

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 166**

51 Int. Cl.:

C23F 11/10 (2006.01)
C23F 11/12 (2006.01)
C23F 11/173 (2006.01)
C02F 5/10 (2006.01)
C02F 5/12 (2006.01)
C23F 11/08 (2006.01)
C23F 14/02 (2006.01)
C02F 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2009 PCT/US2009/059803**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2010 WO10051141**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2009 E 09741084 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2347035**

54 Título: **Procedimientos de inhibición de corrosión en medios acuosos**

30 Prioridad:

31.10.2008 US 263015

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2020

73 Titular/es:

BL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
5951 Clearwater Drive
Minnetonka, MN 55341 , US

72 Inventor/es:

PIERCE, CLAUDIA, C.;
DECK, PHILIP, D.;
CROVETTO, ROSA;
GEORGE, BEENA;
KALAKODIMI, RAJENDRA, PRASAD;
SUNDARARAJAN, GURUPRASAD y
WHISENHUNT, DONALD, WAYNE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 742 166 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

Procedimientos de inhibición de corrosión en medios acuosos

Campo de invención

5 La presente invención se refiere al tratamiento de sistemas acuosos para reducir la corrosión en las superficies metálicas en contacto con los mismos.

Antecedentes de la invención

10 Los problemas de corrosión y los efectos concomitantes, tales como las picaduras, han afectado los sistemas de agua durante años. Por ejemplo, las incrustaciones tienden a acumularse en las paredes internas de varios sistemas de agua y, por lo tanto, disminuye significativamente la eficiencia operativa del sistema. De esta manera, las funciones de transferencia de calor del sistema particular están severamente impedidas.

15 La corrosión es una reacción electroquímica derivada de un metal con su entorno. Es la reversión de los metales refinados a su estado natural. Por ejemplo, el mineral de hierro es óxido de hierro. El óxido de hierro se refina en acero. Cuando el acero se corroe, forma óxido de hierro que, si no se atiende, puede provocar el fallo o la destrucción del metal, haciendo que el sistema de agua en particular se bloquee hasta que se puedan realizar las reparaciones necesarias.

20 Típicamente, en los sistemas de agua de enfriamiento, la corrosión junto con las picaduras ha demostrado ser perjudicial para la eficiencia general del sistema. Muchos sistemas de agua de enfriamiento emplean ortofosfato en el tratamiento del sistema para promover la pasivación de las superficies metálicas en contacto con el agua del sistema. Sin embargo, los costos actuales de los inhibidores basados en fósforo se han disparado debido a la mayor demanda de minerales P_2O_5 para fertilizantes agrícolas. Además, las regulaciones ambientales en los Estados Unidos y Europa han aumentado la restricción de la descarga de fosfato en los ríos y arroyos locales.

25 En consecuencia, los programas de tratamiento con fosfato bajo o nulo han visto un uso creciente con un énfasis concurrente en todos o programas de tratamiento predominantemente orgánicos que típicamente requieren dosis de tratamiento relativamente más altas (es decir, >50 ppm) para ser efectivos. Desafortunadamente, estas dosis de tratamiento orgánico de alto nivel aumentan el alimento biológico en el sistema (huella de carbono) y aumentan la necesidad de alimentar al sistema con compuestos biocidas tóxicos.

30 El beneficio de la reducción de la huella de carbono se puede ver desde dos perspectivas diferentes. Primero, la reducción de la huella de carbono se puede ver en términos de ahorros en el consumo de energía que de otro modo serían necesarios para sintetizar el inhibidor orgánico. Aquí, la menor cantidad de material orgánico que se necesita generar da como resultado menos agua, menos emisiones, etc.

En segundo lugar, la reducción en la generación de alimentos para el crecimiento biológico da como resultado una reducción en los niveles de alimentación de biocidas necesarios para controlar la actividad microbiana.

35 El documento US 6 585 933 B1 divulga un procedimiento para inhibir la corrosión de metales en contacto con un sistema acuoso tratando el sistema acuoso con una composición inhibidora de la corrosión que comprende la combinación de poli(epoxisuccínico) y al menos un hidroxilácido, tales como ácido sacárico, ácido tartárico, ácido cetomalónico. El documento US 5 256 332 A divulga un procedimiento para inhibir la corrosión de metales en contacto con un sistema acuoso tratando el sistema acuoso que tiene de 1 a 6 ppm de fosfato o con una composición inhibidora de la corrosión que comprende la combinación de ácido poli(epoxisuccínico) y copolímero de ácido acrílico y éter alil hidroxipropil sulfonato (AA/AHPSE).

Sumario de la invención

40 De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento como se define en la reivindicación 1 en el archivo para inhibir la corrosión de metales en contacto con un sistema acuoso. El hidroxilácido, el ácido poli(epoxisuccínico) y el ortofosfato, con el oPO_4 agregado al sistema o ya presente en el agua, se usan como un tratamiento combinado para inhibir la corrosión. Además, un compuesto adyuvante se puede usar conjuntamente con el tratamiento combinado para inhibir la corrosión. El adyuvante se selecciona de, un segundo compuesto de hidroxilácido y un ácido policarboxílico. En muchos casos, el ortofosfato puede estar presente en las aguas del sistema. El tratamiento se agrega al sistema acuoso, tal como un sistema de agua de enfriamiento.

Descripción detallada

50 El ácido poli(epoxisuccínico) y los hidroxilácidos, cuando se combinan con bajas dosis de fosfato, proporcionan una protección efectiva contra la corrosión del acero con bajo contenido de carbono. Además, se puede usar un componente adyuvante junto con dicha combinación. El adyuvante puede ser un componente tal como ácido polimaleico (PMA) y poliácidos, o se pueden usar ciertos otros hidroxilácidos. Los componentes del tratamiento, en dosis más pequeñas de cada uno en la combinación y en una concentración total más pequeña de todos los

componentes, logran un rendimiento efectivo en la protección del acero con bajo contenido de carbono. Estas combinaciones son especialmente efectivas bajo condiciones de agua ciclada con alcalinidades moderadas a altas en aplicaciones de torres de enfriamiento.

El hidroxiaácido es un compuesto o compuestos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula



en la que a, b y c son números enteros de 0 a 6 con la condición de que (a+b+c>0); R1, R2 y R3 son unidades repetidas en secuencia aleatoria o de bloque y se eligen individualmente de C=O o CY'Z' en la que Y' y Z' se seleccionan individualmente del grupo de H, OH, CHO, COOH, CH₃, CH₂OH, CH(OH)₂, CH₂(COOH), CH(OH)(COOH), CH₂(CHO) y CH(OH)CHO Q' en la fórmula anterior es COOH o CH₂OH.

10 Los ejemplos de ácidos polihidroxicarboxílicos incluyen ácido D-sacárico, ácido mucico, ácido tartárico, ácido cetomalónico, ácido gluconico y ácido glucoheptónico.

15 Los bajos niveles de fosfato, que se producen naturalmente en el sistema de agua o mediante alimentación química al sistema, cuando se combinan con los hidroxiaácidos y el ácido poli(epoxisuccínico), pueden proporcionar una protección adecuada contra la corrosión. Esto es significativo porque se pueden usar niveles más bajos de fosfato ambientalmente aceptables, mientras que el programa de tratamiento general proporciona protección efectiva contra la corrosión.

20 Se puede encontrar que los fosfatos existen naturalmente en el sistema de agua o se pueden agregar a través de aditivos químicos. Muchas fuentes de agua naturales en todo el mundo contienen bajos niveles de fosfato-os (como 0.2 ppm) y bajo la condición de varios ciclos de una torre de agua, el nivel de fosfato-o en la torre puede alcanzar 1 ppm. Aunque este nivel de fosfato por sí solo es insuficiente para proporcionar una protección adecuada contra la corrosión, sin embargo, en combinación con ciertos hidroxiaácidos como se define en la reivindicación 1 en el archivo y ácido poli(epoxisuccínico), este bajo nivel de fosfato puede producir tasas de corrosión aceptables.

25 Típicamente, los fosfatos revierten a ortofosfato en el sistema de agua. El ortofosfato, entonces, como puede emplearse en la invención, puede derivarse de una cualquiera de varias fuentes capaces de generar el ion ortofosfato. Dichas fuentes incluyen ácidos fosfóricos inorgánicos, sales de ácido fosfónico y ésteres orgánicos de ácido fosfórico.

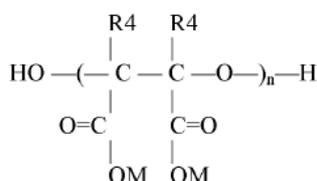
30 Los ejemplos de los ácidos fosfóricos inorgánicos incluyen ácidos fosfóricos condensados y sales solubles en agua de estos. Los ácidos fosfóricos incluyen un ácido ortofosfórico, un ácido fosfórico primario y un ácido fosfórico secundario. Los ácidos fosfóricos condensados inorgánicos incluyen ácidos polifosfóricos tales como ácido pirofosfórico, ácido tripolifosfórico, ácidos metafosfóricos tales como ácido trimetafosfórico y ácido tetrametafosfórico.

35 En cuanto a los otros derivados de ácido fosfónico que se pueden agregar, se pueden mencionar ácidos aminopolifosfónicos tales como ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido metileno difosfónico, ácido hidroxietilideno difosfónico, ácido 2-fosfonobutano 1,2,4, ácido tricarbóxico.

40 Los ejemplos de ésteres de ácido fosfórico orgánico incluyen ésteres de ácido fosfórico de alcoholes alquílicos tales como éster de ácido metilfosfórico, éster de ácido etilfosfórico, ésteres de ácido fosfórico de metilcelosolve y etilcelosolve, y ésteres de ácido fosfórico de compuestos polihidroxiados polioialquilados obtenidos mediante la adición de óxido de etileno a compuestos polihidroxiáticos tales como glicerol, manitol, sorbitol. Otros ésteres fosfóricos orgánicos adecuados son los ésteres de ácido fosfórico de aminoalcoholes tales como mono, di y tri-etanol aminas.

El ácido fosfórico inorgánico, el ácido fosfónico y los ésteres orgánicos de ácido fosfórico pueden ser sales, preferiblemente sales de metales alcalinos, amoniaco, amina, etc. Se puede ver una lista más detallada de fuentes de ortofosfato ejemplares en la Patente de Estados Unidos 4,303,568

45 Se utiliza un poli(ácido epoxi succínico) como componente de tratamiento. Deseablemente, este compuesto tiene la fórmula



en la que M es hidrógeno o un catión en la que la sal resultante es soluble en agua, n es de aproximadamente 2-15, y cada R4 es igual o diferente y se elige independientemente de H, alquilo C₁-C₄ o alquilo sustituido C₁-C₄.

El miembro actualmente preferido de este grupo es el ácido polietoxisuccínico (PESA) que tiene un grado de polimerización de aproximadamente 2-3 (promedio 2-5). El uso de PESA se divulga en las patentes estadounidenses 4,654,159 y 5,256,332. Su química se puede describir como un poliácido. Aunque se agregó principalmente a las químicas del agua de enfriamiento como agente de control de depósitos, se ha reconocido que esta química proporciona algunos beneficios modestos a la corrosión. Sin embargo, en combinación con hidroxiacidos, las propiedades inhibitorias de la corrosión resultantes son mayores de lo que se puede esperar en base a su uso solo.

Un adyuvante que se puede mencionar son los ácidos policarboxílicos como el PMA. Hemos descubierto que los PMA que se polimerizan en un medio acuoso funcionan mucho mejor que los que se han polimerizado en un disolvente orgánico como el tolueno o el xileno. Por ejemplo, los PMA ejemplares pueden polimerizarse en solución acuosa a partir de monómero de ácido maleico en presencia de iones metálicos tales como hierro, vanadio y/o cobre con el uso de peróxido de hidrógeno como catalizador. Un PMS ejemplar es PMA 2A de SNF que tiene un MW de aproximadamente 630. Otros PMA a base de agua incluyen Aquatreat 802 disponible de Akzo Nobel MW ≈640; y PMA a base de agua disponibles de Jiangsu Jianghai. Los PMA a base de agua se definen como aquellos que se han polimerizado en un medio acuoso.

Además, debe hacerse notar que un segundo compuesto de hidroxiacido como se definió anteriormente puede emplearse como adyuvante.

Típicamente, el componente de hidroxiacido y oPO₄ se agregan al sistema de agua en una cantidad de aproximadamente 1-50 ppm de la combinación y el adyuvante o adyuvantes se agregan o están presentes en el sistema en una cantidad de aproximadamente 1-40 ppm. En una realización, se puede usar una combinación de hidroxiacido (1 a aproximadamente 49 ppm), dosis bajas de PO₄ de aproximadamente 1 ppm, PESA de aproximadamente 1-40 ppm y PMA de aproximadamente 1-40 ppm en combinación. En una realización preferida, la cantidad total de todos los componentes de tratamiento presentes es inferior a 50 ppm.

La invención es ideal, aunque no necesariamente restringida, para sistemas de enfriamiento de recirculación abiertos cuando el pH de los medios acuosos es ligeramente alcalino cerca de un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 9; idealmente un pH de 8. También se espera que el tratamiento sea estable a la cloración que se realiza con fines de desinfección en las torres de enfriamiento. La invención es principalmente para la inhibición de la corrosión del acero con bajo contenido de carbono, aunque no está restringido a lo mismo y es aplicable a aguas que tienen un contenido de dureza muy alto cuando se usan en presencia de dispersantes adecuados.

La combinación sinérgica de ácido hidroácido/poli(epoxisuccínico)/oPO₄ también se puede usar junto con agentes adyuvantes de dispersión o umbral, por ejemplo, polímeros de ácido acrílico o ácidos metacrílicos, ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico con hidroxipropilacrilato (Patente de Estados Unidos 4,029,577), copolímeros de ácido acrílico con polietilenglicol alil éter (PEGAE), carboxicelulosa, copolímeros de anhídrido maleico con estireno sulfonado, poliácilamida y copolímero. Los agentes dispersantes enumerados anteriormente también incluyen las sales ácidas de estos materiales. Dicha combinación sinérgica también puede usarse junto con agentes de tratamiento de agua convencionales, es decir, agentes secuestrantes de iones metálicos, inhibidores de corrosión de cobre (N-alquil 1,2,3-triazoles - Patente de los Estados Unidos 4,659,481) y biocidas.

El procedimiento de aplicar el tratamiento incluye agregar cada componente de la combinación a un sistema acuoso que contacte las aleaciones de hierro o cobre utilizadas para la transferencia de calor. Como se indicó anteriormente, el oPO₄ ya puede estar presente en el sistema. Tales sistemas acuosos se forman, enfrían y concentran más comúnmente a través de la evaporación de aguas naturales. Los valores de pH típicos varían de 6 a 9 con un intervalo preferido de 7,8 a 8,8. Dichas aguas se tratan simultáneamente con agentes de control de depósitos para evitar la formación de escamas, como saben los expertos en la materia. El contenido de ortofosfato del sistema es de 0,1-1,0 ppm.

El procedimiento más preferido combina 0,1-1,0 ppm de ortofosfato, PESA y una combinación de dos o más hidroxiacidos, uno de esos hidroxiacidos es preferiblemente ácido sacárico. Las tasas de adición preferidas para este tratamiento combinado son o-PO₄ 0,1-1 ppm; hidroxiacidos 1-49 ppm; PESA 1-40 ppm y PMA 1-40 ppm.

Los siguientes ejemplos se incluyen como ilustrativos de la invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance de esta.

Ejemplos

Las pruebas de corrosión se realizaron utilizando el aparato de prueba de corrosión Beaker (BCTA). Esta prueba evalúa la corrosión de los electrodos de acero con bajo contenido de carbono en el agua durante un período de 18 horas a una temperatura de 49°C (120°F). La química del agua se modifica mediante la adición de sales de

ES 2 742 166 T3

dureza solubles, sílice y alcalinidad para simular la química del agua de las torres de enfriamiento industrial. Por lo general, la química del agua incluye:

Ca	400 ppm como CaCO ₃
Mg	150 ppm como CaCO ₃
SiO ₂	30 ppm como SiO ₂
Cl	283 ppm como Cl
SO ₄	450 ppm como SO ₄
Alcalinidad M	200 ppm como CaCO ₃

El pH del agua se ajustó a 8,0 antes del comienzo de la prueba de BCTA y se dejó derivar durante la ejecución. Típicamente, el pH subió a un valor de 8,4 a 8,6 en el transcurso del análisis.

- 5 El agua bajo esta química con 200 ppm de alcalinidad M y 0 ppm de fosfato-o, después de 18 horas de prueba, generalmente produce tasas de corrosión de aproximadamente 1,524 mm por año (60 milésimas de pulgada por año (mpy)) y la apariencia del cupón de metal está muy picada y corroída. La misma química del agua con 6 ppm de fosfato-o (una química típica de un tratamiento basado en fosfato comercial) produce tasas de corrosión de 12,7 – 25,4 µm por año (0,5 a 1,0 mpy) muy poco o nada de picaduras. En general, las tasas de corrosión menor que 25,4 µm por año (1,0 mpy) se consideran aceptables.
- 10

Los datos generados a partir de estos experimentos y mostrados en las siguientes tablas incluyen tasas de corrosión de acero suave tomadas al final del experimento de 18 horas derivadas de un escaneo de polarización lineal electroquímica y una clasificación de apariencia de corrosión de los cupones de prueba de acero con bajo contenido de carbono expuestos en estas aguas. La escala de calificación para la apariencia del cupón es:

Clasificación	Apariencia del cupón
1	Perfecto; sin fosas
2	1 a 2 fosas o apariencia manchada
3	3 o más fosas
4	densidad moderada de la fosa
5	densidad de foso pesada

15

Las clasificaciones de apariencia del cupón de 3 o más se consideran inaceptables.

Además de las tasas de corrosión medidas, para las combinaciones de hidroxácidos con fosfato-o, con PESA, con PMA o con otros hidroxácidos, calculamos las tasas de corrosión esperadas a partir de las tasas medidas para estos componentes individualmente a la dosis correspondiente utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{mpy (esperado)} = [((\text{mpy}(a))^{-1} + ((\text{mpy}(b))^{-1} + ((\text{mpy}(c))^{-1} + \dots + ((\text{mpy}(z))^{-1})$$

20

donde a, b, c, ... z se refieren a cada especie química.

El peor ejemplo de la resistencia a la corrosión resultante proporcionada por dos componentes en ausencia de sinergia estaría representado por el valor medio de las tasas de corrosión para cada componente individualmente. Hemos elegido calcular el umbral de sinergia bajo un criterio mucho más restrictivo utilizando la ecuación como se indicó anteriormente.

25

Cuando un componente individual exhibe una tasa de corrosión por debajo de 25,4 µm por año (1 mpy), la tasa de corrosión calculada ya no puede ser una buena medida de sinergia.

Ejemplo 1

30 Tratamientos experimentales Ejemplos de referencia 1.1 a 1.6 y 1.10 a 1.12 en la tabla 1 (no son ejemplos de la presente invención)

Los datos en la Tabla 1 ejemplifican la sinergia de resistencia a la corrosión que vemos para los hidroxácidos en combinación con el ortofosfato. El ejemplo 1.1 es un tratamiento de tipo comercial típico de 6 ppm de fosfato-o combinado con 8 ppm de PESA. Como se comentó anteriormente, obtenemos una tasa de corrosión para esta química de tratamiento de agua de 0,69 mpy (25,4 µm). Los ejemplos 1.2 y 1.3 demuestran el impacto que tiene el fosfato-o en la resistencia a la corrosión, a medida que la tasa de corrosión aumenta dramáticamente a niveles de fosfato de 1 o 2 ppm. El impacto de este aumento de la corrosión con disminución del nivel de fosfato también se observa por el deterioro de la apariencia del cupón.

Los ejemplos 1.3 a 1.5 muestran el nivel de rendimiento obtenido con 8 ppm de PESA y niveles crecientes de ácido sacárico (SA) en ausencia de fosfato-o. Solo a dosis de ácido sacárico de 35 ppm obtenemos tasas de corrosión satisfactorias. Sin embargo, cuando se agregan 1 o 2 ppm de fosfato-o a estas soluciones, obtenemos tasas de corrosión más bajas que las correspondientes químicas de agua libre de fosfato. Nuestra dosis umbral de ácido sacárico para un rendimiento de corrosión aceptable cae de 35 ppm sin fosfato-o a 15 ppm en presencia de 2 ppm de fosfato-o (Ejemplo 1.10). Además, normalmente vemos una tasa de corrosión más baja de lo esperado de la combinación calculada de ácido sacárico y de fosfato-o.

Tabla 1: Impacto de fosfato-o con ácido sacárico

Ejemplo	activos en ppm			tasa de corrosión en µm por año (mpy)		clasificación de apariencia
	[PO ₄]	[PESA]	[SA]	calculado	medido	
1.1	6	8	0		(0,69)17,53	2
1.2	1	8	0		(8,19)208,0	3
1.3	2	8	0		(2,16)54,86	3
1.4	0	8	15		(5,96)151,38	4
1.5	0	8	25		(3,20)81,28	1
1.6	0	8	35		(0,61)15,49	1
1.7	1	8	15	(3,45)87,63	(2,59)65,79	2
1.8	1	8	25	(2,30)58,42	(1,73)43,94	2
1.9	1	8	35	(0,57)14,48	(0,72)18,29	1
1.10	2	8	15	(1,59)40,39	(0,69)17,53	2
1.11	2	8	25	(1,29)32,17	(0,70)17,78	2
1.12	2	8	35	(0,48)12,19	(0,22)5,59	1

Ejemplo 2

Ejemplos de referencia 2.1 a 2.4, 2.6, 2.8, 2.10, 2.12 y 2.15 en la tabla 2 (no ejemplos de la presente invención)

PESA a menudo se agrega como agente dispersante y antidepósito, pero se sabe que posee algunas propiedades de inhibición de la corrosión. Como se ve en los ejemplos 2.1 a 2.3, esta inhibición de la corrosión es leve y es más evidente por la apariencia de los cupones de corrosión que por las tasas de corrosión medidas. Los datos en la Tabla 2 muestran el rendimiento de corrosión para una serie de hidroxácidos en presencia de 1 ppm de fosfato-o con y sin la adición de 20 o 30 ppm de PESA. Sin PESA, solo los ácidos sacárico y mucico (Ejemplos 2.4 y 2.6) demuestran un desempeño aceptable contra la corrosión; todos los demás funcionan mal, excepto para observar que el ácido cetomalónico (Ejemplo 2.10) produce una excelente calificación de apariencia del cupón. La adición de 20 ppm de PESA a estas químicas mejora la resistencia a la corrosión, produciendo un mejor rendimiento de lo esperado de nuestras tasas de corrosión calculadas. Para los ácidos glucónico y glucoheptónico, notamos un rendimiento de corrosión mucho mejor cuando la dosis de PESA se incrementa a 30 ppm (Ejemplos 2.14 y 2.17, respectivamente).

ES 2 742 166 T3

Tabla 2: Impacto de PESA con hidroxiácidos

(Todos los ejemplos contienen 1 ppm de fosfato-o).

Ejemplo	activos en ppm					tasa de corrosión en μm por año (mpy)				clasificación de apariencia
	[PESA]	SA	MA	TA	KMA	GA	GHA	calculado	medido	
2.1	10	0	0	0	0	0	0		(8,88)225,5	5
2.2	20	0	0	0	0	0	0		(3,97)100,8	4
2.3	30	0	0	0	0	0	0		(4,98)126,5	3
2.4	0	40	0	0	0	0	0		(0,81)20,57	1
2.5	20	40	0	0	0	0	0		(0,33)8,38	1
2.6	0	0	40	0	0	0	0		(0,57)14,48	1
2.7	20	0	40	0	0	0	0	(0,50)12,7	(0,37)9,40	1
2.8	0	0	0	40	0	0	0		(9,13)231,9	5
2.9	20	0	0	40	0	0	0	(2,77)10,36	(2,26)57,40	4
2.10	0	0	0	0	40	0	0		(5,87)149,10	1
2.11	20	0	0	0	40	0	0	(4,14)105,2	(2,90)73,66	1
2.12	0	0	0	0	0	40	0		(7,60)193,0	5
2.13	20	0	0	0	0	40	0	(2,61)66,29	(2,07)52,58	3
2.14	30	0	0	0	0	40	0	(3,01)76,45	(0,53)13,46	2
2.15	0	0	0	0	0	0	40		(4,86)123,4	4
2.16	20	0	0	0	0	0	40	(2,19)55,63	(2,05)52,07	4
2.17	30	0	0	0	0	0	40	(2,46)62,48	(0,42)10,67	3

SA = ácido sacárico

KMA = ácido cetomalónico

5 MA = ácido mucico

GA = ácido glucónico

TA = ácido tartárico

GHA= ácido glucoheptónico

Ejemplo de referencia 3 (no es ejemplo de la presente invención)

10 El PMA (ácido polimaleico) también se usa como agente antidepósito, pero sus propiedades inhibitoras de corrosión inherentes son menos apreciadas. Los datos de corrosión en la Tabla 3 muestran nuevamente el rendimiento de varios hidroxiácidos a 40 ppm en presencia de 1 ppm de fosfato-o, pero aquí mostramos el impacto de agregar 20 ppm de PMA. En algunos casos (Ejemplos 3.3, 3.7, 3.9 y 3.11), notamos una tasa de corrosión más baja para el hidroxiácido con PMA que para el hidroxiácido solo. Sin embargo, las tasas de corrosión calculadas para los ejemplos 3.11 y 3.13 son inferiores a lo que medimos.

15

Tabla 3: Impacto de PMA con hidroxiácidos

(Todos los ejemplos contienen 1 ppm de fosfato-o).

Ejemplo	activos en ppm				tasa de corrosión en μm por año (mpy)				clasificación de apariencia	
	[PMA]	SA	MA	TA	KMA	GA	GHA	calculado		medido
3.1	20	0	0	0	0	0	0		(4,75)120,65	4
3.2	0	40	0	0	0	0	0		(0,81)20,57	1
3.3	20	40	0	0	0	0	0	(0,69)17,53	(0,32)8,13	1
3.4	0	0	40	0	0	0	0		(0,57)14,48	1
3.5	20	0	40	0	0	0	0	(0,51)12,95	(0,53)13,46	1
3.6	0	0	0	40	0	0	0		(9,13)231,9	5
3.7	20	0	0	40	0	0	0	(3,12)79,25	(1,08)27,43	2
3.8	0	0	0	0	40	0	0		(5,87)149,1	1
3.9	20	0	0	0	40	0	0	(2,63)66,8	(1,59)40,39	1
3.10	0	0	0	0	0	40	0		(7,60)193,04	5
3.11	20	0	0	0	0	40	0	(2,92)74,17	(3,23)82,04	4
3.12	0	0	0	0	0	0	40		(4,86)123,44	4
3.13	20	0	0	0	0	0	40	(2,40)60,96	(4,92)124,97	4

Ejemplo 4

5 Los datos en la Tabla 4 demuestran las sinergias entre pares de hidroxiácidos (todos en presencia de 1 ppm de o-PO_4 y 10 ppm de PESA). Los ejemplos 4.1 a 4.5 muestran un perfil de concentración para el ácido sacárico. Como se esperaba, la resistencia a la corrosión mejora con el aumento de la dosis de ácido sacárico, con un umbral de rendimiento aceptable que se produce entre 20 y 30 ppm. Del mismo modo para otros hidroxiácidos, vemos una mejora en el rendimiento de corrosión a medida que aumenta la concentración de hidroxiácidos (Ejemplos 4.6 a 4.9 para ácido tartárico, Ejemplos 4.14 a 4.17 para ácido cetomalónico, Ejemplos 4.21 a 4.24 para ácido glucónico y Ejemplos 4.28 a 4.31). Sin embargo, estos ácidos no funcionan tan bien como el ácido sacárico, y ninguno obtiene niveles aceptables de resistencia a la corrosión a la dosis más alta (40 ppm) evaluada en estos estudios. (Aunque nuevamente señalamos el aspecto sorprendentemente bueno incluso para niveles bajos de ácido cetomalónico, a pesar de los valores de corrosión bastante altos).

15 Las combinaciones de ácido sacárico con estos hidroxiácidos demuestran un mejor rendimiento de corrosión sobre el rendimiento obtenido con un solo hidroxiácido y, en algunos casos, muestran una sinergia mejorada que funciona mejor que nuestra tasa de corrosión calculada.

20 Los ejemplos 4.35 a 4.40 muestran combinaciones de ácido cetomalónico con ácido glucónico o glucoheptónico. Para estos casos, los ácidos combinados superan a su correspondiente hidroxiácido individual, pero las tasas de corrosión resultantes no demuestran una sinergia mejorada en relación con la tasa de corrosión compuesta calculada. Aún así, notamos, como es el caso con el ácido cetomalónico, que la apariencia del cupón es excelente para estas combinaciones.

ES 2 742 166 T3

Tabla 4: Impacto de los hidroxiácidos con hidroxiácido

(Todos los ejemplos contienen 1 ppm de fosfato y 10 ppm de PESA).

Ejemplo	activos en ppm						tasa de corrosión en μm por año (mpy)		
	SA	MA	TA	KMA	GA	GHA	calculado	medido	clasificación de apariencia
4.1	5	0	0	0	0	0	(4,26)	108,2	4
4.2	10	0	0	0	0	0	(4,42)	112,2	4
4.3	20	0	0	0	0	0	(1,14)	28,96	2
4.4	30	0	0	0	0	0	(0,50)	12,7	1
4.5	40	0	0	0	0	0	(0,59)	14,99	1
4.6	0	0	10	0	0	0	(8,37)	212,56	4

ES 2 742 166 T3

(continuación)

Ejemplo	SA	MA	TA	KMA	GA	GHA	Calculado	medido	clasificación de apariencia
4.7	0	0	20	0	0	0		(4,24)107,7	4
4.8	0	0	30	0	0	0		(2,11)53,59	4
4.9	0	0	35	0	0	0		2,06)52,32	3
4.10	5	0	35	0	0	0	(1,39)35,31	(1,36)34,54	2
4.11	10	0	30	0	0	0	(1,43)36,32	(0,62)15,75	2
4.12	20	0	20	0	0	0	(0,90)22,86	(0,54)13,72	2
4.13	30	0	10	0	0	0	(0,47)11,94	(0,48)12,19	2
4.14	0	0	0	10	0	0		(9,14)232,2	3
4.15	0	0	0	20	0	0		(4,64)117,86	1
4.16	0	0	0	30	0	0		(3,90)99,06	1
4.17	0	0	0	40	0	0		(2,64)67,06	1
4.18	10	0	0	30	0	0	(2,07)52,58	(1,03)26,16	1
4.19	20	0	0	20	0	0	(0,92)23,37	(0,56)14,22	1
4.20	30	0	0	10	0	0	(0,47)11,94	(0,98)24,89	1
4.21	0	0	0	0	10	0		(8,70)220,98	4
4.22	0	0	0	0	20	0		(1,82)46,23	4
4.23	0	0	0	0	30	0		(4,66)118,36	4
4.24	0	0	0	0	40	0		(2,97)75,44	4
4.25	10	0	0	0	30	0	(2,27)57,66	(1,78)45,21	3
4.26	20	0	0	0	20	0	(0,70)17,98	(0,22)5,59	1
4.27	30	0	0	0	10	0	(0,47)11,94	(0,61)15,49	1
4.28	0	0	0	0	0	10		(5,53)140,46	4
4.29	0	0	0	0	0	20		(4,26)108,20	4
4.30	0	0	0	0	0	30		(4,64)117,86	4
4.31	0	0	0	0	0	40		(2,97)75,44	4
4.32	10	0	0	0	0	30	(2,26)57,40	(1,53)38,86	2
4.33	20	0	0	0	0	20	(0,90)22,86	(0,51)12,95	2
4.34	30	0	0	0	0	10	(0,46)11,68	(0,43)10,92	1
4.35	0	0	0	10	30	0	(3,09)78,49	(2,98)75,69	1
4.36	0	0	0	20	20	0	(1,31)33,27	(2,38)60,45	1
4.37	0	0	0	30	10	0	(2,69)68,33	(3,70)93,98	1
4.38	0	0	0	10	0	30	(3,08)98,23	(2,33)59,18	1

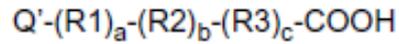
ES 2 742 166 T3

(continuación)

Ejemplo	SA	MA	TA	KMA	GA	GHA	Calculado	medido	clasificación de apariencia
4.39	0	0	0	20	0	20	(2,22)56,39	(3,20)81,28	1
4.40	0	0	0	30	0	10	(2,29)58,17	(1,90)48,26	1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de inhibición de la corrosión en un sistema de agua que tiene de 0,1-1,0 ppm de ortofosfato, comprendiendo el procedimiento de inhibición de la corrosión agregar a dicho sistema una cantidad eficaz para inhibir la corrosión de metales en contacto con dicho sistema de agua de un compuesto de hidroxiaácido que tiene la fórmula



10 en la que a, b y c son números enteros de 0 a 6 con la condición de que (a+b+c>0); R1, R2 y R3 son unidades repetidas en secuencia aleatoria o de bloque y se eligen individualmente de C=O o CY'Z' en la que Y' y Z' se seleccionan individualmente del grupo de H, OH, CHO, COOH, CH₃, CH₂OH, CH(OH)₂, CH₂(COOH), CH(OH)(COOH), CH₂(CHO) y CH(OH)CHO, Q' es COOH o CH₂OH, estando dicho hidroxiaácido presente en una cantidad de 1 a 49 ppm, y comprende además agregar un ácido poli(epoxisuccínico) a dicho sistema de agua en una cantidad de 1 a 40 ppm.

15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema de agua es un sistema de agua de enfriamiento recirculante, siendo dicho hidroxiaácido un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido D-sacárico, ácido mucico, ácido tartárico, ácido cetomalónico, ácido glucónico y ácido glucoheptónico.

3. Un procedimiento según la reivindicación, que comprende además añadir ácido polimaleico (PMA) a dicho sistema de agua en una cantidad de 1 a 40 ppm.