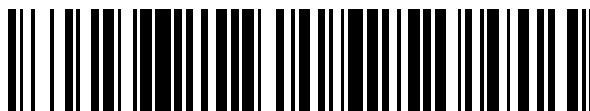


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 284**

51 Int. Cl.:

C02F 5/14 (2006.01)

C23F 11/167 (2006.01)

C23F 11/173 (2006.01)

C07F 9/30 (2006.01)

C07F 9/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02721144 .0**

96 Fecha de presentación: **25.02.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1379473**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2004**

54 Título: **UN MÉTODO PARA INHIBIR LA CORROSIÓN.**

30 Prioridad:
02.04.2001 US 824492

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.02.2012

73 Titular/es:
**ONDEO NALCO COMPANY
ONDEO NALCO CENTER
NAPERVILLE, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:
**YANG, Bo;
REED, Peter, E. y
MORRIS, John, D.**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

ES 2 374 284 T3

DESCRIPCIÓN

Un método para inhibir la corrosión

Campo de la invención

La invención se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 1.

5 Antecedentes de la invención

Los metales féreos, tales como acero al carbono, se encuentran entre los materiales estructurales más usados comúnmente en los sistemas acuosos industriales. Es bien conocido que la corrosión del metal es uno de los principales problemas en los sistemas acuosos industriales que presentan metal ferroso en contacto con la disolución acuosa. La pérdida de metal debida a la corrosión conduce al deterioro de la integridad estructural del sistema debido a la pérdida de resistencia del material. También se pueden producir problemas en cualquier zona del sistema, tal como corrosión por sobre-depósito, disminución de la eficacia de transferencia de calor o incluso obstrucción de las tuberías de flujo debido al transporte y la acumulación de productos de corrosión en casos de bajo caudal o de limitaciones geométricas.

Se pueden usar inhibidores de corrosión para evitar la corrosión de los metales féreos en sistemas que contienen agua o disoluciones acuosas. Estos sistemas acuosos incluyen, pero no se limitan a, sistemas de agua de refrigeración que incluyen sistemas de recirculación abiertos, sistemas cerrados y sistemas de paso simple; sistemas usados en la producción de petróleo (por ejemplo, entubados de pozo, tuberías de transporte, etc.) y refinado, pozos geotérmicos y en otras aplicaciones del campo petrolífero; sistemas de calderas y sistemas de agua de caldera o sistemas usados para la generación de energía, aguas de procesos minerales que incluyen lavado, flotación y perfeccionamiento; digestores de industria papelera, lavadores, plantas de blanqueo, sistemas de aguas blancas y sistemas de agua de factorías; evaporadores de licores negros de la industria papelera; lavadores de gas y lavadores de aire; procesos continuos de colada de la industria metalúrgica; sistemas de refrigeración y de acondicionamiento de aire, sistemas de protección contra incendios en edificios y calentadores de agua; agua de proceso industrial y de petróleo; refrigeración por contacto indirecto y agua de calentamiento, tal como agua de pasterización; sistemas de recuperación y purificación de agua; sistemas acuosos de filtración por membranas; corrientes de procesamiento de alimentos y sistemas de tratamiento de residuos así como aplicaciones de dispositivos de depuración líquido-sólido, sistemas de tratamiento de aguas residuales de origen urbano y sistemas de distribución de agua industrial o municipal.

La corrosión localizada tal como picadura puede suponer una amenaza incluso mayor para la operación normal del sistema que la corrosión general ya que dicha corrosión ocurre de manera intensa en zonas pequeñas aisladas y es mucho más difícil de detectar y controlar y que la corrosión general. La corrosión localizada puede provocar una perforación rápida y repentina sin proporcionar ninguna señal de alarma fácilmente detectable. Obviamente, estas perforaciones pueden provocar fugas que pueden requerir la desconexión no programada del sistema acuoso industrial. El fallo repentino del equipamiento debido a la corrosión podría también dar lugar a un impacto ambiental y/o suponer una seria amenaza para la seguridad de las operaciones de la planta.

La protección frente a la corrosión del metal férreo de los sistemas acuosos industriales con frecuencia se consigue mediante la adición de un inhibidor de corrosión. Por ejemplo, se han usado muchos inhibidores de corrosión de iones metálicos tales como CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} y Zn^{2+} , solos o en combinación, en varias formulaciones químicas de tratamiento. No obstante, se ha encontrado que estos inhibidores son tóxicos y nocivos para el medio ambiente y su uso en los sistemas de agua de refrigeración por recirculación abiertos se encuentra generalmente restringido. También se usan ampliamente fosfatos tales como ortofosfato y pirofosfato. Se ha encontrado que los fosfatos inorgánicos, si se usan de manera inapropiada, contribuyen a la formación de incrustaciones (por ejemplo, fosfato de calcio, fosfato de hierro y sales de fosfato de cinc).

Con el fin de obtener una adecuada protección frente a la corrosión y control de incrustaciones al mismo tiempo, se requiere con frecuencia un programa de tratamiento robusto y evaluación y control frecuentes para garantizar conformidad. Debido a los cambios en la química del agua (por ejemplo, fosfatos, pH, Ca^{2+} , etc.) o en las condiciones de operación (por ejemplo, temperatura, caudal, dosificaciones de polímero, etc.), estos requisitos pueden resultar difíciles de satisfacer, especialmente en los sistemas con un largo índice de tiempo de permanencia (por ejemplo, > 3 días).

El "índice de tiempo de permanencia" es una expresión usada para definir la semivida de una especie inerte tal como K+ añadida a un sistema de refrigeración evaporativo. Los sistemas de refrigeración evaporativos con un elevado índice de tiempo de permanencia presentan una elevada demanda de sustancias químicas de tratamiento ya que estas sustancias químicas deben permanecer estables y funcionar de forma apropiada durante largos períodos de tiempo.

Con frecuencia, se usan ortofosfato y pirofosfato juntos para proporcionar una protección óptima frente a la corrosión, especialmente frente a la corrosión por picadura de acero al carbono. De manera general, el ortofosfato es considerado como un inhibidor de corrosión anódico. El pirofosfato es considerado un inhibidor de corrosión

catódico.

Es bien sabido que el uso combinado de un inhibidor de corrosión anódico y un inhibidor de corrosión catódico proporciona beneficios sinérgicos considerables para reducir tanto la corrosión localizada (por ejemplo, picadura) como la corrosión general. La tasa de reversión depende de muchos factores incluyendo el índice de tiempo de permanencia del sistema, la temperatura, el pH, las concentraciones de ion de metal y la actividad bacteriana. Además, la tasa de reversión del sistema generalmente no se puede predecir. Con el fin de mantener un rendimiento satisfactorio de protección frente a la corrosión, es preciso mantener un determinado nivel de pirofosfato (por ejemplo, > 1,5 ppm p-PO₄) en el sistema mediante control frecuente y la alimentación de producto de activación cuando el nivel es inferior al valor especificado. Aunque este enfoque puede resultar satisfactorio, presenta un número de inconvenientes principales.

Los inconvenientes incluyen el hecho de que el mantenimiento del pirofosfato eleva la demanda de dosificación del dispersante de polímero y supone una amenaza incluso mayor desde el punto de vista de la formación de incrustaciones de fosfato, debido a la presencia de un nivel más elevado de fosfato inorgánico total en el agua, especialmente cuando tienen lugar "desajustes". En el contexto de uso de la presente memoria, desajuste se refiere a cambios no anticipados en la concentración de fosfato inorgánico o a cambio repentinos de pH, ciclo de concentración y aumento considerable de la temperatura, debido a operaciones de estado no estacionario en las aguas de refrigeración. Además, en algunos sistemas con índice de tiempo de permanencia elevado (HTI), el hecho de mantener un determinado nivel específico de pirofosfato, con frecuencia, no resulta posible con una dosificación aceptable de alimentación de pirofosfato.

Con anterioridad, se han usado algunos fosfonatos inorgánicos, tales como ácido 2-fosfono-butan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosónico (HEDP) y ácido aminotrimetilen-fosónico, como inhibidores de corrosión, solos o en combinación con otros inhibidores de corrosión, en varias formulaciones químicas de tratamiento. La eficacia de esos tratamientos de base con fosfonato, no obstante, es considerablemente menor de manera general que la de los tratamientos basados en inhibidores inorgánicos.

Algunos ácidos hidroxycarboxílicos tales como ácido glucónico, ácido sacárico, ácido cítrico, ácido tartárico y ácido lactobiónico también se han usado en algunas formulaciones de tratamiento. El uso de estos ácidos, no obstante, da lugar a un reto principal para controlar la proliferación microbológica ya que estos hidroxycarboxilatos representan nutrientes fácilmente consumibles para la proliferación bacteriana. Además, su eficacia de inhibición de la corrosión también es mucho menor que la de los inhibidores de corrosión inorgánicos. Por tanto, se usan típicamente con demanda baja y facilidad para tratar sistemas, tales como sistemas de refrigeración para confort.

La patente de EE.UU. N°. 4.606.890 describe que se puede usar el ácido 2-hidroxifosfonoacético (HPA) como inhibidor de corrosión en agua de refrigeración. Se encontró que HPA es un inhibidor de corrosión mucho más eficaz que HEDP y que PBTC (Véase A. Yeoman y A. Harris, Corrosion/86, documento n°. 14, NACE (1986)). No obstante, HPA no es estable frente a halógenos y se convierte en ortofosfato en presencia de biocidas basados en halógeno. Debido a que el blanqueo o NaOBr son los biocidas más ampliamente usados en los sistemas de agua de refrigeración, la inestabilidad de HPA frente a halógenos limita su aplicación potencial y reduce su eficacia. Además, se encuentra que HPA es un inhibidor de incrustaciones de CaCO₃ relativamente ineficaz.

Con el fin de solucionar algunas de las limitaciones de HPA, se ha usado mucho una mezcla de ácido organofosfónico como inhibidor de corrosión en las aplicaciones de agua de refrigeración (véase la patente de EE.UU. N°. 5.606.105). Los principios activos de dichos inhibidores son una mezcla de ácidos organofosfóricos, H-[CH(COONa)CH(COONa)]_n-PO₃Na₂, en la que n<5 y n(media) = 1,4, denominado posteriormente en la presente memoria "PCAM". La mezcla es estable frente a halógenos en las condiciones de aplicación de agua de refrigeración. Además, se dice que estos ácidos organofosfónicos son un inhibidor de incrustaciones de CaCO₃ mejor que HPA.

La patente de EE.UU. N°. 5.023.000 describe y reivindica un método para controlar el depósito de incrustaciones de carbonato de calcio sobre las partes estructurales de un sistema expuesto a agua de refrigeración alcalina que contiene carbonato de calcio bajo condiciones de formación de depósitos. Esta patente aborda los inconvenientes de las dos patentes de contraparte de Gran Bretaña N°. 1.521.440 y de la EE.UU. N°. 4.088.678. Estas patentes describen la preparación de fosfinicobis de monosodio (ácido succínico) y están referidas a estos compuestos. Estas mezclas de ácido organofosfónico se preparan haciendo reaccionar ácido maleico con hipofosfito de sodio en presencia de un iniciador soluble en agua. La proporción molar óptima de ácido maleico con respecto a hipofosfito es de 2,2. Estas referencias aclaran que un exceso de ácido maleico no da lugar a un producto mejor. Al contrario que con los ácidos organofosfónicos anteriormente mencionados, estas mezclas están formadas predominantemente por un tipo químico diferente de compuesto de organofósforo, concretamente ácidos organofosfónicos. Las sales de ácidos organofosfónicos se denominan fosfinatos.

La patente de EE.UU. N°. 5.018.577 describe el uso de una composición que contiene predominantemente fosfinato en aplicaciones de pozos petrolíferos, específicamente en tratamientos de extracción para evitar y eliminar las incrustaciones de las superficies de los pozos de petróleo y la formación adyacente de entubados de estos pozos.

De manera similar, la patente de EE.UU. N°. 5.085.794 describe el producto de reacción de anhídrido maleico, agua y un inhibidor de persulfato para el control de las incrustaciones, apreciándose que el oligómero de ácido fosfinosuccínico descrito es el componente considerado crucial como agente quelante o inhibidor de incrustaciones.

- 5 El documento EP-A-807.635, por otra parte, muestra la reacción de una sal de fosfito soluble en agua con una sal de fumarato soluble en agua en disolución acuosa y en presencia de un iniciador de radicales libres para proporcionar una mezcla sinérgica de un fosfonosuccinato con una sal de 1-fosfono-1,2,3,4-tetracarboxibutano, siendo esta mezcla superior a los fosfonosuccinatos preparados convencionalmente y a productos de reacción de maleato/fosfito desde el punto de vista de inhibidor de la corrosión y de las incrustaciones para sistemas acuosos y como defloculante y secuestrante.

- 10 En todas las referencias que citan el uso de ácidos organofosfónicos producidos a partir de la reacción de hipofosfito con ácido maleico para el control de la formación de incrustaciones, se piensa que la parte de oligómero del producto de reacción de ácido maleico, hipofosfito e iniciador es el componente clave para ser usado como inhibidor de incrustaciones. Ninguna de las referencias muestra el uso del producto de reacción como inhibidor de corrosión en sistemas acuosos. Además, ninguna de estas referencias muestra un medio para producir los ácidos organofosfónicos deseados por medio de un proceso sencillo que convierte esencialmente todos el hipofosfito y las materias primas de monómero en productos deseados de ácido organofosfónico.

- 15 A partir de los inconvenientes citados anteriormente, resulta necesario un inhibidor de corrosión más rentable – capaz de inhibir tanto la corrosión general como la corrosión localizada – que resulta ambientalmente benigno y estable frente a halógenos, que pueda mantener su eficacia en condiciones de esfuerzo elevado (es decir, HTI elevado, elevado contenido de Ca^{2+} , etc.) y que también pueda evitar la formación de incrustaciones.

Sumario de la invención

- 25 Los inventores han proporcionado un método innovador y muy eficaz de inhibición de la corrosión usando una clase de inhibidores de corrosión orgánicos basados en ácido fosfínico. La mezcla de ácido fosfinosuccínico presenta todas las propiedades deseadas de inhibidor de corrosión, y en particular, es un inhibidor de corrosión mucho más eficaz que PCAM, una mezcla tradicional de ácido organofosfónico. Bajo determinadas condiciones, la mezcla de ácido fosfinosuccínico también es más eficaz que MoO_4^{2-} , VO_3^{3-} , nitrito, HEDP, PBTC AMP, poliacrilato, ácido fosfonosuccínico, ortofosfato, pirofosfato y gluconato. La mezcla de ácido fosfinosuccínico también es tan eficaz como HPA.

- 30 La mezcla de ácido fosfinosuccínico también se puede formular con otros componentes típicamente usados en el tratamiento de agua de refrigeración (por ejemplo, polímero, ortofosfato, etc.) para proporcionar el control de corrosión más eficaz.

- 35 Por consiguiente, en su aspecto principal, la presente invención va destinada a un método para inhibir la corrosión en un sistema acuoso industrial que se caracteriza por que el método comprende añadir al sistema acuoso industrial una composición de ácido fosfinosuccínico que comprende aductos de ácido mono, bis y oligoméricos, en la que la composición de fosfinosuccínico se prepara por medio de un proceso que comprende:

- (i) añadir hipofosfito a una suspensión de ácido fumárico o a una disolución en agua para crear una mezcla de reacción; y
- 40 (ii) llevar a cabo la reacción por medio de la introducción de un iniciador de radicales libres para la mezcla de reacción,

en la que la proporción molar de ácido fumárico con respecto a hipofosfito en la reacción es $> 1,75$ -3.

Descripción detallada de la invención

- 45 Los inhibidores basados en ácido fosfínico usados en el método de la presente invención se usan para evitar la corrosión de los metales féreos en los sistemas acuosos, preferentemente sistemas de agua industriales que incluyen sistemas de agua de refrigeración, sistemas de petróleo o sistemas de procesamiento de minerales. Los inhibidores de corrosión basados en ácido fosfínico se añaden al sistema acuoso en una cantidad de 0,1 a aproximadamente 10.000 ppm, preferentemente de aproximadamente 0,2 a 100 ppm.

En un aspecto preferido de la presente invención, el sistema acuoso industrial es un sistema de agua de refrigeración.

- 50 Los inhibidores de corrosión basados en ácido fosfínico se pueden usar solos o en combinación con otros inhibidores de corrosión de metales féreos, inhibidores de corrosión de metales amarillos, inhibidores de incrustaciones, dispersantes, biocidas y aditivos de sistemas acuosos industriales. Dicha combinación puede ejercer un efecto sinérgico en términos de inhibición de la corrosión, inhibición de incrustaciones, aptitud de dispersión y control de la proliferación microbiana.

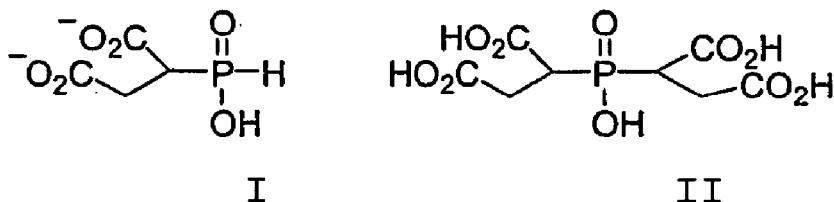
Los inhibidores de corrosión representativos que se pueden usar en combinación con inhibidores de corrosión basado en ácido fosfínico incluye, pero no se limitan a, sustancias químicas inorgánicas que contienen fósforo, tales como ortofosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, ácidos hidroxicarboxílicos y sus sales, tales como ácidos glucónicos; ácido glucárico; Zn^{2+} , Ce^{2+} ; molibdatos, vanadatos y tungstanatos; nitritos, carboxilatos; silicatos; fosfonatos, HEDP y PBTC.

Los inhibidores de corrosión de metales amarillos representativos que se pueden usar en combinación con los inhibidores de corrosión basados en ácido fosfínico incluyen, pero no se limitan a, benzotriazol, tolitriazol, mercaptotriazol, azoles halogenados y otros compuestos de azol.

Inhibidores de incrustaciones representativos que se pueden usar en combinación con los inhibidores de corrosión basados en ácido fosfínico incluyen, pero no se limitan a, poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de ácido acrílico y metacrilato, copolímeros de ácido acrílico y acrilamida, poli(ácido maleico), copolímeros de ácido acrílico y ácidos sulfónicos, copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, poliésteres, poli(ácido aspártico), poli(ácidos aspárticos) funcionalizados, terpolímeros de ácido acrílico y copolímeros de acrilamida/acrilamida sulfometilada, HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico), PBTC (ácido 2-fosfono-butan-1,2,4-tricarboxílico), AMP (ácido amino tri(ácido metilen fosfónico)) y sus mezclas.

Biocidas representativos que se pueden usar en combinación con inhibidores de corrosión basados en ácido fosfínico incluyen, pero no se limitan a, biocidas de oxidación, por ejemplo, Cl_2 , NaOCl , Br_2 , NaOBr , dióxido de cloro, ozono, H_2O_2 , ácido sulfámico estabilizado con cloro, ácido sulfámico estabilizado con bromo, bromoclorohidantoína, ácido cianúrico estabilizado con Cl_2 o Br_2 (por ejemplo, mezclas de tricloroisocianurato y bromuro de sodio, mezclas de dicloroisocianurato y NaBr) o biocidas no oxidantes tales como glutaraldehído, isotiazolinas (5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-5-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona), DBNPA o dibromonitropropionamida, terbutilazina y amina cuaternaria.

El inhibidor de corrosión basado en ácido fosfínico de la presente invención es una composición que comprende aductos de ácido fosfinosuccínico mono, bis y oligoméricos de fórmulas I y II, respectivamente, así como también una o más especies oligoméricas. Mientras los mono y bis aductos de fórmula I y II están representados a continuación como especies neutras de ácido organofosfínico, debe entenderse que también pueden existir los grupos de ácido fosfínico y ácido carboxílico en forma de sal. Además de los ácidos fosfinosuccínico y de las especies oligoméricas, la mezcla también puede contener algún ácido fosfonosuccínico procedente de la oxidación del aducto I, así como también impurezas tales como varios subproductos fosforosos inorgánicos de fórmula H_2PO_2 , HPO_3^{2-} y PO_4^{3-} .



Las patentes de EE.UU. Nos. 5.085.794, 5.023.000 y 5.018.577 proponen posibles estructuras para las especies oligoméricas. Además, las especies oligoméricas también pueden contener ésteres de ácido fosfonosuccínico, en las que el grupo fosfonato se encuentra esterificado con un grupo alquilo procedente de succinato.

Típicamente, los componentes mono, bis y oligoméricos están caracterizados por un grupo de picos en el espectro de RMN de protón desacoplado de fósforo en agua a pH 5 como se muestra a continuación:

Mono:	Un pico entre 26-29 ppm;
Bis:	Dos picos entre 30-35 ppm; y
Oligómero:	Picos múltiples entre 29-33 ppm.

En un aspecto preferido de la presente invención, el bis aducto comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 85 por ciento en moles basado en el fósforo de la composición.

La composición se preparar por medio de (1) adición de hipofosfito sobre una suspensión de ácido maleico o ácido fumárico o una disolución en agua para crear una mezcla de reacción; y (2) llevando a cabo la reacción introduciendo un iniciador de radicales libres para la mezcla de reacción. En el caso de la suspensión, el contenidos de sólidos no es crítico con tal de que la suspensión se pueda mezclar. Típicamente, la suspensión presenta una concentración de sólidos de aproximadamente 35-50 % en peso.

“Hipofosfito” significa ácido hipofosforoso o una sal de ácido hipofosforoso tal como hipofosfito de sodio.

De manera opcional se calienta la mezcla de reacción, preferentemente de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 75 °C, seguido de la adición de hipofosfito para llevar a cabo la conversión hasta los aductos deseados de ácido fosfinosuccínico un período de tiempo razonablemente corto.

5 La mezcla de reacción se puede neutralizar con una base de forma parcial o total. Una base preferida es hidróxido de sodio acuoso que proporciona una suspensión formada por sales de ácido maleico y/o fumárico. También se pueden usar otras bases capaces de formar sales con ácido fumárico o maléico, tales como hidróxido de potasio e hidróxido de amonio. Estas bases se pueden añadir antes, después o de manera concurrente con el hipofosfito.

10 Los iniciadores apropiados de radicales libres incluyen persulfatos, peróxidos y compuestos diazo. Un iniciador preferido es persulfato de amonio. El iniciador se puede añadir a la mezcla de reacción todo de una vez o se puede introducir lentamente en la mezcla de reacción durante un período de varias horas. Preferentemente, el iniciador se introduce en la mezcla en una cantidad de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 15 % en moles, basado en hipofosfito.

15 En un procedimiento típico de la técnica anterior para preparar composiciones de ácido fosfínico, se usan ácido maleico con hipofosfito en una proporción de aproximadamente 2:1. Los productos de reacción son predominantemente aductos de ácido fosfinosuccínico mono, bis y oligoméricos y fosfatos inorgánicos como se ha descrito anteriormente.

20 De manera inesperada, los inventores han descubierto que si la reacción se lleva a cabo con ácido fumárico (ácido trans-1,4-butanodioico) en lugar de ácido maleico (ácido cis 1,4-butanodioico) las proporciones de aductos de ácido fosfinosuccínico mono, bis y oligoméricos se ven alteradas, dando lugar a una composición que muestra unas propiedades de inhibición de la corrosión más eficaces con respecto a la composición que se produce cuando se usa ácido maleico en las mismas condiciones de reacción.

En particular, el proceso basado en ácido fumárico proporciona un medio sencillo para aumentar la cantidad de aducto bis en la composición y para disminuir la cantidad de sub-productos de la composición, debido a una conversión más eficaz de las materias primas de hipofosfito y ácido fumárico en los ácidos fosfínicos deseados.

25 Para conseguir un resultado similar en el proceso de ácido maleico, es preciso añadir una forma apropiada de ácido maleico (tal como anhídrido maleico) de forma simultánea con el iniciador, durante el curso de la reacción. Estas condiciones no resultan deseables cuando se llevan a cabo a gran escala ya que requieren el uso de un equipamiento especializado para alimentar el reactante sólido al reactor, una adición manual prolongada del reactante sólido que aumente la exposición del trabajador a los reactantes químicos, o la adición de un volumen comparativamente grande de disolución de monómero al reactor que diluya el producto hasta los niveles deseados. Además, el proceso basado en ácido maleico todavía no puede proporcionar la conversión eficaz de considerablemente todos los reactantes de hipofosfito y de monómero (ácido maleico o fumárico) en los productos deseados de organofósforo.

35 La conversión completa de hipofosfito resulta importante ya que maximiza el rendimiento de los productos deseados y minimiza la cantidad de sub-productos formados por hipofosfito relativamente costoso y sus productos de oxidación (fosfito inorgánico y fosfato) que, de otro modo, pueden contribuir a la formación de incrustaciones cuando se usan los productos deseados para inhibir la corrosión en los sistemas acuosos.

40 La conversión completa del monómero (ácido maleico o fumárico) resulta importante debido a consideraciones de tipo económico (maximización de rendimiento) y debido a la tendencia del monómero sin reaccionar a precipitar a partir de la mezcla de productos para dar un producto físicamente inestable. De este modo, el proceso basado en ácido fumárico de la presente invención proporciona una mezcla producto de ácido fosfonosuccínico con propiedades óptimas de inhibición de corrosión de manera tal que es más eficiente y eficaz que los procesos previamente descritos.

45 La isomerización se puede conseguir térmicamente y únicamente a temperaturas elevadas, de manera que normalmente se usa un catalizador para permitir que la reacción tenga lugar en condiciones relativamente suaves. Catalizadores apropiados para la transformación incluyen tiourea y mezclas de oxidantes y varios compuestos de bromo. Un catalizador preferido es una mezcla de sal de bromuro con sal de persulfato (patente de EE.UU. Nº. 3.389.173, Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2138-2143- Chem. Eng. Process., 30 (1991), 15-20). Preferentemente, se usa una mezcla de bromuro de sodio y persulfato de amonio para llevar a cabo esta transformación en el medio acuoso.

50 Posteriormente, la disolución acuosa de ácido fumárico se convierte en el inhibidor de la corrosión basado en ácido fosfínico de la presente invención mediante la adición de hipofosfito y de un iniciador de radicales a la disolución de ácido fumárico descrita anteriormente. Una proporción de ácido fumárico con respecto a hipofosfito en la mezcla de reacción es de aproximadamente > 1,75-3. Preferentemente, se añade el iniciador durante un período de varias horas el tiempo que se calienta la mezcla a aproximadamente 60 °C. Posteriormente, se deja que la reacción proceda hasta que el hipofosfito se haya convertido casi por completo en productos de organofósforo.

Una ventaja de este proceso preferido es que resulta más económico ya que permite el uso de anhídrido maleico no

costoso como materia prima en lugar del ácido fumárico más caro.

Otra ventaja del proceso de ácido fumárico es que la cantidad total de fósforo inorgánico residual del producto es típicamente menor que tres por ciento en moles, basado en el fósforo total.

5 Por consiguiente, en otro aspecto, la presente invención va destinada a un método para preparar una composición que comprende aductos de ácido fosfinosuccínico mono, bis y oligoméricos que comprende:

i) añadir hipofosfito sobre una suspensión de ácido fumárico o disolución en agua para crear una mezcla de reacción; y

ii) llevar a cabo la reacción mediante la introducción de un iniciador de radicales libres a la mezcla de reacción.

10 En un aspecto preferido, la mezcla de reacción se prepara convirtiendo la suspensión acuosa de ácido maleico en una suspensión acuosa de ácido fumárico.

En otro aspecto preferido, la mezcla de reacción presenta una concentración de sólidos de aproximadamente 35-50 % en peso.

En otro aspecto preferido, la mezcla de reacción se neutraliza con una base.

15 En otro aspecto preferido, la proporción molar de ácido fumárico con respecto a hipofosfito en la mezcla de reacción es de aproximadamente > 1,75-3.

En otro aspecto preferido, el hipofosfito se escoge entre el grupo que consiste en ácido hipofosforoso o una sal de ácido hipofosforoso.

En otro aspecto preferido, se calienta la mezcla de reacción.

20 En otro aspecto preferido, se introduce lentamente el iniciador de radicales libres en la mezcla de reacción durante un período de varias horas.

En otro aspecto, la presente invención va destinada a una composición acuosa que comprende aductos de ácido fosfinosuccínico mono, bis y oligoméricos preparados por medio de:

25 i) añadir hipofosfito sobre una suspensión de ácido fumárico o disolución en agua para crear una mezcla de reacción; y

ii) llevar a cabo la reacción mediante la introducción de un iniciador de radicales libres a la mezcla de reacción.

Lo anterior se puede comprender mejor haciendo referencia a los siguientes Ejemplos, que se presentan con fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

30 **Ejemplo 1**

En este ejemplo se usa una proporción molar de 2,1/1 de ácido fumárico con respecto a hipofosfito. Se añaden briquetas machadas de anhídrido maleico, 75,9 partes, sobre 104,4 partes de agua en un matraz de resina de 1 litro equipado con un agitador mecánico, condensador, entrada de nitrógeno y dispositivo de calentamiento. Se deja que el anhídrido hidrolice a 40 °C para dar lugar a una disolución de ácido maleico. Posteriormente, se calienta la
35 reacción hasta 60 °C y se añade una disolución de bromuro de sodio (0,16 partes disueltas en 0,20 partes de agua), seguido inmediatamente de una disolución de persulfato de amonio (0,43 partes disueltas en 1,49 partes de agua). En 60 minutos, tiene lugar una reacción exotérmica que convierte la disolución de ácido maleico en 183,6 partes de una suspensión de 49,2 % en peso de ácido fumárico en agua, tal y como queda verificado por medio de RMN de protón.

40 Se añade hipofosfito de sodio monohidratado (38,9 partes) sobre 182,6 partes de una suspensión de 49,2 % en peso de ácido fumárico en agua contenida en un matraz de resina de 1 litro equipado con agitador mecánico, condensador, entrada de nitrógeno y dispositivo de calentamiento. A continuación se añade una disolución de persulfato de amonio (10,9 g disueltos en 36,9 partes de agua) durante un período de 5 horas al tiempo que se mantiene la temperatura de reacción a 60 °C bajo un entorno de nitrógeno. Se calienta la disolución de reacción 1-5
45 horas más, y posteriormente se ajusta el pH a 6, con refrigeración externa, con 96,2 partes de una disolución acuosa de 50 % de hidróxido de sodio. Finalmente, se añaden 18 partes de agua. El producto, formado por sales de los aductos de hipofosfito/fumarato descritas en la tabla siguiente, muestra la siguiente distribución molar de componentes, determinada por medio de análisis de RMN. El primer grupo de datos representa el valor medio de cuatro reacciones llevadas a cabo a escala de 400-600 g de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. El
50 segundo grupo de datos representa una reacción llevada a cabo como se ha descrito anteriormente, exceptuando que la suspensión de ácido fumárico se prepara mezclando ácido fumárico con agua a una escala de 126 g.

Componente	Porcentaje en moles
Sales fosfínicobis (ácido succínico) (Estructura II)	48, 45
Sales de ácido fosfinicosuccínico (Estructura I)	17, 24
Sales de ácido fosfonosuccínico	8, 4
Sales de oligómero de ácido fosfinicosuccínico (Estructura III)	27, 27
Hipofosfito, fosfito y sales de fosfato	< 1, < 1

Ejemplo 2

En este ejemplo se usó una proporción de 2,5/1 de fumárico con respecto a hipofosfito. Las condiciones de reacción son las que se describen en el Ejemplo 1. El producto, formado por sales de aductos de hipofosfito/fumarato descritas en la tabla siguiente, muestra la siguiente distribución molar de componentes determinada por medio de análisis de RMN.

5

Componente	Porcentaje en moles
Sales fosfínicobis (ácido succínico) (Estructura II)	49
Sales de ácido fosfinicosuccínico (Estructura I)	7
Sales de ácido fosfonosuccínico	3
Sales de oligómero de ácido fosfinicosuccínico (Estructura III)	38
Hipofosfito, fosfito y sales de fosfato	< 1

Ejemplo 3

Este es un ejemplo comparativo, que usa ácido maleico en lugar de ácido fumárico en la misma proporción de 2,5/1 que en el Ejemplo 2. Demuestra que los resultados obtenidos con ácido fumárico fueron inesperados. El primer grupo de datos es el resultado obtenido en el laboratorio usando el procedimiento general anterior, y el segundo grupo de datos es una planta que opera usando la misma proporción en moles de maleico con respecto a fumárico.

10

Se repiten las condiciones generales de reacción descritas en el Ejemplo 1 exceptuando que el ácido fumárico se sustituye por ácido maleico en la misma concentración molar. El producto, formado por sales de aductos de hipofosfito/maleato descritas en la tabla siguiente, muestra la siguiente distribución molar de componentes determinada por medio de análisis de RMN.

Componente	Porcentaje en moles
Sales fosfínicobis (ácido succínico) (Estructura II)	22, 17
Sales de ácido fosfinicosuccínico (Estructura I)	24, 22
Sales de ácido fosfonosuccínico	2, 12
Sales de oligómero de ácido fosfinicosuccínico (Estructura III)	43, 35
Hipofosfito, fosfito y sales de fosfato	5, 8

Ejemplo 4

Este ejemplo usa una proporción baja de 1,75/1 de fumárico con respecto a hipofosfito. No da lugar a un rendimiento > 30 % de bis producto y presenta un nivel superior de fósforo inorgánico no deseado.

Se repiten las condiciones de reacción del Ejemplo 1 exceptuando que se emplea una cantidad de hipofosfito mayor de manera que la proporción molar de ácido fumárico con respecto a hipofosfito es de 1,75/1. El producto, formado por sales de aductos de hipofosfito/fumarato descritas en la tabla siguiente, muestra la siguiente distribución molar de componentes determinada por medio de análisis de RMN.

20

Componente	Porcentaje en moles
Sales fosfínicobis (ácido succínico) (Estructura II)	30
Sales de ácido fosfinicosuccínico (Estructura I)	35
Sales de ácido fosfonosuccínico	8
Sales de oligómero de ácido fosfinicosuccínico (Estructura III)	22
Hipofosfito, fosfito y sales de fosfato	6

Ejemplo 5

Este ejemplo usa una proporción de 2,1/1 de suspensión de fumarato de sodio considerablemente neutralizada que demuestra que el proceso funciona sobre un amplio intervalo de pH mediante el uso de una sal de ácido fumárico. En este caso, alrededor de 80 % de los ácidos carboxílicos de ácido fumárico ha sido convertido en la forma de carboxilato de sodio, y el pH aumenta desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6.

Se añade hipofosfito de sodio monohidratado (13,0 g) a 61,0 de una suspensión de 49,1 % en peso de ácido fumárico en agua contenida en un matraz de resina de 250 ml equipado con agitador mecánico, condensador, entrada de nitrógeno y dispositivo de calentamiento. Posteriormente se añade hidróxido de sodio acuoso de 50 %, 32,1 g, en condiciones de mezcla y enfriamiento. A continuación, se añade una disolución de persulfato de amonio (3,6 g disueltos en 6,0 g de agua) durante un período de 5 horas mientras que se mantiene la temperatura de reacción en 60 °C en un entorno de nitrógeno. Se calienta la disolución de reacción durante 1-5 horas más, y se añaden 6 g de agua. El producto, formado por sales de aductos de hipofosfito/fumarato descritas en la tabla siguiente, muestra la siguiente distribución molar de componentes, determinada por medio de análisis de RMN de fósforo.

Componente	Porcentaje en moles
Sales fosfínicobis (ácido succínico) (Estructura II)	46
Sales de ácido fosfinicosuccínico (Estructura I)	18
Sales de ácido fosfonosuccínico	8
Sales de oligómero de ácido fosfinicosuccínico (Estructura III)	26
Hipofosfito, fosfito y sales de fosfato	< 1

Ejemplo 6

Etapas 1: Fosfínicobis de monosodio (dimetil succinato)

En este ejemplo se usa una proporción molar de 2,1/1 de maleato de dimetilo con respecto a hipofosfito. Se añade hipofosfito de sodio, 7,325 partes, sobre 6,25 partes de agua y 12,5 partes de etanol en un matraz de resina equipado con un agitador magnético, condensador, entrada de nitrógeno, dispositivo de calentamiento y embudo de decantación. Se calienta la disolución a 80 °C. Posteriormente se añade, gota a gota, una disolución formada por 20,75 partes de maleato de dimetilo, 0,86 partes de peróxido de benzoilo (disolución 70 %) y 25 partes de etanol, al matraz de reacción durante un período de 4,75 horas. Se calienta la mezcla de reacción durante otros 15 minutos y posteriormente se enfría. Se retira el disolvente mediante evaporación rotatoria a presión reducida.

Etapas 2: Fosfinicobis de sodio (succinato)

Se añaden 34,5 partes de fosfinicobis de monosodio (dimetil succinato) sobre 20 partes de agua y 55,4 partes de disolución acuosa de 50 % de hidróxido de sodio en un matraz de reacción equipado con agitador magnético, condensador y dispositivo de calentamiento. Se calienta la reacción hasta 100 °C y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. Se diluye el producto con 20 partes de agua y posteriormente se neutraliza con 40,4 partes de ácido clorhídrico hasta aproximadamente pH 6.

El producto, formado por sales de aductos de hipofosfito/maleato descritas en la tabla siguiente, muestra la siguiente distribución molar de componentes, determinada por medio de análisis de RMN de fósforo.

Componente	Porcentaje en moles
Sales fosfínicobis (ácido succínico) (Estructura II)	88
Sales de ácido fosfinicosuccínico (Estructura I)	9
Sales de ácido fosfonosuccínico	1
Hipofosfito, fosfito y sales de fosfato	2

Ejemplo 7

Ensayos electromecánicos para determinar la tasa de corrosión para las Tablas 1-3.

- Se usó como electrodo de trabajo un tubo cilíndrico de acero al carbono pre-pulido (acero medio, C1010 o C1008) (longitud = 0,5 pulgadas, diámetro externo= 0,5 pulgadas, área = 5 cm²), sellado con una laca de MICROSTOP STOP-OFF™ (Pyramid Plastic Inc.) e instalado sobre un dispositivo rotatorio Pine. Se pulió el electrodo con un papel de lija silícea SiC de 600, se lavó con acetona y agua desionizada, y se secó con un trozo de Kinwipes™ limpio antes de aplica la laca. Posteriormente se expuso el electrodo al aire durante 15 minutos para dejar que la pintura se secase antes de la inmersión. El contra electrodo son dos rodillos de grafito de alta densidad. Se usa un electrodo de calomelanos saturado o un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se minimiza la caída óhmica de la disolución colocando una pequeña abertura capilar de Luggin a aproximadamente 1-2 mm de la superficie del electrodo de trabajo. Los experimentos de impedancia de corriente alterna muestran que la caída óhmica en las condiciones de tasa de corrosión baja (por ejemplo, $R_p > 3000 \text{ ohm cm}^2$ o $< 7 \approx 9 \text{ mpy}$) normalmente contribuye a no más que 10 % de la resistencia total de polarización medida (R_p).
- En los ensayos se usan células de ensayo que albergan 700 ml ((para la Tabla 3, 10,8 litros) de disolución. Se preparan las disoluciones de ensayo a partir de agua desionizada, sustancias químicas de calidad analítica y productos químicos sintetizados de acuerdo con el método descrito en la presente invención. Se airea la disolución y se deja que alcance un estado estacionario térmico y químico (típicamente $\approx 0,5$ horas) antes de sumergir el electrodo de trabajo. Se cubre todas las aberturas de la célula bien con un tapón de caucho o con Saran Wrap™ para minimizar la pérdida de disolución debido a la evaporación. La pérdida debida a evaporación normalmente es menor que 10 % en 24 horas. Los ensayos experimentales de corrosión se llevan a cabo a $38^\circ \pm 0,3^\circ \text{C}$, o $48,9^\circ \pm 0,3^\circ$, a menos que se especifique lo contrario. Un dispositivo de control regula el pH de la disolución de ensayo alimentando bien H₂SO₄ diluido o gas de CO₂ (se usa únicamente CO₂ en los ensayos recogidos en la Tabla 3). También se airean las disoluciones de ensayo mediante purga con aire durante los ensayos.
- Se usan un potenciostato de Gamry y un soporte lógico para corrosión de Gamry para llevar a cabo las mediciones electroquímicas. Tras más de 16 horas de inmersión, se determina la resistencia de polarización del electrodo imponiendo un pequeño sobre-potencial ($\pm 15 \text{ mV}$ frente a E_{corr}) sobre el electrodo de trabajo y midiendo la corriente resultante en condiciones de estado estacionario. Inmediatamente después de la medición de la resistencia de polarización, se llevan a cabo barridos catódicos y anódicos potenciodinámicos en estado cuasi-estacionario (por ejemplo, 0,5 mV/s). Las mediciones comienzan al potencial de corrosión y se polarizan hasta 200 mV bien en la dirección catódica o en la dirección anódica. La parte catódica se registra primero. El barrido se lleva a cabo $\approx 0,5$ horas después de terminar el barrido catódico. Las tasas de corrosión medias por área superficial (o general) se determinan a partir de la extrapolación bien de la parte anódica o bien de la parte catódica del log(i) lineal frente a la zona de potencial de la curva de polarización con respecto al potencial de corrosión o se determinan a partir de la resistencia de polarización con el uso de la ecuación de Stern-Geary. Se usan las pendientes de Tafel de 200 mv/dec, para ambas curvas de polarización anódica y catódica, determinadas a partir de los valores medios de varias mediciones de barridos potenciométricos en estado cuasi-estacionario y antes de la experiencia, para calcular las tasas de corrosión general a partir de las resistencias de polarización medidas. Se calcula las tasas de corrosión mostradas en las Tablas 1-3 como la media de la tasa de resistencia de polarización, tasa de extrapolación de Tafel anódico y Tafel catódico.
- En algunos casos (es decir, los resultados de la Tabla 3 y los resultados a 100F de la Tabla 1), se pre-pasivan en primer lugar los electrodos de acero al carbono en una disolución de benzoato de sodio de 0,5 % en peso durante 2 a 20 horas a la temperatura de ensayo antes de sumergirlos en la célula de ensayo. No se aprecian diferencias significativas (por ejemplo, las diferencias en la tasa de corrosión son menores que 20-30 % de una a otra) en las tasas de corrosión obtenidas a partir de los diferentes métodos de preparación de muestra descritos en el presente documento en condiciones de ensayo comparables.

Todas las disoluciones se preparan mediante el uso de sustancias químicas de calidad analítica, productos químicos disponibles comercialmente, o compuestos sintetizados de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente invención.

Tabla 1

Resultados del Ensayo de Detección de Inhibidor de Corrosión – Agua Dura

360 ppm de CaCl_2 , 200 ppm de MgSO_4 , 100 ppm de NaHCO_3 , pH = 8,4, 120 °F, 160 ppm; 16 horas de inmersión

Compuesto	Dosificación como activo en la forma ácida o indicada	Tasa de corrosión general MS (mpy)	
Blanco	Ninguna	43,50	
Ortofosfato	15 ppm como PO_4	17,35	
Pirofosfato	30 ppm como PO_4	11,99	
HPA	15 ppm	2,13	
	30 ppm	2,47	Media de 3 ensayos
PCAM	15 ppm	15,43	
PCAM	20 ppm	6,26	
PCAM	30 ppm	23,68	
PCAM	40 ppm	15,28	Media de 6 ensayos
Ejemplo 1	15 ppm	2,78	
Ejemplo 1	20 ppm	2,16	
Ejemplo 1	30 ppm	0,97	
Ejemplo 1	40 ppm	2,17	Media de 2 ensayos
HEDP	15 ppm	13,05	
HEDP	30 ppm	8,09	
AMP	15 ppm	9,25	
AMP	30 ppm	16,11	
PBTC	15 ppm	6,17	
PBTC	30 ppm	10,49	
Poliacrilato (PM = 2000)	15 ppm	11,84	
Poliacrilato (PM = 2000)	30 ppm	34,49	
Molibdato	15 ppm como MoO_4	19,89	
Vanadato	15 ppm como VO_3	17,43	
Nitrito	30 ppm como NO_2	9,38	
Zn^{2+}	5 ppm como Zn	37,24	

(continuación)

Resultados del Ensayo de Detección de Inhibidor de Corrosión – Agua Dura

360 ppm de CaCl_2 , 200 ppm de MgSO_4 , 100 ppm de NaHCO_3 , pH = 8,4, 120 °F, 160 ppm; 16 horas de inmersión

Compuesto	Dosificación como activo en la forma ácida o indicada	Tasa de corrosión general MS (mpy)	
Acido fosfonosuccínico	15 ppm	6,80	
Los resultados de soplado se obtienen a 100 °F			
Blanco	Ninguna	21,5	Media de 2 ensayos
Ejemplo 1	40 ppm	0,98	Media de 2 ensayos
Ejemplo 1 + Polímero 1	40 ppm del Ejemplo 1 + 10 ppm de polímero 1	0,92	Media de 3 ensayos
PCAM + polímero 1	40 ppm de PCAM + 10 ppm de polímero 1	19,50	Media de 3 ensayos

Nota: HPA = ácido 2-hidroxi-fosfonoacético

PCAM = mezcla de ácido fosfonocarboxílico, $\text{H}[\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})]_n\text{-PO}_3\text{H}_2$, en la que $n < 5$ y $n_{\text{medio}} = 1,4$

HEDP = ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico

AMP = amino tri(ácido metilen fosfónico)

PBTC = ácido 2-fosfono-butan-1,2,4-tricarboxílico

Polímero 1 = terpolímero de ácido acrílico (50 -60 % en moles) /acrilamida (20-36 % en moles) amino metano sulfonato (14-20 %)

5 Los resultados de la Tabla 1 muestran que los compuestos de la presente invención (es decir, el ejemplo 1) son inhibidores de corrosión de acero suave mucho más eficaces que PCAM. El compuesto del ejemplo 1 también es mucho más eficaz que MoO_4^{2-} , VO_3^{3-} , nitrito, HEDP, PBTC, AMP, poliácilato, ácido fosfonosuccínico, o- PO_4 , p- PO_4 y gluconato. Resulta tan eficaz como HPA. En presencia de un polímero dispersante de fosfato (polímero 1, comúnmente usado en los sistemas de agua de refrigeración para evitar la formación de incrustaciones), el compuesto del ejemplo 1 es todavía un inhibidor de corrosión de acero suave más eficaz que PCAM.

10

Tabla 2

Resultados del Ensayo de Detección de Inhibidor de Corrosión – El efecto de los cambios de composición

ID de tratamiento	Composición de tratamiento (basada en resultados de RMN P^{31})					Tasa de corrosión general MS (mpy)		Nota
	Mono aducto (%)	Bis aducto (%)	Oligómero (%)	Ing P (%)	PSA (%)	Tratamiento 15 ppm	Tratamiento 30 ppm	
A	34	17	35	8	5	11,9	17,7	
B	66	15	0	18	1	11,8	3,16	
C	65	15	0	20	0	5,72	5,78	
D	15	49	28	<1	7	2,78	0,97	
(ejemplo 1)								
E	19	45	29	1	6	2,16	2,17	
						(20 ppm)	(40 ppm)	

(continuación)

Resultados del Ensayo de Detección de Inhibidor de Corrosión – El efecto de los cambios de composición

ID de tratamiento	Composición de tratamiento (basada en resultados de RMN P ³¹)					Tasa de corrosión general MS (mpy)		Nota
	Mono aducto (%)	Bis aducto (%)	Oligómero (%)	Ing P (%)	PSA (%)	Tratamiento 15 ppm	Tratamiento 30 ppm	
F	0	43	27	0	27	2,69	N/A	3 % no identificado
G	0	0	60	3	31	21,1	9,2	6 % no identificado
H	9	0	56	4	15	6,9	12,2	18 % no identificado
PSA	0	0	0	0	100	6,8	27,1	
PCAM	0	0	0	0	60	15,4	23,6	
Blanco	0	0	0	0	0	43,5		

Agua dura: 360 ppm de CaCl₂, 200 ppm de MgSO₄, 100 ppm de NaHCO₃ (todo como CaCO₃), pH = 8,4, 120 F, 160 rpm, 16 horas de inmersión

Tabla 3

Resultados del Ensayo de Detección de Inhibidor de Corrosión – El efecto de las condiciones de los cambios de composición; concentración total de inhibidor de 40 ppm exceptuando para el ensayo del blanco, que no tiene Electrodo C1008 inhibidor, 360 ppm de CaCl₂, 200 ppm de MgSO₄, 100 ppm de NaHCO₃ (todo ello como CaCO₃), pH = 8,4, 100F, 24-72 horas de inmersión

5

Tratamiento	Composición de tratamiento basada en resultados de RMN P ³¹					Tasa de corrosión general MS (mpy)
	Mono aducto (%)	Bis aducto (%)	Oligómero (%)	Ing P (%)	PSA (%)	
I	25	36	31	1,2	7	0,98
J	15,9	42	34,6	0,8	6,7	1,82
D	15	49	28	<1	7	1,36
(ejemplo 1)						
D a 50 % + K a 50 %	12	68,7	14	1,3	4	2,70
D a 25 % + K a 75 %	10,5	78,6	7	1,2	2,5	1,83
K	9	88,4	0	1,6	1	7,67
Blanco	0	0	0	0	0	21,5

Los datos de las Tablas 2 y 3 muestran que (1) las mezclas de aductos de ácido fosinosuccínico, que comprenden varios porcentajes de aductos mono, bis y oligoméricos, son inhibidores eficaces de corrosión de acero suave; y (2) la mejor actividad de inhibición de la corrosión se obtiene si el bis aducto presenta un porcentaje que varía de más

que $\approx 17\%$ a menos que 88% .

Mientras que se han mostrado los principios de la invención y se han descrito en conexión con unas pocas realizaciones, debe entenderse claramente que dichas realizaciones son a modo de ejemplo y son no limitantes.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para inhibir la corrosión de un sistema acuoso industrial **que se caracteriza por que** el método comprende añadir al sistema acuoso industrial una composición de ácido fosfinosuccínico que comprende aductos de ácido fosfinosuccínico mono, bis y oligoméricos, en el que la composición se prepara mediante un proceso que comprende:
 - (i) añadir hipofosfito a una suspensión de ácido fumárico o a una disolución en agua para crear una mezcla de reacción; y
 - (ii) llevar a cabo la reacción por medio de la introducción de un iniciador de radicales libres en la mezcla de reacción,
- 10 en la que la proporción molar de ácido fumárico con respecto a hipofosfito en la reacción es $> 1,75-3$.
- 2.- El método de la reivindicación 1 **que se caracteriza por que** la composición de ácido fosfinosuccínico comprende una cantidad total de fósforo inorgánico residual menor que tres por ciento en moles, basado en el fósforo total.
- 15 3.- El método de la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** el sistema acuoso industrial es un sistema de agua de refrigeración.
- 4.- El método de la reivindicación 1, **que se caracteriza por que** comprende además añadir al sistema acuoso industrial una cantidad eficaz de uno o más inhibidores de corrosión de metales férreos, inhibidores de corrosión de metales amarillos, inhibidores de incrustaciones, dispersantes y biocidas.