido metacrílico y/o copolímeros formados a partir de mezclas que incluyen estos dos monómeros. Los ejemplos de homopolímeros adecuados son los poliacrilatos, tales como Carbosperse K-700 disponibles a través de Lubrizol, GOOD-RITE K-732 disponibles a través de B. F. Goodrich y KemGuard 5802 disponibles a través de Kemira, o los polimaleatos, tales como BelClene 200 disponibles a través de BWA Water Additives.
- 15 Otros ejemplos de polímeros adecuados para las inclusiones en las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión incluyen copolímeros que comprenden subunidades basadas en ácido acrílico (u otros monómeros funcionales carboxílicos adecuados, tales como ácido metacrílico y/o ácido maleico) copolimerizadas con monómeros de ácido acrilamidossulfónico y/o estireno de sodio sulfonado (también denominados en el presente documento "copolímeros con funcionalidad de carboxilato/sulfonato"). Los ejemplos específicos de copolímeros con
- 20 funcionalidad de carboxilato/sulfonato que pueden incluirse en las presentes composiciones incluyen ácido maleico/ácido estireno sulfónico (MA/SS) disponibles como Versa TL-4 (Akzo Chemical), ácido acrílico/ácido acrilamidossulfónico (AA/AMPS) disponibles como Kemguard 5840 a través de Kemira, ácido acrílico/ácido acrilamidossulfónico/terbutilacrilamida (AA/AMPS/TBAM) disponibles como ACCUMER 3100 (Rohm y Haas) y ácido acrílico/AMPS/estirenosulfonato de sodio (AA/AMPS/SSS) disponibles como Carbosperse K-797 (Lubrizol).
- 25 Los ejemplos de componentes adicionales que pueden estar presentes en las composiciones de inhibidor de la corrosión incluyen:
- inhibidores de la corrosión de azol, tales como benzotriazol, un alquilbenzotriazol (por ejemplo, toliitriazol) y/o mercaptobenzotriazol, particularmente en sistemas que incluyen la exposición de cobre o aleación de cobre al agua del sistema en tratamiento.
- 30 Los agentes inhibidores de las incrustaciones y/o de la corrosión con funcionalidad de ácido fosfónico, tales como ácidos hidroxifosfónicos, por ejemplo, ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (conocido de otra manera como ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico o HEDP), ácidos fosfonocarboxílicos, tales como ácido hidroxifosfonoacético y/o ácido fosfonobutano-tricarboxílico, y ácidos aminofosfónicos, tales como nitrilo tris(ácido metilfosfónico) (NTP), también pueden incluirse en las presentes composiciones de inhibidor de la corrosión.
- 35 Los tensioactivos no iónicos, tales como un tensioactivo de polisorbato (también denominado "éster/es de ácido graso de sorbitán etoxilado"), también pueden incluirse en las presentes composiciones de inhibidor de la corrosión. Los tensioactivos de polisorbato son derivados de polioxietileno de un monocarboxilato de sorbitán (en el que el grupo carboxilato es típicamente un grupo éster graso de cadena larga que tiene de aproximadamente 14 a 20 átomos de carbono). Un ejemplo de un tensioactivo de polisorbato adecuado para su uso en las presentes
- 40 composiciones es poli(oxi-1,2-etanodiol)sorbitol de mono-octadecanoato, que puede incluir de aproximadamente 8 a 50 y, comúnmente, de aproximadamente 15 a 25 grupos (1,2-etanodiol). En algunas realizaciones, las presentes composiciones de inhibidor de la corrosión pueden incluir un tensioactivo iónico, tal como un tensioactivo sulfonado, tal como n-octano sulfato de sodio y 2-etilhexilsulfato de sodio.
- 45 Los biocidas, tales como cloro, NaOCl, NaOBr, isotiazolinonas, glutaraldehído, sustancia blanqueante estabilizada con ácido sulfámico y/o bromo estabilizado con ácido sulfámico también se usan comúnmente para el tratamiento de sistemas acuosos, tales como un sistema de aguas de enfriamiento industrial. Tales biocidas se introducen típicamente por separado en el sistema acuoso que se va a someter a tratamiento. Esto puede permitir un mejor control y ajuste de los niveles de biocida en el agua del sistema de tratamiento.
- 50 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la presente invención y para ayudar a un experto habitual a la elaboración y uso de los mismos. Los ejemplos no pretenden, de ninguna manera, limitar de otro modo el alcance de la invención. Todos los porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

A continuación, se hace referencia a un número de ejemplos ilustrativos de las presentes composiciones. Las siguientes realizaciones deben considerarse solo como una ilustración de tales métodos y composiciones y no

deben considerarse como limitantes de ninguna manera.

A menos que se indique lo contrario, los ensayos de inhibición de la corrosión descritos en el presente documento se realizaron en un aparato que consiste en un circuito de circulación con la línea de agua de retorno ventilada antes de entrar en el cárter. La Figura 1 muestra una representación esquemática del sistema usado para realizar los ensayos de la corrosión descritos en el presente documento. El sistema proporcionó el oxígeno para estimular las condiciones de agua de la torre de enfriamiento. El caudal fue de 27 litros por minuto (7,0 galones por minuto) en tuberías de PVC transparentes de 2,5 cm (1") para facilitar la inspección visual, lo que corresponde a una velocidad lineal de 0,98 metros por segundo (3,2 pies por segundo).

Este se encuentra en el intervalo de caudales aceptados usados típicamente para rejillas de muestras para ensayo de la corrosión en experimentos de laboratorio. La temperatura para cada ciclo se mantuvo a 35 °C (95 °F), disponiendo del calor proporcionado por la bomba de circulación principal y la bomba de refuerzo. Se usó agua sintética para estimular tanto un entorno corrosivo como de formación de incrustaciones. La calidad del agua sintética en aguas de alta dureza se muestra en las Tablas 1 y 2. Se controlaron las incrustaciones durante cada ciclo mediante la adición de ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) o ácido polimaleico y un copolímero dispersante de fosfato/hierro (copolímero de AA/AMPS). Las cantidades de sustancias activas de los inhibidores de las incrustaciones se muestran en las Tablas 1 y 2. El pH de equilibrio para cada ciclo en condiciones de agua sintética de alta dureza fue de 8,7 a 8,9. Esto fue el resultado natural de la cantidad de alcalinidad de bicarbonato sintético añadida, la temperatura, la ventilación y la duración del ciclo de ensayo.

Durante los ensayos en el sistema de ensayo de circuito de circulación, los niveles de cloro se mantuvieron en las aguas sintéticas a través de la adición automática de una solución de blanqueamiento basada en una sonda de ORP. Después de 24 horas de un ciclo de ensayo, el punto fijo del ORP se aumentó en 100 mV. Los niveles de cloro total y libre fueron intencionadamente altos en 0,5-1,5 y 1,0-2,5, respectivamente, para estimular un sistema que no tenía un buen control, tal como se puede encontrar a menudo en condiciones de campo. Esto también proporcionó las circunstancias que condujeron a la comparación de los inhibidores con un producto de control. Los ciclos de ensayo duraron cinco días, durante los que se recogieron datos de la sonda Corrotor™ de acero dulce y cobre. También se observó la apariencia de las muestras para ensayo de la corrosión. La mayoría de los ensayos se realizaron usando el agua sintética de alta dureza (mostrada en la Tabla 2) que era tanto corrosiva como formadora de incrustaciones. Se realizaron otros ciclos de ensayos usando un agua que se consideraría de baja dureza para simular un sistema de agua blanda.

Se usaron nuevas muestras para ensayo de acero al carbono y las puntas de la sonda Corrotor™ para cada ciclo de ensayo. Todas las muestras para ensayo y las puntas no se sometieron a pasivación antes de un ciclo experimental. Cada ensayo consistió en un ciclo de cinco días, tiempo en el que se tomaron fotografías de la muestra para ensayo de acero al carbono y se graficaron los datos de la sonda Corrotor™. También se instaló una muestra para ensayo de cobre en el circuito de cada ciclo para proporcionar una fuente de cobre libre potencial para estimular más estrechamente un sistema de aguas de enfriamiento de metalurgia mixta. Se añadió tolitriazol al sistema para minimizar la corrosión de la muestra para ensayo de cobre. Esto se hizo para imitar adicionalmente las condiciones de campo reales. Ninguna otra metalurgia estaba presente en el sistema; todos los empalmes fueron de PVC de catálogo 80. El sistema se limpió entre ciclos con ácido cítrico y se enjuagó completamente. La clasificación de un inhibidor se determinó basándose en la apariencia de la muestra para ensayo y los gráficos de la sonda Corrotor™.

40 Análisis de las muestras para ensayo

Debido al corto tiempo de exposición de cinco días de cada prueba, el análisis de las muestras para ensayo se limitó a las observaciones cualitativas. Tales resultados pueden proporcionar una comparación visual entre los inhibidores de la corrosión sometidos a ensayo. El tolitriazol presente en cada prueba puede haber proporcionado alguna protección menor para el acero al carbono, ya sea mediante la limitación del cobre libre en el sistema o como un inhibidor de la corrosión de acero al carbono complementario.

Análisis de la sonda Corrotor™

Este tipo de análisis de la corrosión proporciona resultados gráficos que representan una representación cuantitativa para el ciclo de ensayo completo de cinco días. El rendimiento de la sonda Corrotor™ de dos canales proporcionó resultados continuos sobre la corrosión general y el potencial de picadura, que se conoce como desequilibrio. La adición de biocida oxidante produjo una gran variabilidad en los conjuntos de datos. La suavización gráfica de los datos se realizó para facilitar la comparación de los diferentes conjuntos de datos de la sonda Corrotor™. Los datos en bruto mostraron picos en la corrosión de cobre correspondientes a las adiciones de ácido hipocloroso.

Ejemplo 1

Un ensayo de la corrosión de cinco días se realizó en el circuito de circulación del ensayo de la corrosión en las condiciones descritas anteriormente. El agua sintética de alta dureza empleada en el ensayo se muestra en la Tabla

1. Se controlaron las incrustaciones durante cada ciclo mediante la adición de ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico (HEDP) y un copolímero dispersante de fosfato/hierro (copolímero de AA/AMPS). Se añadió tolitriazol al sistema para minimizar la corrosión de la muestra para ensayo de cobre instalada en el circuito para proporcionar una fuente potencial de cobre libre. Los diversos tratamientos que se estuvieron sometiendo a ensayo solo se añadieron al agua sintética del sistema al principio del ensayo. Contrariamente a la práctica común en aplicaciones industriales reales diseñadas para controlar la corrosión durante las condiciones operativas en curso, no se realizaron esfuerzos para medir o mantener el nivel del tratamiento de inhibidor durante el transcurso del ensayo.

Al igual que con los resultados de la sonda Corrator™ (no mostrados), los resultados de la muestra para ensayo con el molibdato (resultado no mostrado) y los inhibidores de fosfato/polifosfato (TSP/TKPP) proporcionaron la menor protección contra la corrosión del acero dulce en las condiciones del ensayo y las dosificaciones de inhibidor usados (véase la Figura 2). El inhibidor de fosfato/cinc presentó un buen control. El mejor control de la corrosión de acero dulce se observó con concentraciones moderadamente altas (15 ppm) de inhibidores de la corrosión de ácido hidroxifosfónico (HPA) y ácido fosfonocarboxílico (PCA). Incluso cuando se sometió a ensayo en una dosis sustancialmente superior (30 ppm), el ácido poliaspártico (AAP) presentó un nivel inferior de control de la corrosión de acero dulce en las condiciones de ensayo.

Tabla 1: Agua A sintética de alta dureza.

Artículo	Concentración	Unidad (ppm)
Ca	543	CaCO ₃
Mg	140	CaCO ₃
HCO ₃	328	CaCO ₃
Cl	114	Cl
SO ₄	505	SO ₄
HEDP	3	Sustancia activa
Copolímero	8	Sustancia activa
Tolitriazol	3	Sustancia activa

Ejemplo 2

Un ensayo de la corrosión de cinco días se realizó en el circuito de circulación del ensayo de la corrosión en las condiciones descritas anteriormente. El agua sintética de alta dureza empleada en el ensayo se muestra en la Tabla 2. Se controlaron las incrustaciones durante cada ciclo mediante la adición de ácido polimaleico y un copolímero dispersante de fosfato/hierro (copolímero de AA/AMPS). Se añadió tolitriazol al sistema para minimizar la corrosión de la muestra para ensayo de cobre instalada en el circuito para proporcionar una fuente potencial de cobre libre. Al igual que con los otros ciclos de ensayos en el circuito de circulación del ensayo de la corrosión, los diversos tratamientos que se estuvieron sometiendo a ensayo solo se añadieron al agua sintética del sistema al principio del ciclo de ensayo. No se realizaron esfuerzos para medir o mantener el nivel del tratamiento de inhibidor durante el transcurso del ensayo.

Tabla 2: Agua B sintética de alta dureza.

Artículo	Concentración	Unidad (ppm)
Ca	543	CaCO ₃
Mg	140	CaCO ₃
HCO ₃	328	CaCO ₃
Cl	114	Cl
SO ₄	505	SO ₄
Ácido polimaleico	8,5	Sustancia activa
Copolímero	8	Sustancia activa
Tolitriazol	3	Sustancia

Artículo	Concentración	Unidad (ppm)
		activa

Los ciclos de ensayo se realizaron usando ácido poliaspártico (AAP), una mezcla de ácido fosfónico-carboxílico (PCM) comercial, ácido hidroxifosfónico (HPA), poliamino-fosfonato (PAP) y fosfónico-carboxilato potenciado (EPOC). La Figura 3 ilustra los resultados observados con las muestras para ensayo de acero dulce para algunos de estos inhibidores en estas condiciones de ensayo.

Había muy poca cantidad de fosfato en el sistema en el inicio de cada ciclo y cada ortofosfato en el final de un ciclo de ensayo se debió a la inversión de fosfonato orgánico a ortofosfato. El nivel de azol en el principio de cada ciclo fue de 3 ppm. La reducción de azol se debe a su susceptibilidad a la oxidación en niveles de ORP sostenidos superiores. El AAP, que se usó, se indicó que contenía una cantidad pequeña de fosfato resultante del proceso de fabricación. La inversión de un inhibidor de fosfato orgánico a ortofosfato representa un cambio de un programa orgánico a un programa inorgánico, lo que podría afectar al estado verde global del programa o su rendimiento. Se indica que el ortofosfato no es tan bueno en la inhibición de la corrosión del acero dulce como el fosfato orgánico, especialmente en niveles bajos. El rendimiento de un programa de ortofosfato también puede reducirse debido al potencial de formación de incrustaciones aumentado de fosfato de calcio.

Aunque el sistema que contiene EPOC muestra el menor deterioro de azol, la inversión de fosfato orgánico a ortofosfato fue bastante alta. Por el contrario, la PCM muestra una inversión a ortofosfato mínima, pero coincide con una alta pérdida de azol en el sistema. El HPA/MEA y el PAP coincidieron con menos deterioro de azol que la PCM, pero esto puede deberse a la relación superior de cloro total respecto a cloro libre proporcionada por la funcionalidad de amina de estas combinaciones de inhibidor. Aunque se añadió MEA al HPA en un intento de minimizar la inversión a ortofosfato, la inversión durante el período de ensayo de cinco días en niveles de oxidación continuamente elevados fue sustancial.

Tabla 3: Residuos de ortofosfato y azol después del ensayo de 5 días.

Inhibidor	Ortofosfato (ppm de PO ₄)	Azol (ppm de TTA)
AAP	0,50	0,00
HPA/MEA	9,30	0,90
PAP	5,00	0,70
PCM	0,25	0,40
EPOC	4,72	1,70

Debido al tiempo de exposición reducido de cinco días de cada prueba, el análisis de las muestras para ensayo se limitó a las observaciones cualitativas. Los resultados, mostrados en la Figura 3, proporcionan una comparación visual entre los inhibidores de la corrosión (únicamente se muestran los resultados con AAP, PCM y EPO). En las condiciones de ensayo indicadas en el procedimiento experimental, el rendimiento del inhibidor de acero al carbono puede clasificarse tal como sigue:

$$\text{EPOC} \approx \text{PCM} > \text{PAP} \approx \text{HPA/MEA} \gg \text{AAP}$$

Tanto el AAP como las muestras para ensayo se han revestido con cobre y la Tabla 3 indica que el ensayo de AAP no tenía ningún azol residual después de cinco días. Esto proporciona una gran indicación de que las 3 ppm de azol en estos sistemas se han degradado mediante las adiciones de ácido hipocloroso. Una vez que se agota el azol, no queda inhibidor para proporcionar una protección sustancial de la muestra para ensayo de la corrosión de cobre. El cobre liberó revestimientos sobre la superficie de la muestra para ensayo de acero dulce. Los otros inhibidores en el ensayo no mostraron este efecto de revestimiento de cobre. En su conjunto, los resultados indicaron que, cuando se usa en niveles comparables a los inhibidores de la corrosión de organofosfonato comerciales (15 ppm), el ácido poliaspártico (AAP) es un inhibidor de la corrosión sustancialmente inferior.

Ejemplo 3

Se realizó un ensayo de la corrosión de cinco días en el circuito de circulación del ensayo de la corrosión en las condiciones descritas anteriormente para comparar la eficacia de un tratamiento de combinación de ácido poliaspártico/estaño frente a niveles superiores de cada uno de los componentes individuales usados solos. Se usó

cloruro estañoso como fuente de estaño. El ácido poliaspártico (AAP) se aplicó en 30 ppm cuando se usó solo. Los niveles de cloruro estañoso de 2, 3 y 6 ppm (expresadas como ppm de estaño) se sometieron a ensayo. El tratamiento de combinación de ácido poliaspártico/estaño se sometió a ensayo en un nivel de 15 ppm de AAP/1 ppm de estaño. Al igual que con los otros ciclos de ensayos en el circuito de circulación del ensayo de la corrosión, los diversos tratamientos que se estuvieron sometiendo a ensayo solo se añadieron al agua sintética del sistema al principio del ciclo de ensayo. No se realizaron esfuerzos para medir o mantener el nivel del tratamiento de inhibidor durante el transcurso del ensayo. Durante el transcurso de los ciclos de ensayo, el pH del agua cambió, aumentando de un nivel inicial de 7,5 a aproximadamente 8,5.

El agua sintética de alta dureza empleada en el ensayo se muestra en la Tabla 2. Se controlaron las incrustaciones durante cada ciclo mediante la adición de ácido polimaleico y un copolímero dispersante de fosfato/hierro (copolímero de AA/AMPS). Se añadió tolitriazol al sistema para minimizar la corrosión de la muestra para ensayo de cobre instalada en el circuito para proporcionar una fuente potencial de cobre libre.

Las Figuras 4-6 muestran los resultados de la corrosión de la sonda Corrator™ de acero dulce a partir del ensayo. Los resultados indican que la combinación de Sn/AAP presenta una eficacia sinérgica como inhibidor de la corrosión en comparación con el tratamiento de nivel de Sn alto y la aplicación de alto contenido en ácido poliaspártico (30 ppm de AAP). Estos resultados se confirman tanto por las velocidades de corrosión de la sonda Corrator™ de acero dulce (Figuras 4 y 5) como por los resultados del potencial de picadura del acero dulce que se muestran en la Figura 6.

La Figura 4 muestra las velocidades de corrosión medidas a partir de cuatro de los ensayos. En primer lugar, la muestra para ensayo de control, sin estaño ni polímero presentes, dio como resultado velocidades de corrosión muy altas (0,12-0,25 mmpy, milímetros por año, o mm y⁻¹ (5-10 mpy, del inglés "mils per year")) a lo largo del ensayo. El polímero de ácido poliaspártico se sometió por sí solo en 30 ppm (como sustancias activas de polímero), después de una velocidad de corrosión ultrarrápida alta inicial de 0,08-0,12 mmpy (3-5 mpy), esta descendió a por debajo de 0,05 mmpy (2 mpy) durante las primeras 16 horas, pero después aumentó y superó 0,12-0,18 mmpy (5-7 mpy) durante los tres últimos días. Cuando el estaño se sometió a ensayo por sí solo en 2 ppm como Sn, la corrosión ultrarrápida inicial descendió a aproximadamente 0,05 mmpy (2 mpy), pero después aumentó constantemente y alcanzó aproximadamente 0,18 mmpy (7 mpy) al final del ensayo. El ensayo, que se realizó usando la combinación de 15 ppm de AAP y 1 ppm de estaño, demostró unos resultados superiores. La velocidad de corrosión descendió muy rápidamente, de tal manera que la corrosión ultrarrápida inicial fue apenas detectable. Durante 12 horas, la corrosión fue aún menor que 0,025 mmpy (1 mpy), se mantuvo en un nivel muy bajo durante más de tres días, después aumentó lentamente, pero la velocidad de corrosión apenas alcanzó 0,08 mmpy (3 mpy) al final del ensayo. Debido a que se observan resultados tan superiores, aunque ambos componentes estén presentes en concentraciones mucho más bajas, el efecto sinérgico de la combinación queda demostrado claramente.

Ejemplo 4

Se realizó un ensayo de la corrosión de cinco días en el circuito de circulación del ensayo de la corrosión en las condiciones descritas anteriormente para comparar la eficacia de un tratamiento de combinación de ácido poliaspártico/estaño (15 ppm de AAP/1 ppm de estaño) frente a un producto de fosfato estabilizado (TSP/TKPP) convencional. La composición de los dos tratamientos (expresada como las concentraciones finales diluidas en el agua del sistema) se muestra a continuación. Se usó cloruro estañoso como fuente de estaño. Al igual que con los otros ciclos de ensayos en el circuito de circulación del ensayo de la corrosión, los diversos tratamientos que se estuvieron sometiendo a ensayo solo se añadieron al agua sintética del sistema al principio del ciclo de ensayo. No se realizaron esfuerzos para medir o mantener el nivel del tratamiento de inhibidor durante el transcurso del ensayo. Se empleó un agua sintética de alta dureza que tenía la misma composición que el agua de ensayo mostrada en la Tabla 2.

Tratamiento de polifosfato estabilizado

Polímero de ácido polimaleico	= 17,7 ppm de producto = 8,5 ppm de PMA
Copolímero de AA/AMPS	= 17,7 ppm de producto = 8 ppm de AA/AMPS
TT-50	= 7 ppm de producto = 3 ppm de TT
TSP	= 17,6 ppm de producto = 4,4 ppm de P04
TKPP	= 10 ppm de producto = 5,6 ppm de P04

Tratamiento de combinación de Sn/AAP

Polímero de ácido polimaleico	= 17,7 ppm de producto = 8,5 ppm de PMA
Copolímero de AA/AMPS	= 17,7 ppm de producto = 8 ppm de AA/AMPS
TT-50	= 7 ppm de producto = 3 ppm de TT
Polímero de ácido aspártico	= 37,5 ppm de producto = 15 ppm de AAP
SnCl ₂	= 1,6 ppm de producto = 1 ppm de Sn

La Figura 7 muestra las velocidades de corrosión del acero dulce medidas con una sonda Corrotor™ para el tratamiento de combinación de Sn/AAP frente al producto de fosfato estabilizado (TSP/TKPP) convencional en el agua de alta dureza. La Figura 8 muestra el potencial de picadura del acero dulce medido con una sonda Corrotor™ para los mismos ciclos de ensayo. Las velocidades de corrosión del acero dulce en la Figura 7 demuestran que ambos tratamientos proporcionan inicialmente un control muy bueno y unas velocidades de corrosión bajas. El tratamiento de estaño y Sn/AAP mantiene una velocidad de corrosión de aproximadamente 0,025 mmpy (1 mpy) o menos durante los primeros tres días del ensayo, más tiempo que el tratamiento de fosfato estabilizado convencional. Los potenciales de picadura del acero dulce mostrados en la Figura 8 demuestran que el potencial de picadura para el tratamiento de Sn/AAP permanece bajo a lo largo del ensayo de 5 días. En contraste, el tratamiento de fosfato estabilizado presentó mucha más variabilidad y picos a potenciales de picadura superiores. En su conjunto, estos resultados demuestran que el tratamiento de Sn/AAP proporciona un control, al menos comparable y en algunos casos superior, en contraste con el tratamiento de fosfato estabilizado convencional.

Ejemplo 5

Se realizó un ensayo adicional en un sistema de aguas de enfriamiento industrial que tenía una calidad de agua de baja dureza. La composición de la calidad de agua del sistema se muestra en la Tabla 4 a continuación. El agua del sistema incluía aproximadamente 2 a 3 ppm de fosfato (P04), supuestamente introducido por el agua de reposición añadida al sistema. Este ensayo demostró la eficacia de un tratamiento de combinación de ácido poliaspártico/estaño (en aproximadamente 20 ppm de AAP/1 ppm de estaño) durante la duración de un mes. Durante el ensayo de un mes de duración, los niveles de fosfato (P04) en las aguas del sistema se mantuvieron casi iguales. El tratamiento de ácido poliaspártico/estaño incluía los niveles indicados de estos componentes, así como un inhibidor de las incrustaciones de ácido polimaleico, un copolímero de AA/AMPS (un dispersante de fosfato/hierro), tolitriazol y ácido cítrico. Durante el transcurso del ensayo de un mes de duración, el nivel de tratamiento en el sistema se mantuvo a través de la adición periódica de inhibidores de la corrosión adicionales.

Tabla 4: Agua de sistema de alta dureza.

Artículo	Concentración	Unidad (ppm)
Ca	8,7	CaCO3
Mg	17,3	CaCO3
Alcalinidad total	1.300	CaCO3
Cl	207	Cl
SO4	81	SO4
Br	22	Br
Sílice	50	SiO2
Na	453	Na
o-PO4	1,8-2,9	PO4

Las Figuras 9 y 10 muestran las velocidades de corrosión del acero dulce y del cobre, respectivamente, medidas con una sonda Corrotor™ para el tratamiento de combinación de Sn/AAP en el agua de baja dureza. Las velocidades de corrosión del acero dulce en la Figura 9 demuestran que el tratamiento proporciona velocidades de corrosión bajas y un control de la corrosión excelente a lo largo de la duración del ensayo de un mes de duración. Tal como se muestra en la Figura 10, el tratamiento también proporciona una velocidad baja de corrosión del cobre. La Figura 11 muestra que las muestras para ensayo de corrosión del acero dulce (izquierda) y del cobre (derecha) tienen pruebas visuales de la corrosión después del ensayo de un mes de duración. Esto está corroborado por las velocidades de corrosión determinadas por el método de pérdida de peso para estas muestras para ensayo (véase la Tabla 5, a continuación). En su conjunto, estos resultados demuestran que el tratamiento de Sn/AAP proporciona un control de la corrosión excelente en un agua de sistema de alta dureza, comparable al observado en los ejemplos anteriores.

Tabla 5: Velocidades de corrosión de muestras para ensayo.

Dosificación de tratamiento (ppm de sustancia activa)	Metal de muestra para ensayo	Velocidad de corrosión (mpy)
Sn/AAP (0,9/19,7)	Acero dulce	1,014
Sn/AAP (0,9/19,7)	Cobre	0,054

Realizaciones ilustrativas

A continuación, se hace referencia a un número de realizaciones generales de la materia objeto descrita en el presente documento. Las siguientes realizaciones describen realizaciones ilustrativas que pueden incluir diversos rasgos, características y ventajas de la materia objeto descrita en el presente documento. No obstante, la presente invención se define en las reivindicaciones.

Una realización proporciona una composición inhibidora de la corrosión que incluye cantidades eficaces de (a) el compuesto de ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido; y (b) un compuesto de estaño soluble, tal como se define en las reivindicaciones. La composición inhibidora de la corrosión puede incluir típicamente cantidades eficaces de (1) un compuesto de ácido poliaspártico; y (2) sal/es de estaño y, opcionalmente, (3) un agente quelante de ácido policarboxílico, tal como se define en las reivindicaciones. La composición inhibidora de la corrosión también puede incluir al menos un componente adicional seleccionado entre el grupo que consiste en polímeros (met)acrílicos, copolímeros acrílicos/sulfónicos, ácido polimaleico y copolímeros acrílicos/maleicos. La composición incluye del 0,1 al 10 % en peso del compuesto de estaño y del 1 al 40 % en peso del compuesto de ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido. Bastante comúnmente, la composición inhibidora de la corrosión puede incluir del 0,2 al 5 % en peso y, a menudo, del 0,5 al 3 % en peso del compuesto de estaño y del 5 al 25 % en peso y, a menudo, del 10 al 20 % en peso del compuesto de ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido. En cuanto a algunas aplicaciones, puede resultar ventajoso el uso de un tratamiento de inhibidor de la corrosión que esté sustancialmente libre de compuestos de organofosfonato y materiales de fosfato y polifosfato. A menudo, las presentes composiciones inhibidoras de la corrosión deseablemente están sustancialmente libres de metales fuertemente regulados, tales como cromato, cinc y molibdato.

En una realización, la presente solicitud proporciona un método para la inhibición de la corrosión de uno o más metales en contacto con un sistema acuoso, en el que el método comprende mantener cantidades eficaces de (a) el ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido y (b) un compuesto de estaño soluble en el sistema acuoso, tal como se define en las reivindicaciones. Tales sistemas acuosos tienen a menudo un pH en el intervalo de aproximadamente 7 a 10. Los componentes inhibidores de la corrosión empleados en el presente método pueden añadirse simultáneamente o por separado al agua del sistema acuoso, es decir, proporcionarse ya sea en un producto de tratamiento individual o como productos separados. El método incluye típicamente añadir una composición de inhibidor de la corrosión al sistema acuoso, en el que la composición incluye un compuesto de ácido poliaspártico y una sal de estaño soluble en agua, por ejemplo, una sal estañosa soluble en agua, tal como se define en las reivindicaciones. La composición de inhibidor de la corrosión puede incluir, opcionalmente, un agente quelante de ácido policarboxílico y/o un copolímero acrílico/sulfónico. En el método, los niveles del estaño y del ácido poliaspártico de polímero basado en aminoácido en el sistema acuoso se mantienen entre 0,1 y 10 ppm (expresado como estaño, por ejemplo, el equivalente de -0,16-16 ppm de cloruro estañoso) y de 1 a 50 ppm, respectivamente. Bastante comúnmente, el método puede incluir mantener de 5 a 25 ppm de ácido poliaspártico y de 0,2 a 5 ppm de estaño, por ejemplo, introducidos en la forma de cloruro estañoso, en el sistema acuoso en contacto con el/los metal/es.

En una realización, se proporciona un método para la inhibición de la corrosión de uno o más metales en contacto con un sistema acuoso en el que el método incluye añadir cantidades eficaces inhibidoras de la corrosión de (1) un polímero basado en aminoácido y (2) un compuesto de estaño soluble en agua al sistema acuoso, tal como se define en las reivindicaciones. Comúnmente, el sistema acuoso tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 7 a 10 y puede tener una dureza en el intervalo de aproximadamente 10 a 1.200 (expresado como ppm de CaCO_3). Por ejemplo, el método puede incluir añadir la sal de estaño y el compuesto de ácido poliaspártico al sistema acuoso en una relación en peso de aproximadamente 1:5 a 1:50. Muy a menudo, el método da como resultado la producción de concentraciones de 0,2 a 5 ppm (expresado como ppm de estaño) de una sal de estaño y de 1 a 50 ppm del polímero basado en aminoácido, tal como un compuesto de ácido poliaspártico, en el sistema acuoso. Los metales en contacto con el sistema acuoso pueden incluir un metal férreo, cobre y/o una aleación de cobre, aluminio y/o una aleación de aluminio. Los metales en contacto con el sistema acuoso también pueden ser plomo o soldadura. Típicamente, el sistema acuoso está en contacto con un metal férreo y, opcionalmente, cobre y/o una aleación de cobre. El sistema acuoso puede ser un sistema de enfriamiento de recirculación abierta, un sistema de enfriamiento de circuito cerrado, un sistema de calentamiento de circuito cerrado, un sistema de caldera, un sistema de aspersión de agua y/o un sistema de distribución de agua de lavado, agua potable, agua de riego o agua para la prevención de incendios. En realizaciones particulares, el compuesto de estaño puede incluir una sal estañosa, tal como cloruro estañoso. La concentración de la sal estañosa en el agua que va a someterse a tratamiento está en una concentración diluida final para proporcionar de 0,1 a 10 ppm y, a menudo, de 0,2 a 5 ppm y, adecuadamente, de 0,5 a 3 ppm de estaño en el sistema acuoso (expresado como estaño, por ejemplo, 0,6 ppm de "estaño" es el equivalente de aproximadamente 1,0 ppm de cloruro estañoso).

Una realización proporciona una composición inhibidora de la corrosión que incluye cantidades eficaces de (a) un compuesto de ácido poliaspártico; y (b) sales de estaño, tal como se define en las reivindicaciones. Las sales de estaño incluyen típicamente una sal estañosa, tal como se define en las reivindicaciones, por ejemplo, una sal estañosa soluble en agua, tal como cloruro estañoso. En algunas realizaciones, la sal de estaño puede incluir una

- sal estánica. La composición incluye del 0,1 al 10 % en peso de sal de estaño y del 1 al 40 % en peso del compuesto de ácido poliaspártico. Bastante comúnmente, la composición inhibidora de la corrosión puede incluir del 0,2 al 5 % en peso y, a menudo, del 0,5 al 3 % en peso de estaño y del 5 al 25 % en peso y, a menudo, del 10 al 20 % en peso del compuesto de ácido poliaspártico. La composición de inhibidor de la corrosión puede incluir, opcionalmente, un agente quelante de ácido policarboxílico, tal como ácido cítrico y/o ácido polimaleico y/o un copolímero acrílico/sulfónico, tal como un copolímero de AA/AMPS. La relación en peso de la/s sal/es de estaño respecto al compuesto de ácido poliaspártico en la composición de inhibidor de la corrosión es, de manera adecuada, aproximadamente de 1:5 a 1:50 y, a menudo, aproximadamente de 1:10 a 1:25.
- 5
- Otra realización proporciona una composición inhibidora de la corrosión que comprende: (1) un compuesto de ácido poliaspártico; y (2) un compuesto de estaño soluble en agua, tal como se define en las reivindicaciones. La composición puede comprender adicionalmente un agente quelante de ácido policarboxílico y/o un copolímero con funcionalidad de carboxilato/sulfonato. Por ejemplo, la composición inhibidora de la corrosión puede incluir ácido poliaspártico; una sal de estaño, tal como cloruro estañoso; un agente quelante de ácido policarboxílico, tal como ácido cítrico y/o ácido polimaleico; y un copolímero con funcionalidad de carboxilato/sulfonato, tal como un copolímero de ácido acrílico/AMPS, tal como se define en las reivindicaciones. Tales composiciones pueden incluir del 0,3 al 2 % en peso de estaño (por ejemplo, del 0,5 al 3 % en peso de una sal de estaño), del 10 al 25 % en peso de ácido poliaspártico, del 2 al 20 % en peso de ácido cítrico y/o ácido polimaleico y del 5 al 20 % en peso de copolímero de AA/AMPS. En muchos casos, la relación en peso de la/s sal/es de estaño respecto al ácido poliaspártico es, de manera adecuada, aproximadamente de 1:5 a 1:50 y, a menudo, aproximadamente de 1:10 a 1:25.
- 10
- 15
- 20
- Resultará fácilmente evidente para un experto en la materia que se pueden realizar diversas sustituciones y modificaciones en los métodos y las modificaciones desvelados en el presente documento. Por tanto, debe entenderse que, aunque la presente invención se ha ilustrado mediante realizaciones específicas y rasgos opcionales, aquellos expertos en la materia pueden recurrir a la modificación y/o variación de los conceptos desvelados en el presente documento.
- 25
- Además, cuando los rasgos o aspectos de la invención se describen en términos de grupos de Markush u otros agrupamientos de alternativas, aquellos expertos en la materia reconocerán que la invención también se describe de este modo en términos de cualquier elemento individual o subgrupo de elementos del grupo de Markush u otro grupo.
- 30
- Además, a menos que se indique lo contrario, cuando se proporcionan diversos valores numéricos para las realizaciones, se describen realizaciones adicionales tomando cualquiera de los 2 valores diferentes como los extremos de un intervalo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la inhibición de la corrosión de uno o más metales en contacto con un sistema acuoso, comprendiendo el método mantener de 1 a 50 ppm de un compuesto de ácido poliaspártico y de 0,1 a 10 ppm expresado como estaño de una sal de estaño soluble en agua en el sistema acuoso en contacto con el uno o más metales; en el que la sal de estaño soluble en agua tiene una solubilidad en agua de al menos el 0,1 % en peso, tal como se mide a 25 °C, y es una sal estañosa y/o estánica.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de ácido poliaspártico comprende ácido poliaspártico; y la sal de estaño soluble en agua comprende cloruro estañoso.
- 10 3. El método de la reivindicación 2, en el que el método comprende mantener la concentración de 0,2 a 5 ppm expresado como ppm de estaño del cloruro estañoso y de 5 a 25 ppm del ácido poliaspártico en el sistema acuoso.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el uno o más metales comprenden un metal férreo.
- 15 5. Una composición inhibidora de la corrosión que comprende: del 1 al 40 % en peso de un compuesto de ácido poliaspártico; y del 0,1 al 10 % en peso de una sal de estaño soluble en agua, que es una sal estañosa y/o estánica; en la que la sal de estaño soluble en agua tiene una solubilidad de al menos el 0,1 % en peso, tal como se mide a 25 °C.
6. La composición de la reivindicación 5, en la que la composición contiene menos del 0,1 % en peso de cada uno de materiales de cinc, molibdato, cromato, fosfato, polifosfato y compuestos de organofosfonato.
- 20 7. La composición de la reivindicación 5, en la que el compuesto de ácido poliaspártico comprende ácido poliaspártico y/o una sal del mismo; y el ácido poliaspártico tiene un peso molecular promedio de 1.000 a 10.000, tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel.
8. La composición de la reivindicación 5, en la que la sal de estaño soluble en agua comprende haluro estañoso, fosfato estañoso, carboxilato estañoso y/o sulfato estañoso.
9. La composición de la reivindicación 5, que comprende adicionalmente un inhibidor de la corrosión de azol.
- 25 10. La composición de la reivindicación 7, en la que la sal de estaño soluble en agua comprende una sal estañosa soluble en agua; y la composición comprende adicionalmente ácido cítrico y/o ácido polimaleico; y un copolímero acrílico/sulfónico.
11. La composición de la reivindicación 10, en la que la sal estañosa soluble en agua comprende cloruro estañoso; y el copolímero acrílico/sulfónico comprende un copolímero de ácido acrílico/ácido acrilamidosulfónico.
- 30 12. La composición de la reivindicación 5, en la que la sal de estaño soluble en agua comprende una sal estañosa soluble en agua; y la composición comprende del 0,2 al 5 % en peso de la sal estañosa soluble en agua y del 5 al 25 % en peso del compuesto de ácido poliaspártico.
13. La composición de la reivindicación 5, que comprende del 5 al 25 % en peso de ácido poliaspártico y/o una sal del mismo; del 0,5 al 3 % en peso de cloruro estañoso; del 2 al 20 % en peso de ácido cítrico y/o ácido polimaleico; y del 5 al 20 % en peso de un copolímero de ácido acrílico/ácido acrilamidosulfónico.
- 35 14. El método para la inhibición de la corrosión de la reivindicación 1, que comprende añadir la composición inhibidora de la corrosión de la reivindicación 5 al sistema acuoso.
15. El método de la reivindicación 14, en el que la adición de la composición inhibidora de la corrosión da como resultado la adición de 0,2 a 5 ppm expresado como estaño de una sal estañosa soluble en agua y de 1 a 50 ppm de ácido poliaspártico y/o una sal del mismo al sistema acuoso.

40

CIRCUITO DE CIRCULACIÓN DEL ENSAYO DE LA CORROSIÓN

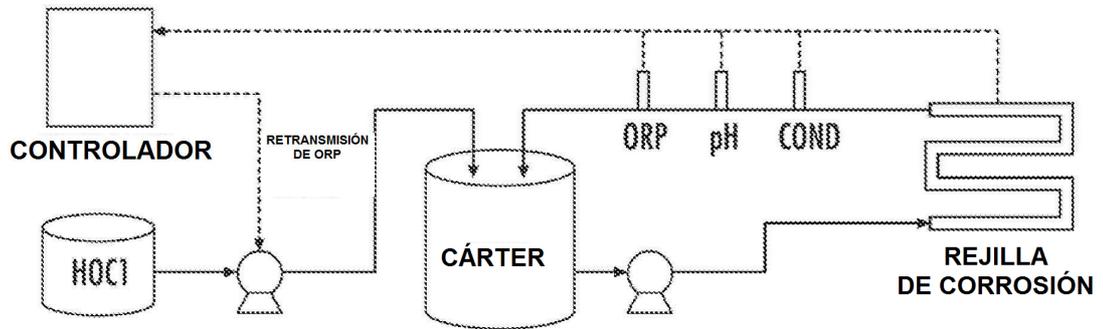


FIG. 1

**RESULTADOS DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYO
DE LA CORROSIÓN DEL AGUA A DURA**

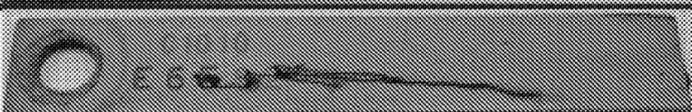
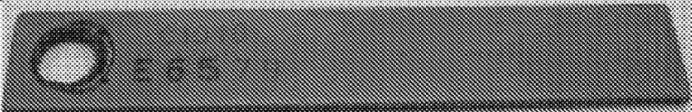
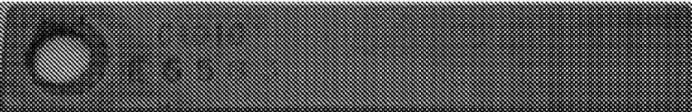
TRATAMIENTO	DOSIFICACIÓN (ppm)	MUESTRA PARA ENSAYO DE ACERO AL CARBONO
CONTROL	-	
PO ₄ /TKPP	3,0/1,0	
PO ₄ /Zn	5,0/1,0	
AAP	30,0	
HPA	15,0	
PCA	15,0	

FIG. 2

RESULTADOS DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYO DE LA CORROSIÓN DEL AGUA B DURA

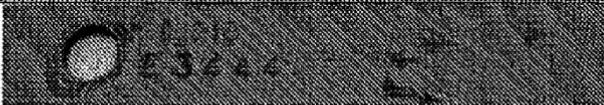
TRATAMIENTO	DOSIFICACIÓN (ppm de SUSTANCIA ACTIVA)	MUESTRA PARA ENSAYO DE ACERO AL CARBONO
CONTROL	-	
AAP	15	
PCM	15	
EPOC	15	

FIG. 3

Sinergia de combinación de SnCl₂ y AAP

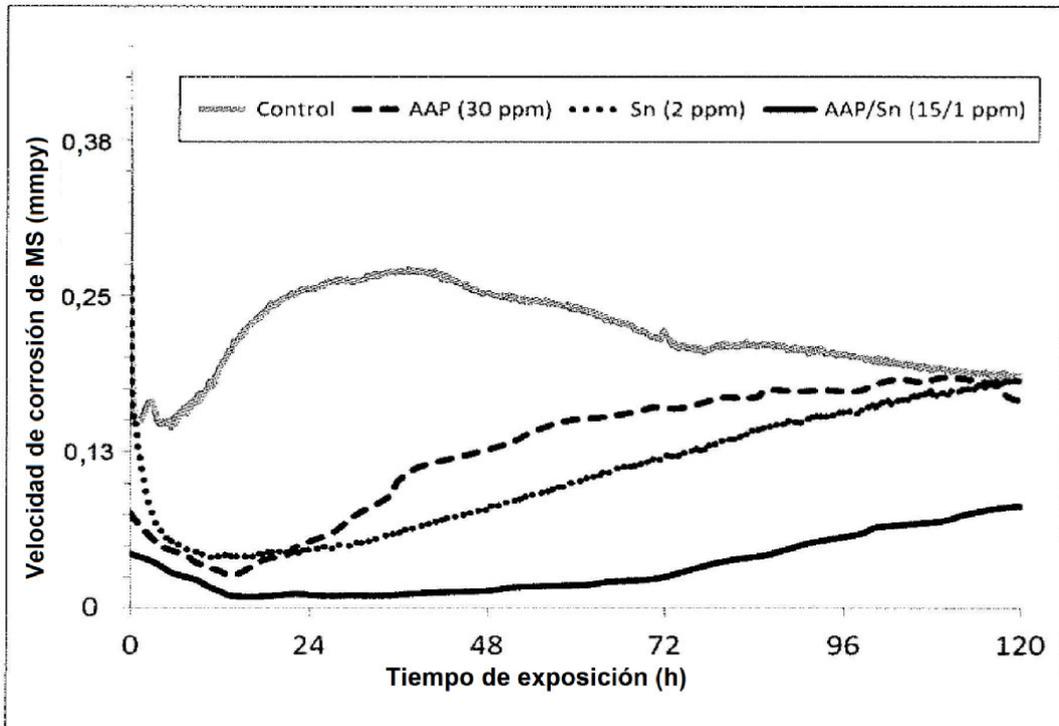


FIG. 4

Corrosión de acero dulce - Sn/AAP frente a nivel de Sn alto

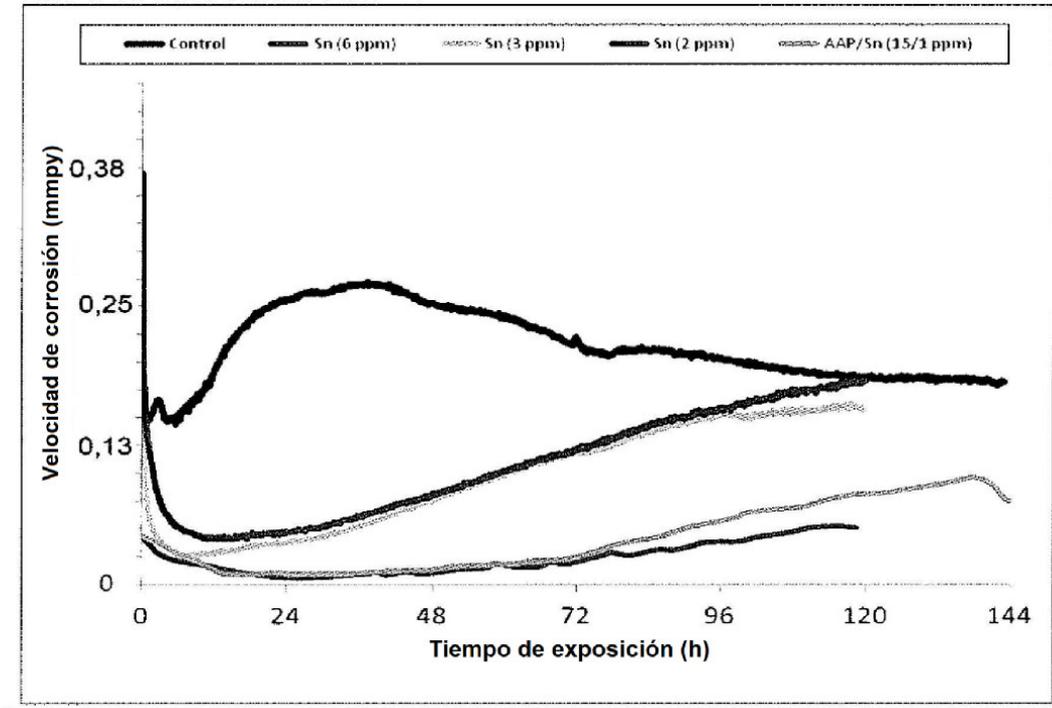


FIG. 5

Potencial de picadura del acero dulce - Sn/APP frente a nivel de Sn alto

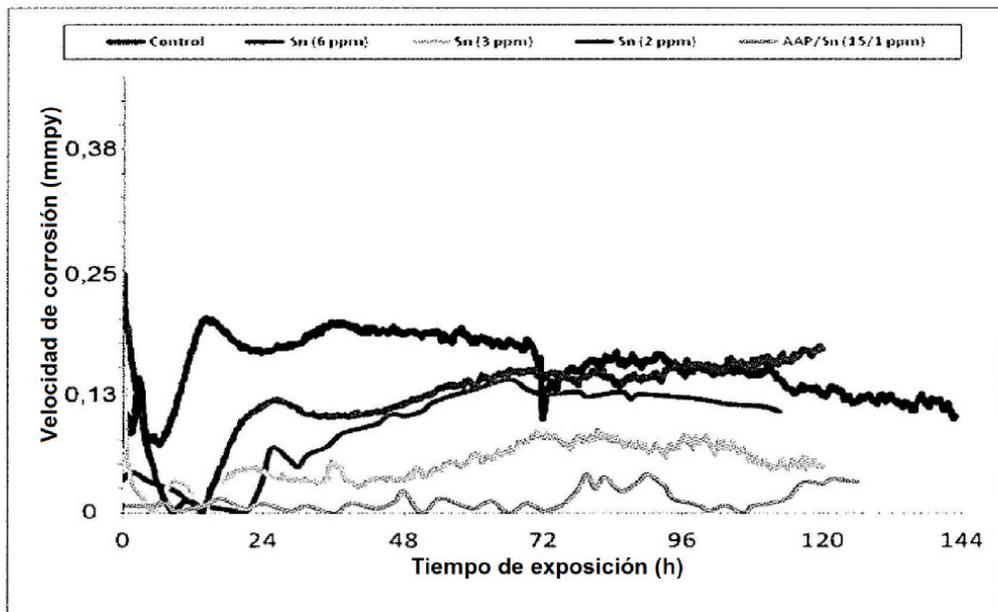


FIG. 6

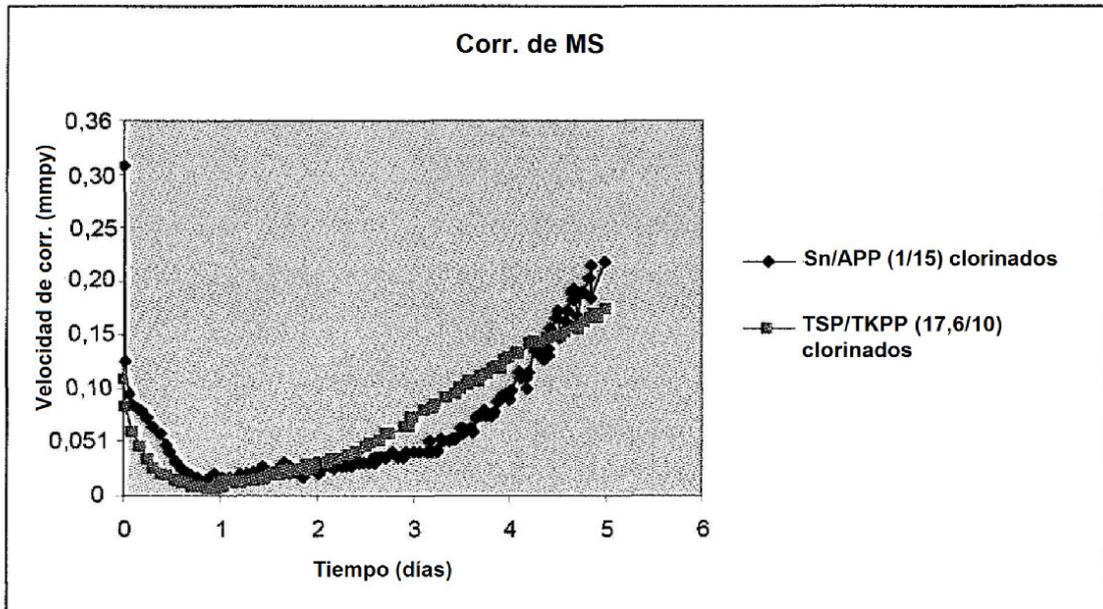


FIG. 7

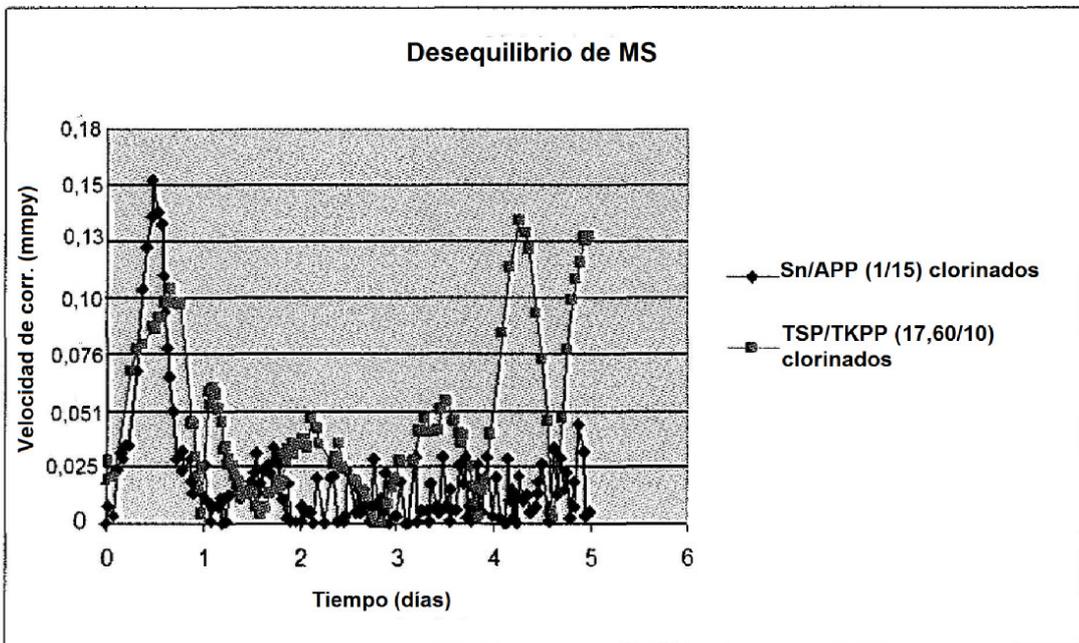


FIG. 8

Corr. de MS del 19-9-13 al 15-10-13

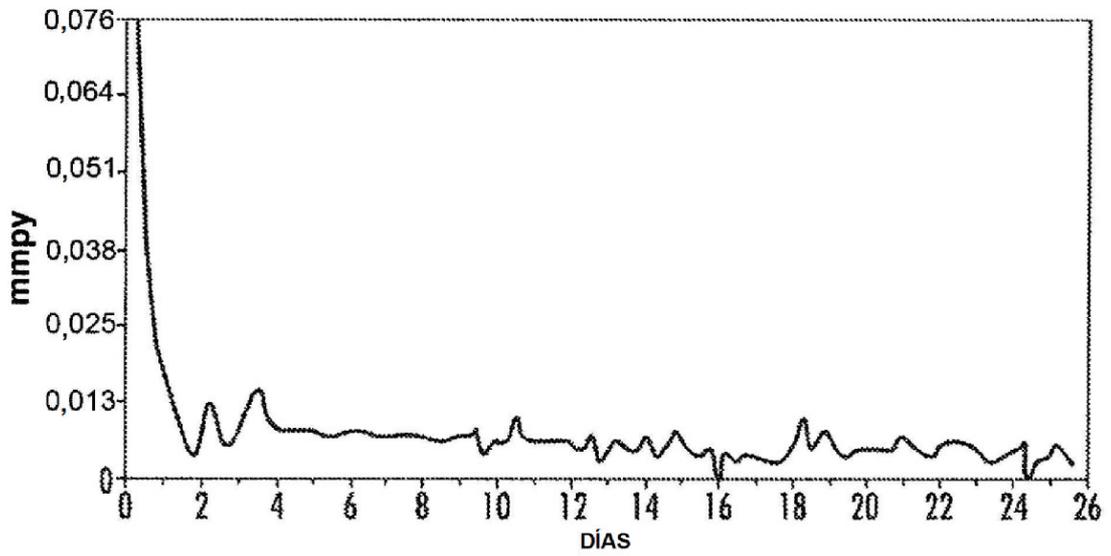


FIG. 9

Corr. de Cu del 19-9-13 al 15-10-13

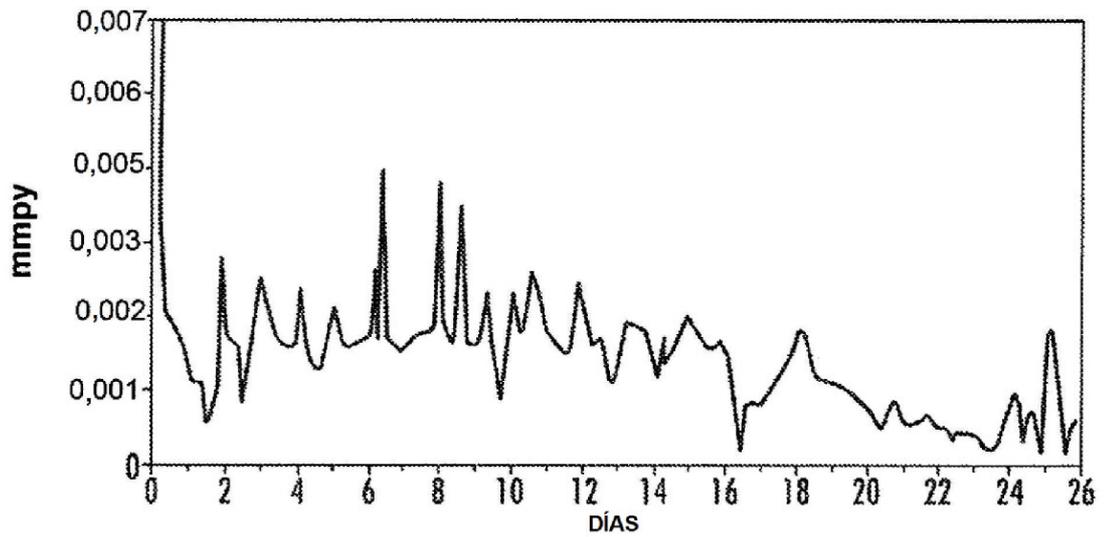
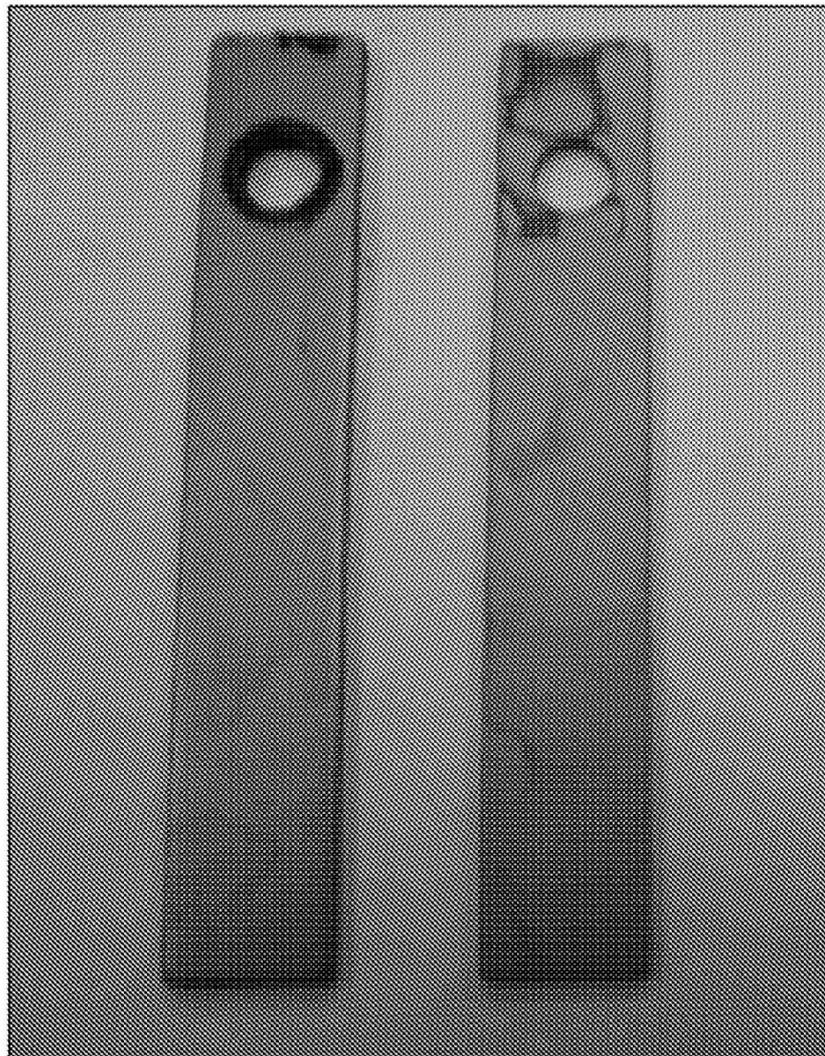


FIG. 10



MS

Cu

FIG. 11