



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 344**

51 Int. Cl.:
C23F 11/14 (2006.01)
C07D 249/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **96908852 .5**
86 Fecha de presentación : **18.03.1996**
87 Número de publicación de la solicitud: **0815288**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.1998**

54 Título: **Métodos para inhibir la corrosión utilizando N-haloazoles.**

30 Prioridad: **21.03.1995 US 407173**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

73 Titular/es: **BetzDearborn Inc.**
4636 Somerton Road
Treose, Pennsylvania 19053-6783, US

72 Inventor/es: **Reichgott, David, M.;**
Anderson, Sydia, B.;
Cady, Michael, A.;
May, Roger, C. y
Monino, Anita, G.

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 273 344 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

Métodos para inhibir la corrosión utilizando N-haloazoles.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la inhibición de la corrosión en aleaciones de acero y cobre en un sistema acuoso mediante su tratamiento con un halógeno.

10 **Antecedentes de la invención**

La utilización de triazoles para inhibir la corrosión en aleaciones de cobre y hierro en una gran variedad de sistemas acuosos y no acuosos es bien conocida. En los sistemas industriales de refrigeración por agua, muy a menudo se utilizan benzotriazol y tolitriazol. En general se prefiere utilizar tolitriazol ya que su coste es inferior. Los triazoles son materiales filmógenos que proporcionan un revestimiento eficaz a superficies metálicas o de óxidos metálicos de un sistema protegiéndolas así contra los elementos corrosivos presentes en un sistema acuoso. Además de la tendencia filmógena de varios azoles, éstos también precipitan iones divalentes solubles de cobre. La precipitación impide el transporte de los iones cobre hacia las superficies ferrosas, donde las reacciones galvánicas entre los iones cobre y los átomos de hierro conducen a la corrosión crateriforme del metal ferroso.

Aunque la utilización de azoles para inhibir la corrosión está generalizada, existen inconvenientes en su uso, en particular con tolitriazol. Los inconvenientes más importantes se evidencian cuando se utilizan azoles en combinación con halógenos oxidantes. Halógenos oxidantes como el cloro elemental, el bromo, sus ácidos hipohalo o sus soluciones alcalinas (es decir, soluciones de ión hipoclorito o hipobromito) son los materiales más comunes utilizados para controlar el crecimiento microbiológico en los sistemas de refrigeración por agua. Cuando aleaciones de cobre o hierro protegidas previamente con azoles se exponen a un halógeno oxidante la protección contra la corrosión se rompe. Después de ello, es difícil formar nuevas películas protectoras en los sistemas de refrigeración tratados con tolitriazol que se están siendo clorados, en particular de forma continua. Con frecuencia se aplican muy altas dosis de tolitriazol en un intento de mejorar el rendimiento, a menudo con un éxito limitado.

La degradación de la protección de las películas de azol en presencia de halógenos oxidantes está bien documentada en la literatura. Por ejemplo, R. Holm y col. concluyeron que el hipoclorito penetra en una película intacta de triazol conduciendo a velocidades más altas de corrosión, y seguidamente el hipoclorito ataca la superficie previamente revestida triazol rompiendo o degradando la película (53rd Annual Meeting of the International Water Conference, Paper No. IWC-92-40, 1992). Lu y col. estudiaron también las interacciones entre las películas de triazol y el hipoclorito sobre superficies de cobre y de aleaciones de cobre ("Effects of Halogenation on Yellow Metal Corrosion: Inhibition by Triazoles", Corrosion, 50, 422 (1994). Lu y col. concluyeron que:

- 40 (a) las películas de tolitriazol previas sobre superficies de cobre y latón experimentan una descomposición durante la cloración;
- (b) la estabilidad del tolitriazol previo sobre cobre y latón en NaClO mejoró cuando se añadió tolitriazol a la solución de hipoclorito;
- 45 (c) las superficies de cobre limpias (es decir no tratadas previamente) no desarrollaron buenas películas protectoras cuando se encontraban en soluciones que contenían mezclas de tolitriazol y NaClO.

Así, la combinación de tolitriazol con NaClO no produjo una composición capaz de formar eficazmente una película y de inhibir la corrosión.

La solicitud de Patente Europea 0 592 118 describe un método para controlar la corrosión y la materia biológica en los sistemas de refrigeración por agua con cobre y aleaciones de cobre. El método requiere que se forme una película de triazol sobre el cobre y sobre sus aleaciones mediante el tratamiento del sistema con un triazol. A continuación, cuando es necesario, se añaden al sistema pequeñas cantidades de triazol y biocidas oxidantes al mismo tiempo. La reformación de la película de triazol se produce añadiendo más triazol adicional cuando sea necesario. Este método no implica la reacción *ex situ* de un agente halogenante y un benzotriazol para generar un tratamiento con halobenzotriazol.

La US-A-4104991 describe una composición inhibidora de la corrosión para metales ferrosos en un sistema de refrigeración por agua. La composición comprende una mezcla de un benzotriazol, un tolitriazol, un benzotriazol sustituido o un tolitriazol sustituido con un polímero de ésteres de ácido acrílico o metacrílico. Sin embargo, no aparece ninguna descripción de un sistema acuoso que se trate con un halógeno, y ninguna muestra de que un benzotriazol o un tolitriazol sustituido con cloro proporcione una protección contra la corrosión al sistema de refrigeración por agua y prevención de olores desagradables debido a la presencia de halógenos.

En Werkstoffe und Korrosion, Verlag Chemie GmbH., Weinheim, DE, Vol. 30. No. 10, Page 740., ZAK E.G., se describe la utilización de un benzotriazol no sustituido y sustituido con halógeno para impedir la corrosión de los metales. De nuevo, sin embargo, no existe ninguna descripción de un sistema acuoso que se trate con un halógeno y

ninguna muestra de que un benzotriazol o un tolitriazol sustituido con cloro proporcione protección contra la corrosión al sistema de refrigeración por agua y elimine los desagradables olores debidos a la presencia de halógenos.

No queda clara la naturaleza de los productos de reacción cuando se exponen los azoles a los halógenos oxidantes en un sistema de refrigeración por agua. En la literatura se alude a la formación de un compuesto cuando el cloro y el tolitriazol se combinan en el agua de refrigeración, y que responde a pruebas de análisis de cloro. Por ejemplo, Venderpool y col. establecen que el cloro reacciona de forma reversible con el tolitriazol para producir 1-clorotolitriazol. Citan de forma específica, “cabe suponer que este compuesto no es en sí un inhibidor”. Más bien que se hidroliza fácilmente en el tolitriazol original y ácido hipocloroso de forma que el tolitriazol libre está disponible para inhibir la corrosión (“Improving the Corrosion Inhibitor Efficiency of Tolyltriazole in the Presence of Chlorine and Bromine”, NACE Corrosion/87, Paper No. 157 (1987)). Hollander y May pudieron aislar 1-clorotolitriazol en soluciones almacenadas de alta concentración, pero citan también que “a bajas concentraciones (menos de 10 mg/l) una hidrólisis rápida hizo imposible aislar aductos de cloro”. “The Chemistry of Azole Copper Corrosion Inhibitors in Cooling Water”, NACE-Corrosion Vol. 41, No. 1, pp. 39-45, Enero 1995. Así, de la técnica actual se desprende que las soluciones de tolitriazol con hipoclorito utilizadas para tratar las aguas de refrigeración no se distinguen fácilmente como siendo distintas de una mezcla sencilla de estos componentes.

Por el contrario, los presentes autores han demostrado que un inhibidor de corrosión que se obtiene mediante

- i) disolución de un benzotriazol en ácido acético acuoso, posterior adición de un agente halogenante, recuperación del sólido resultante y disolución del sólido recuperado en un alcohol o en una solución alcalina fuerte para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión, o mediante
- ii) adición de un agente halogenante a una lechada acuosa de un benzotriazol a un pH alcalino para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión, no respondiendo a pruebas de análisis de cloro, incluso en ebullición prolongada.

En las soluciones de tal inhibidor de corrosión sorprendentemente está ausente el olor tan característico que existe siempre que se combinan en las aguas de refrigeración tolitriazol e hipoclorito.

En la literatura también se hace referencia al 5-clorobenzotriazol (véase, CAS nº [94-97-3]). En “The Water Drop”, Volumen I, No. 2, 1985, Puckorius & Associates establecen que el tolitriazol clorado es eficaz como inhibidor de corrosión y citan a R.P. Carr como referencia. Sin embargo, insinúan una cloración en el anillo bencénico en lugar de en el anillo azol. Además, una revisión de la literatura del trabajo publicado por Carr indica que en realidad demuestra que las reacciones entre el tolitriazol y el cloro no tienen lugar en las condiciones de las aguas de refrigeración (“The Performance of Tolyltriazole in the Presence of Sodium Hypochlorite Under Simulated Field Conditions”, NACE Corrosion/83 Paper No. 283, 1983). En este documento Corrosion/83, Carr expone realmente la acción inhibidora de un cloroazol pero hace referencia a la literatura anterior y en particular a la acción de 5-clorobenzotriazol y de azoles clorados arilo-sustituidos asociados en soluciones de ácido sulfúrico (“Effects of Substituted Benzotriazole on the Electrochemical Behavior of Copper in H₂SO₄”, Wu y col., Corrosion, Volume 37, No. 4, 223 (1981)). Desde la referencia de Puckorius en 1985, se ha venido haciendo un uso generalizado del tolitriazol en los sistemas de refrigeración clorados con dificultades de rendimiento bien establecidas, lo que indica que continúan los problemas sin resolver en el estado de la técnica.

Aparecen otros problemas bien conocidos cuando en las aguas de refrigeración se combina tolitriazol y halógenos oxidantes. Éstos incluyen una pérdida en la extensión de la precipitación de los iones de metales de transición como cobre, conduciendo así a un mejor transporte y corrosión galvánica, a un cambio en la respuesta a la prueba espectrofotométrica estándar de tolitriazol, conllevando una sobrealimentación no intencionada, y al olor desagradable anteriormente mencionado. Este olor se puede detectar aun cuando el agua de refrigeración contiene originalmente 1 ppm de tolitriazol o menos. Como el agua de refrigeración a menudo atraviesa las torres de refrigeración, la evaporación y el desplazamiento liberan el olor desagradable a la atmósfera local.

Los presentes autores piensan que aunque no se haya identificado la molecularidad del material maloliente, las diferencias entre las verdaderas soluciones de 1-clorotolitriazol en contraste con las mezclas de tolitriazol e hipoclorito pueden ser la clave. Probablemente el material maloliente es un intermedio en las reacciones escalonadas que conducen a 1-clorotolitriazol, que se forma reversiblemente con el tolitriazol, y que está ausente cuando se lleva la reacción hasta su finalización, es decir, tolitriazol + OCl⁻ ↔ (intermedio) → 1-clorotolitriazol. Los presentes inventores no han encontrado ninguna evidencia de reversión del 1-clorotolitriazol al intermedio maloliente o al tolitriazol. Tampoco existe evidencia de las reacciones entre el hipoclorito y el 1-clorotolitriazol en soluciones acuosas diluidas.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han descubierto que los inhibidores de corrosión que se obtienen mediante

- i) disolución de benzotriazol, un butilbenzotriazol o un tolitriazol en ácido acético acuoso, a continuación adición de un agente clorante mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 20°C, recuperación

ES 2 273 344 T3

del sólido resultante y disolución del sólido recuperado en un alcohol o en una solución alcalina fuerte para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión, o mediante

- 5 ii) adición de un agente clorante a una lechada acuosa de benzotriazol, un butilbenzotriazol o un tolitriazol a un pH alcalino y manteniendo la temperatura a aproximadamente 45°C para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión

10 son más eficaces que el tolitriazol en la inhibición de corrosión en sistemas acuosos que se tratan con un halógeno. Los inhibidores de corrosión utilizados en el método de la invención son sustancialmente más eficaces que el tolitriazol en presencia de cloro. Además, cuando los inhibidores de corrosión están expuestos al cloro en este método de la invención, no se genera un olor desagradable y se reduce la cantidad de cloro necesaria para producir un residuo en el sistema acuoso.

15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para inhibir la corrosión de las superficies metálicas en contacto con un sistema acuoso que se trata con un halógeno caracterizado por la adición a dicho sistema acuoso de un inhibidor de corrosión que se obtiene mediante

- 20 i) disolución de benzotriazol, un butilbenzotriazol o un tolitriazol en ácido acético acuoso, a continuación adición de un agente clorante mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 20°C, recuperación del sólido resultante y disolución del sólido recuperado en un alcohol o en una solución alcalina fuerte para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión, o mediante
- 25 ii) adición de un agente clorante a una lechada acuosa de benzotriazol, un butilbenzotriazol o un tolitriazol a un pH alcalino y manteniendo la temperatura a aproximadamente 45°C para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión.

Descripción de las realizaciones preferentes

30 Los presentes inventores han descubierto que los inhibidores de corrosión (preparados *ex situ*) son más eficaces que el tolitriazol para inhibir la corrosión en sistemas acuosos que se tratan con un halógeno. Básicamente, los inhibidores de corrosión son inhibidores de corrosión más eficaces que el tolitriazol en presencia de cloro. La eficacia de la presente invención es sorprendente dado el conocimiento anterior de que la cloración de un sistema tratado con azol conduce a una degradación del rendimiento de inhibición de corrosión. Además, los inhibidores de corrosión utilizados en el método de la presente invención no están sujetos a la formación de olores desagradables cuando se exponen al cloro como ocurre con el tolitriazol, la cantidad de cloro necesaria para producir un residuo en el sistema acuoso se reduce notablemente en comparación con los sistemas tratados con tolitriazol y el tratamiento es eficaz en presencia de iones sulfuro.

40 Para preparar los compuestos inhibidores utilizados en la invención el azol preferente es el tolitriazol.

45 La preparación *ex situ* de los inhibidores de corrosión puede implicar, por ejemplo, reacciones con hipoclorito, N-clorosuccinimida y demás agentes clorantes. Un método se lleva a cabo mediante reacción de tolitriazol con hipoclorito, en cuyo caso la mezcla final de reacción es una solución alcalina que puede utilizarse con o sin más modificación. Un método alternativo implica la reacción de tolitriazol con hipoclorito en una disolución de ácido acético (es decir, ácido hipocloroso) y luego su aislamiento como sólido. Por conveniencia de aplicación, el sólido puede ser rediseñado en alcoholes como metanol o 2-propanol, en disoluciones acuosas de alcoholes o en disoluciones alcalinas fuertes como de hidróxido sódico o potásico.

50 En el tratamiento de un sistema acuoso de acuerdo con la presente invención, el inhibidor de corrosión preferente-mente se alimenta continuamente al agua. Una concentración preferente de tratamiento oscila entre aproximadamente 0,5 y 10 partes por millón, en particular es de aproximadamente 3 partes por millón. Sin embargo, la alimentación continua no es un requisito. El inhibidor de corrosión puede alimentarse a una concentración suficiente para formar una película protectora y a continuación la alimentación puede ser discontinua durante períodos prolongados de tiempo.

55 El tratamiento de la presente invención puede utilizarse en combinación con otros tratamientos inhibidores de depósito y/o de corrosión conocidos en la técnica incluidos, aunque sin limitarse a, con fosfatos, fosfonatos, homo- y co-polímeros acrílicos, quelantes y oximas.

60 A continuación se describe la presente invención con referencia a diversos ejemplos específicos que deben considerarse solamente como ilustrativos y no como restrictivos del alcance de la presente invención. Los Ejemplos 1 a 3 y 7 ilustran la preparación de los compuestos utilizados en el método de la invención.

Ejemplos

65 Ejemplo 1

La preparación de las muestras sólidas se llevó a cabo como sigue:

ES 2 273 344 T3

Se disolvió toliiltriazol (en adelante TTA) (30 g, 0,225 mol) en ácido acético acuoso (60 ml, relación 1:1) por calentamiento a 32°C. Se añadió hipoclorito de sodio (366 g, 5,25% de hipoclorito de sodio como solución de blanqueo) mientras se mantenía la temperatura de reacción a ~ 20°C. Después de la adición, se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 24 horas. Durante este tiempo se formó un precipitado pegajoso. Se filtró el sólido y se introdujo en cloruro de metileno. El sólido que no se había disuelto se filtró y se eliminó el cloruro de metileno para obtener un sólido amarillo que consistía en el inhibidor de corrosión junto con cantidades menores de di-Cl-TTA. Salvo indicado de otra manera, este sólido amarillo se utilizó en los Ejemplos siguientes.

Ejemplo 2

Se calentó a 35°C una lechada de TTA (50 g, 0,376 mol) en 25 g de agua. Se añadió a lo largo de 2 horas hipoclorito sódico (27,9 g, 0,376 mol, añadido como 226,8 g de una disolución de hipoclorito sódico al 12,3%). Después de la adición, se mantuvo la reacción a 45°C durante una hora. Durante la adición, el pH de la mezcla de reacción aumentó a 12 y se disolvieron los sólidos. Se analizó el producto final mediante ¹H-NMR y ¹³C-NMR y LC-UV y se descubrió que se componía de un 81,9% de Cl-TTA, un 8,8% de residuos de TTA y un 9,3% de di-Cl-TTA con respecto a las zonas relativas en los espectros UV.

A una dilución de 1 a 100 ppm de azol con o sin ajuste del pH a aproximadamente 7,2 no aparecía ningún olor procedente de la solución del material de tratamiento de la presente invención.

Ejemplo 3

En los esquemas siguientes el TTA estaba presente en 100 ppm, en contraste con el Ejemplo 2 en el cual la lechada inicial contenía aproximadamente 200.000 ppm. "x" denota un coeficiente estequiométrico.

Esquema 1

pH = 7 solución que contiene lenta
TTA+1,1xNaClO ↔ un subproducto maloliente → Inhib.corrosión+subp.maloliente

Esquema 2

pH = 11,8 pH=8,2
TTA+1,1xNaClO ↔ solución, sin olor → Inhib.corrosión+subp.maloliente

Las pruebas de corrosión se realizaron utilizando una solución simulada de agua de refrigeración que contenía 500 ppm de Ca, 250 ppm de Mg, 25 ppm de M-alcalinidad, 15 ppm de o-PO₄, 3 ppm de pirofosfato de tetrapotasio, 10 ppm de un copolímero de ácido acrílico/alil 2-hidroxipropil éter sulfonato de bajo peso molecular a una proporción 3:1 y 2,4 ppm de HEDP. El material a ensayar era el inhibidor de corrosión preparado según el Ejemplo 1 y se comparó con el TTA. Se mantuvo la solución a 49°C mediante un tubo calefactor de latón Admiralty y a un pH 7,2 con una mezcla combinada de aire y dióxido de carbono durante 20 horas, y se mantuvo el pH a 7,2 con una mezcla combinada de aire y dióxido de carbono a 49°C durante 20 horas.

Después de 20 horas se añadió una solución de hipoclorito de sodio y se continuó durante 72 horas más. Se controló la velocidad de alimentación de hipoclorito de sodio para producir un "residuo de cloro" de aproximadamente 0,1 a 0,3 ppm como Cl₂ utilizando una prueba espectrofotométrica DPD estándar sobre el agua de recirculación. El inhibidor de corrosión preparado según el Ejemplo 1 se alimentó continuamente a 3 ppm durante los experimentos y fue suministrado mediante la disolución del sólido en una disolución de hidróxido de potasio y luego su dilución dentro del agua de alimentación para el sistema. Para el experimento con el inhibidor de corrosión preparado según el Ejemplo 1, la velocidad de alimentación del hipoclorito de sodio era aproximadamente el 30% de la necesaria para el TTA. Para el TTA, se detectó el olor característico inmediatamente después de añadir el primer hipoclorito. Con el inhibidor de corrosión preparado según el Ejemplo 1, no había ningún olor al iniciar la adición de hipoclorito, y se detectó solamente una traza justo antes de finalizar el proceso de cuatro días. Se duplicó cada experimento: una vez con un tubo calefactor de latón Admiralty y una vez con un tubo calentado de acero bajo en carbono. Se midieron las velocidades de corrosión a partir de los electrodos de trabajo en Admiralty y LCS, y por los cambios de peso de las muestras en Admiralty y LCS. Se midieron las velocidades para las muestras para el día de inicio de cada proceso y se calculó una velocidad "diferencial" para los días restantes del proceso deduciendo la velocidad inicial de la velocidad global.

Se midieron las velocidades de corrosión electroquímicas utilizando los electrodos de trabajo en latón Admiralty (ADM) y acero bajo en carbono (LCS). En todas las pruebas estuvieron en contacto con la solución las muestras tanto en Admiralty como en LCS.

ES 2 273 344 T3

TABLA I

Velocidades de Corrosión CRM: Valores a la marca de 90h en mpy (las cifras entre paréntesis son en mm/año)

Superficie Calentada de LCS (Acero Bajo en Carbono)		
	A	B
LCS	0,5 (0,0127)	2,3 (0,0584)
ADM	0,06 (0,0152)	0,02 (0,00051)

TABLA II

Velocidades de Corrosión Gravimétrica (mpy)

Superficie Calentada de LCS (Acero Bajo en Carbono)		
	A	B
Día 2 a 4 LCS	1,1 (0,0279)	2,6 (0,0660)
Día 4 LCS (dif.)	0,4 (0,0102)	1,4 (0,0355)
Día 2 a 4 ADM	1,1 (0,0279)	1,2 (0,0305)
Día 4 ADM (dif.)	0,15 (0,0038)	0,85 (0,0216)

A = inhibidor de corrosión preparado según el Ejemplo 1

B = TTA

Ejemplo 5

Se recubrieron las muestras y electrodos de trabajo de corrosión en latón Admiralty con una capa de sulfuro exponiendo el metal a una disolución de sulfuro de sodio durante 18 horas. Se enjuagaron y secaron estas muestras. Se llevaron a cabo las pruebas de corrosión en solución acuosa en vasos sometidos a agitación que contenían 500 ppm de Ca, 250 ppm de Mg, 25 ppm de M-alcalinidad, 15 ppm de o-PO₄, 3 ppm de pirofosfato de tetrapotasio, 10 ppm de un copolímero de ácido acrílico / alil 2-hidroxipropil éter sulfonato de bajo peso molecular, a una proporción 3:1 y 2,4 ppm de HEDP, y se mantuvo el pH a 7,2 con una mezcla combinada de aire y dióxido de carbono a 49°C durante 18 horas. Se midieron las velocidades de corrosión electroquímica utilizando electrodos de trabajo de acero bajo en carbono o latón Admiralty. En todas las pruebas también estaban en contacto con la solución las muestras tanto en Admiralty como en LCS.

Se sometió a prueba cada solución con y sin adición de hipoclorito de sodio (añadido después de 1 hora de exposición). En un experimento por separado, pero por lo demás idéntico, se utilizaron electrodos de trabajo de acero bajo en carbono limpios en lugar del latón Admiralty expuesto a sulfuro, pero las muestras de latón expuesto a sulfuro estaban presentes como fuente de cobre. A la finalización del experimento, se tomó una muestra de la solución sobrenadante y se analizó para determinar el cobre. Se tomaron los análisis con y sin filtración a través de un filtro de membrana de 0,2 micras.

ES 2 273 344 T3

TABLA III

Azol	NaClO (ppm)	Velocidad de Corrosión Latón Admiralty	Velocidad de Corrosión Acero Bajo en Carbono	Cobre No Filtrado	(ppm) Filtrado
Nada	0	1,01 (0,0256)	5,4 (0,1372)	0,354	0,103
3 ppm de TTA	0	0,07 (0,0018)	1,2 (0,0305)	0,014	0,014
3 ppm de inhibidor de corrosión según Ejemplo 1	0	0,06 (0,00152) 0,05 (0,00127)	1,0 (0,0254)	0,005	0,004
Nada	2,0	2,09 (0,0531)	5,2 (0,1321)	0,417	0,059
3 ppm	2,0	0,45 (0,0114)	2,6 (0,0660)	0,133	0,066
3 ppm de inhibidor de corrosión según Ejemplo 1	2,0	0,13 (0,0033)	1,7 (0,0432)	0,086	0,039

Todas las velocidades de corrosión están en mpy con los mm / año entre paréntesis.

Ejemplo 6

Se formuló un agua de mar sintética a partir de agua desionizada más 1.010 ppm de Ca (como CaCO₃), 5.226 ppm de Mg (como CaCO₃), 18.971 ppm de Cl, 2.660 ppm de SO₄, 117 ppm de M-alcalinidad (como CaCO₃), 5 ppm de azol (véase a continuación), y se mantuvo el pH a 7,8 con una mezcla combinada de aire y dióxido de carbono a 38°C.

Los electrodos de latón Admiralty se expusieron a este medio durante 1 hora y luego se trasladaron a un agua idéntica sin azol presente. Se midieron las velocidades de corrosión electroquímica durante 18 horas.

TABLA IV

Azol	Velocidad de Corrosión Electroquímica Media (en mpy con mm/año entre paréntesis)
Benzotriazol	40 (1,016)
5-utlbenzotriazol	15 (0,381)
Toliltriazol	6 (0,1524)
Inhibidor de corrosión según Ejemplo 1	3,2 (0,0813)

ES 2 273 344 T3

Ejemplo 7

Se añadió bajo agitación durante 90 minutos hipoclorito de sodio (12,2%, 204,9 g, 0,336 mol) a una lechada de benzotriazol (40 g, 0,336 mol) en 30 g de agua a temperatura ambiente. Después de la adición, se mantuvo la mezcla de reacción a 45-50°C durante una hora. A su enfriamiento, se formó un precipitado. Después de ajustar el pH a 11 se obtuvo una solución transparente de color amarillo de un inhibidor de corrosión.

Ejemplo 8

Se siguió el método del Ejemplo 5 utilizando muestras procedentes de los Ejemplos 2 y 7 a 1 hasta 4 ppm de activos totales. Lo que sigue fueron las velocidades de corrosión electroquímica media después de 18 horas.

TABLA V

Azol	Conc. (ppm)	NaClO	Velocidad de Corrosión Media (en mpy con mm/año entre paréntesis)
Inhibidor de corrosión según Ejemplo 7	1	Nada	0,21 (0,00533)
	2		0,09 (0,00229)
	4		0,03 (0,00076)
Inhibidor de corrosión según Ejemplo 2	1	Nada	0,14 (0,00355)
	2		0,09 (0,00229)
	4		0,08 (0,00203)
TTA	1	Nada	0,13 (0,0033)
	2		0,14 (0,00355)
	4		(n/a)
Inhibidor de corrosión según Ejemplo 7	1	2 ppm	0,55 (0,01397)
	2		0,25 (0,00635)
	4		0,09 (0,00229)
Inhibidor de corrosión según Ejemplo 2	1	2 ppm	0,58 (0,1473)
	2		0,24 (0,0061)
	4		0,09 (0,00229)
TTA	1	2 ppm	(n/a)
	2		0,45 (0,1143)
	4		0,27 (0,00686)

Los ejemplos anteriores muestran que los materiales preparados *ex situ* de la presente invención son inhibidores de corrosión eficaces aun en presencia de cloro.

REIVINDICACIONES

5 1. Método para inhibir la corrosión de superficies metálicas en contacto con un sistema acuoso que se trata con un halógeno **caracterizado** porque se añade a dicho sistema acuoso un inhibidor de corrosión que se obtiene mediante

10 i) disolución de benzotriazol, un butilbenzotriazol o un tolitriazol en ácido acético acuoso, a continuación adición de un agente clorante mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 20°C, recuperación del sólido resultante y disolución del sólido recuperado en un alcohol o en una solución alcalina fuerte para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión, o mediante

15 ii) adición de un agente clorante a una lechada acuosa de benzotriazol, un butilbenzotriazol o un tolitriazol a un pH alcalino y manteniendo la temperatura a aproximadamente 45°C para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en dicho sistema acuoso están presentes iones sulfuro.

20 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque dicho inhibidor de corrosión se obtiene mediante la disolución de un tolitriazol en ácido acético acuoso, a continuación adición de un agente clorante mientras se mantiene la temperatura a aproximadamente 20°C, recuperación del sólido resultante y disolución del sólido resultante en un alcohol o en una solución alcalina fuerte para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión.

25 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho inhibidor de corrosión se añade a dicho sistema acuoso a una concentración superior a 0,5 partes por millón.

30 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho inhibidor de corrosión se añade a dicho sistema acuoso a una concentración desde 0,5 partes por millón hasta 10 partes por millón.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se forma una capa inhibidora de corrosión sobre dichas superficies metálicas debido a dicho inhibidor de corrosión.

35 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la exigencia de cloro en dicho sistema acuoso, para inhibir el crecimiento microbiológico, es reducida por dicho inhibidor de corrosión.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el transporte de iones cobre en dicho sistema acuoso es inhibido por dicho inhibidor de corrosión.

40 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se utiliza dicho inhibidor de corrosión en combinación con un tratamiento adicional de corrosión y/o de inhibición de depósitos.

10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado** porque dicho tratamiento adicional de corrosión y/o de inhibición de depósitos se selecciona de entre los fosfatos, fosfonatos, homo- y co-polímeros acrílicos, quelantes y oximas.

45 11. Método según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque dicho inhibidor de corrosión se obtiene mediante la adición de un agente clorante a una lechada acuosa de tolitriazol a un pH alcalino y manteniendo la temperatura a aproximadamente 45°C, para formar *ex situ* dicho inhibidor de corrosión.