



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 971**

51 Int. Cl.:

C11D 3/28 (2006.01)

C11D 3/34 (2006.01)

C11D 3/36 (2006.01)

C23C 22/50 (2006.01)

C23G 1/08 (2006.01)

C23F 11/167 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 1/00 (2006.01)

C23G 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01954630 .8**

86 Fecha de presentación : **10.07.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1307534**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2003**

54 Título: **Procedimiento para limpiar una superficie metálica.**

30 Prioridad: **02.08.2000 US 630722**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **GE Betz, Inc.**
4636 Somerton Road
Trevose, Pennsylvania 19053-6783, US

72 Inventor/es: **Meskers, Donald, A. y**
Tippett, Roger, J., A.

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 288 971 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

Procedimiento para limpiar una superficie metálica.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a procesos de limpieza útiles para la eliminación de incrustaciones de óxido de superficies de aceros de alta resistencia, aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión, metales soldados, incluyendo aceros de alta resistencia soldados y aceros soldados usados para el revestimiento de contenedores a presión, aceros acoplados galvánicamente a aceros inoxidables y aceros que contienen zonas afectadas por el calor resultantes de un proceso de soldadura. La presente invención también se refiere a procesos de limpieza que han reducido la pérdida de metal de base sin inhibir, o inhibir significativamente, la eliminación de incrustaciones de las superficies metálicas. Más particularmente, la presente invención prevé procesos de limpieza para eliminar incrustaciones de magnetita de superficies metálicas, especialmente en equipos generadores de vapor, y especialmente metales de alta resistencia.

Antecedentes de la invención

En las calderas de vapor, calentadores de agua de alimentación, las canalizaciones y los intercambiadores de calor en los que el agua está circulando y se produce la transferencia de calor, las sales insolubles en agua se depositan sobre las superficies metálicas interiores. La naturaleza de los depósitos, tales como los depósitos de magnetita (Fe_3O_4), puede variar desde una incrustación de baja porosidad fuertemente adherente hasta acumulaciones de sedimentos poco adherentes.

El exceso de incrustaciones debe ser eliminado periódicamente para asegurar un adecuado funcionamiento del sistema que sufre las incrustaciones. Previamente se han empleado composiciones para eliminar las incrustaciones. Se han usado ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico y fosfórico, así como ácidos orgánicos, para disolver las incrustaciones de óxido de hierro. También se han usado metales alcalinos y sales amónicas de ácidos de alquilenpoliamina poliacéticos para eliminar los depósitos de óxido de hierro de las superficies metálicas ferrosas.

Los generadores de vapor de plantas nucleares con reactores de agua presurizada (PWR) son intercambiadores de calor que transfieren el calor desde un sistema refrigerante primario (agua presurizada) acción sistema refrigerante secundario. En la zona secundaria del PWR de los generadores de vapor nucleares se forman depósitos de magnetita con el tiempo en ambas superficies de transferencia de calor Inconel[®] Alloy 600 y 690 y en las estructuras de soporte de acero dulce. Esto causa problemas asociados con una pérdida de eficacia en la transferencia de calor y la corrosión de las metalurgias del sistema del sistema mediante mecanismos de abolladuras y picaduras.

Estos depósitos se eliminan esporádicamente usando procedimientos químicos o mecánicos en desconexión. En general, los procedimientos mecánicos son menos eficaces y más costosos que los procedimientos químicos. El procedimiento de limpieza química aceptado por la industria utiliza una disolución limpiadora de diamonio EDTA del 10 al 25%, con un pH de la disolución de 7,5 o mayor. El inhibidor de la corrosión del acero dulce empleado es una alquil-tiopoliminoamida con un bajo contenido en azufre, lo que es beneficioso porque atenúa el agrietamiento de corrosión por estrés de los tubos Inconel[®]. El proceso de limpieza se programa típicamente para que coincida con una pausa en el reabastecimiento, y a menudo requiere el uso de calentadores auxiliares para mantener la temperatura del agua del generador de vapor de 93°C a 143°C (de 200°F a 290°F).

En el documento WO-A-0046423, que forma parte de la técnica anterior a tenor del artículo 54(3)EPC, se desvelan composiciones y procedimientos limpiadores que evitan las dificultades inherentes a los procesos anteriores. En estas solicitudes se desvelan composiciones que eliminarán depósitos de hierro a menores temperaturas que los limpiadores basados en EDTA. Estas composiciones limpiadoras se desvelan como menos agresivas hacia el metal de base que se están limpiando, y trabajarán a un pH neutro. Adicionalmente, las composiciones limpiadoras que se desvelan no requieren iones halógenos y tienen un menor contenido en azufre, así como una menor toxicidad y una mayor facilidad de manipulación. En particular, estas solicitudes desvelan procedimientos para limpiar incrustaciones de óxido de hierro de una superficie metálica, que comprenden poner en contacto la superficie metálica con una composición acuosa que contiene ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico y al menos uno de mercaptano etoxilado y mercaptano etoxilado oxidado.

Todavía hay la necesidad de proporcionar mejoras adicionales en la disolución de óxidos metálicos mientras se aporta una alta inhibición de la corrosión en varios entornos.

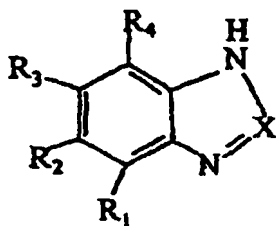
Resumen de la invención

La presente invención está dirigida a un procedimiento para limpiar incrustaciones de óxido de hierro de una superficie de al menos uno de aceros de alta resistencia, aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión, metales soldados, aceros acoplados galvánicamente a aceros inoxidables y aceros que contienen zonas afectadas por el calor (HAZ) resultantes de un proceso de soldadura, que comprende poner en contacto la superficie con una composición que comprende ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico; al menos uno de mercaptano etoxilado y mercaptano etoxilado oxidado; y al menos un tercer componente elegido de entre benzotriazoles y benzoimidazoles, que

ES 2 288 971 T3

en combinación con el ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico y al menos uno de mercaptano etoxilado y mercaptano etoxilado oxidado proporciona un porcentaje de inhibición de la corrosión de más de aproximadamente el 75% en comparación con una composición que contiene el ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico y el al menos uno de mercaptano etoxilado y mercaptano etoxilado oxidado en ausencia de el al menos un tercer componente, y un porcentaje de disolución del óxido usando magnetita con un tamaño de partícula de 80 μm (micrómetros) de al menos aproximadamente el 30% cuando la disolución se mantiene a 43°C (110°F) a un pH de 6,5 sin agitación y se mide a las 72 horas.

Adicionalmente, la presente invención está dirigida a un procedimiento para limpiar incrustaciones de óxido de hierro de una superficie de al menos uno de aceros de alta resistencia, aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión, metales soldados, aceros acoplados galvánicamente a aceros inoxidables y aceros que contienen zonas afectadas por el calor (HAZ) resultantes de un proceso de soldadura, que comprende poner en contacto la superficie con una composición que comprende ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico y al menos uno de mercaptano etoxilado y mercaptano etoxilado oxidado, y al menos uno de un compuesto de benzotriazol y bencimidazol con la siguiente estructura:



en la que X es C o N, cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ es hidrógeno, halógeno o un grupo hidrocarbilo.

La superficie puede comprender un acero con un contenido en carbono mayor del 0,15% en peso, mayor del 0,2% en peso o mayor del 0,3% en peso.

La superficie puede comprender un acero con un contenido en Mn mayor del 0,9% en peso.

La superficie puede comprender un acero que contiene hasta un 0,25% en peso de C, un 1,15-1,50% en peso de Mn, un 0,035% en peso de P, un 0,04% en peso de S, un 0,21% en peso de Si, un 0,45-0,60% en peso de Mo, y el resto de Fe. El acero puede contener adicionalmente un 0,40-0,60% en peso de Ni.

La superficie puede comprender un acero que contiene un 0,31-0,38% en peso de C, un 0,60-0,90% en peso de Mn, hasta un 0,04% en peso de P, hasta un 0,05% en peso de S, el resto de Fe.

La superficie puede comprender un acero que contiene hasta un 0,35% en peso de C, hasta un 0,90% en peso de Mn, un 0,35% en peso de P, hasta un 0,04% en peso de S, un 0,15-0,30% en peso de Si, el resto de Fe.

La superficie puede comprender un acero que contiene al menos uno de molibdeno, cromo y níquel.

El porcentaje de inhibición de la corrosión puede comprender un porcentaje de inhibición de la corrosión mayor de aproximadamente el 80%, más preferiblemente mayor de aproximadamente el 85%, e incluso más preferiblemente mayor de aproximadamente el 90%.

El porcentaje de disolución del óxido usando magnetita con un tamaño de partícula de 80 μm (micrómetros) cuando la disolución se mantiene a 43°C (110°F) a un pH de 6,5 sin agitación y se mide a las 72 horas, puede comprender un porcentaje de disolución del óxido de al menos aproximadamente el 40%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 45%, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente el 50%.

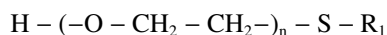
El porcentaje de inhibición de la corrosión puede comprender un porcentaje de inhibición de la corrosión mayor de aproximadamente el 90%, y el porcentaje de disolución del dióxido usando magnetita con un tamaño de partícula de 80 μm (micrómetros) cuando la disolución se mantiene a 43°C (110°F) a un pH de 6,5 sin agitación y se mide a las 72 horas, puede comprender un porcentaje de disolución del óxido de al menos aproximadamente el 35%.

Cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ es hidrógeno o un alquilo o alquilo sustituido, el alquilo o alquilo sustituido puede contener de C₁ a C₈, más preferiblemente el alquilo o alquilo sustituido contiene de C₁ a C₆, e incluso más preferiblemente el alquilo o alquilo sustituido contiene de C₁ a C₄. El alquilo o alquilo sustituido puede tener una cadena ramificada o lineal. Tres de los grupos R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden comprender hidrógeno, comprendiendo el cuarto grupo de R₁, R₂, R₃ y R₄ un grupo alquilo o alquilo sustituido que contiene preferiblemente de C₁ a C₄.

El compuesto de benzotriazol puede comprender butilbenzotriazol y/o tolitriazol, y el compuesto de bencimidazol puede comprender 5-metilbencimidazol.

ES 2 288 971 T3

El mercaptano etoxilado puede tener la fórmula:



5

en la que R_1 es un grupo hidrocarbilo, n es de 1 a 100, y el mercaptano etoxilado oxidado comprende derivados oxidados del mismo.

Descripción detallada de la invención

10

Salvo que se indique de otro modo, todos los porcentajes, partes, proporciones, etc., son en peso.

15

Salvo que se indique de otro modo, una referencia a un compuesto o componente incluye el compuesto o componente por sí mismo, así como en combinación con otros compuestos o componentes, tales como mezclas de compuestos.

20

Además, cuando se da una cantidad, concentración u otro valor o parámetro como una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, debe entenderse como que describe específicamente todos los intervalos formados por cualquier par de un valor preferido superior y un valor preferido, independientemente de si los cambios se desvelan por separado.

25

La presente invención se refiere a procedimientos para limpiar depósitos de óxido de hierro de superficies de al menos uno de aceros de alta resistencia; aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión; metales, incluyendo aceros de alta resistencia soldados y aceros soldados usados para el revestimiento de contenedores a presión; aceros, incluyendo aceros de baja resistencia y de alta resistencia, acoplados galvánicamente a aceros inoxidable; y aceros que contienen zonas afectadas por el calor (HAZ) resultantes de un proceso de soldadura, que comprende poner en contacto las superficies con una composición que comprende ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP) y mercaptano(s) etoxilado(s) y/o mercaptano(s) etoxilado(s) oxidado(s), y un componente de un benzotriazol o bencimidazol que, en combinación con el ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP) y los mercaptano(s) etoxilado(s) y mercaptano(s) etoxilado(s) oxidado(s) proporciona un porcentaje de inhibición de la corrosión de más de aproximadamente el 75%, más preferiblemente mayor de aproximadamente el 80%, incluso más preferiblemente mayor de aproximadamente el 85%, y muy preferiblemente mayor de aproximadamente el 90%, y un porcentaje de disolución del óxido, usando magnetita con un tamaño de partícula de $80 \mu\text{m}$ (micrómetros), de al menos aproximadamente el 30%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 40%, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente el 45%, y muy preferiblemente al menos aproximadamente el 50%, cuando las superficies se mantienen a 43°C (110°F) a un pH de 6,5 sin agitación y se mide a las 72 horas

35

40

Se observa que la determinación del porcentaje de inhibición de la corrosión es con respecto a una composición que contiene los mismos componentes pero en ausencia del tercer componente, benzotriazol o bencimidazol. Por lo tanto, la comparación se realiza comparando la corrosión causada por una composición que contiene ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP) y mercaptano(s) etoxilado(s) y/o mercaptano(s) etoxilado(s) oxidado(s) en ausencia del tercer componente con la corrosión causada en las mismas condiciones de corrosión causada por una composición que contiene la misma concentración de ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP) y mercaptano(s) etoxilado(s) y/o mercaptano(s) etoxilado(s) oxidado(s) en presencia del tercer componente.

45

50

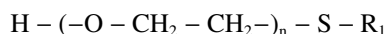
55

La presente invención se refiere a procedimientos para limpiar depósitos de óxido de hierro de los aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión y aceros de mayor resistencia que generalmente son, pero no exclusivamente, aceros al carbono que contienen más del 0,15% en peso, incluso tanto como más de aproximadamente el 0,2% en peso de carbono, e incluso lo tanto, más de aproximadamente el 0,3% en peso de carbono, aceros que contienen más del 0,90% en peso de Mn, o aceros que contienen molibdeno, cromo o níquel como elemento de aleación, metales soldados, incluyendo aceros soldados de alta resistencia, y aceros soldados usados para el revestimiento de contenedores a presión, aceros que contienen zonas afectadas por el calor (HAZ) resultantes de un proceso de soldadura y aceros, incluyendo ácidos dulces y aceros de alta resistencia acoplados galvánicamente a aceros inoxidable, que comprenden poner en contacto las superficies con una composición que comprende ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP) y mercaptano(s) etoxilado(s) y/o mercaptano(s) etoxilado(s) oxidado(s), y al menos uno de los anteriormente mencionados componentes de benzotriazol y bencimidazol.

60

El mercaptano etoxilado y/o el mercaptano etoxilado oxidado pueden comprender diversos mercaptanos etoxilados y/o mercaptanos etoxilados oxidados, incluyendo los descritos en el documento WO-A-0046423.

Por lo tanto, el mercaptano etoxilado tiene preferiblemente la fórmula:



65

en la que R_1 es un grupo hidrocarbilo, y n es de 1 a 100, más preferiblemente n es de 4 a 20, e incluso más preferiblemente n es de 4 a 12.

ES 2 288 971 T3

Según se usa en este documento, se entiende que el término “hidrocarbilo” incluye “alifático,” “cicloalifático” y “aromático.” Se entiende que los grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo, arilalquilo y alcarilo. Además, se entiende que “hidrocarbilo” incluye compuestos ramificados y no ramificados, y tanto grupos hidrocarbilo no sustituidos como grupo hidrocarbilo sustituidos, refiriéndose el último a la porción de hidrocarburo portadora de sustituyentes adicionales, además de carbono e hidrógeno.

El número de átomos de carbono de R_1 puede variar. Sin desear ceñirnos a ninguna teoría, R_1 debería tener un número suficiente de átomos de C para proporcionar actividad en el sistema acuoso para proporcionar una inhibición de la corrosión sin inhibir significativamente la eliminación de incrustaciones. Adicionalmente, el número de átomos de C se mantiene preferiblemente en un límite superior teniendo en consideración al menos el gasto de compuesto y/o la capacidad del compuesto de ser mantenido en un estado útil en el sistema acuoso, tal como asegurando una suficiente solubilidad del compuesto en el sistema acuoso. Preferiblemente, el grupo hidrocarbilo contiene menos de 30 átomos de carbono.

Preferiblemente, R_1 es un alquilo o un alquilo sustituido, conteniendo preferiblemente de C_1 a C_{30} , más preferiblemente de C_6 a C_{18} , e incluso más preferiblemente de C_8 a C_{14} , que pueden ser de cadena ramificada o lineal, y las sustituciones pueden incluir preferiblemente hidroxilo, sulfonato, fosfato, amino y grupos aromáticos.

En general, los mercaptanos etoxilados pueden prepararse a partir de la reacción del óxido de etileno y un mercaptano con la forma R_1SH , en la que R_1 es según se definió anteriormente. Algunos ejemplos de R_1SH incluyen, pero no se limitan a, bencil mercaptano, ciclohexil mercaptano, dipenteno dimercaptano, etil mercaptano, etilciclohexil dimercaptano, etiltioetanol, isopropil mercaptano, n-butil mercaptano, n-decil mercaptano, n-dodecil mercaptano, n-hexil mercaptano, n-octil mercaptano, n-propil mercaptano, pinanoil mercaptano-2, s-butil mercaptano, t-butil mercaptano, t-dodecil mercaptano (tal como Sulfole®120 disponible en Phillips Specialty Chemicals, Bartelsville, OK), t-mix mercaptano (tal como Sulfole®100 disponible en Phillips Specialty Chemicals, Bartelsville, OK), t-nonil mercaptano (tal como Sulfole®90 disponible en Phillips Specialty Chemicals, Bartelsville, OK), 1,2-etanoditiol, 2-etilhexil-3-mercaptopropionato, 2-mercaptoetanol y 3-mercapto-1-propanol.

Preferiblemente, el mercaptano etoxilado incluye, pero no se limita a, alquil mercaptanos etoxilados, muy preferiblemente alquil mercaptanos etoxilados con aproximadamente de 4 a 12 moles de etoxilación por mol de mercaptano, incluyendo dodecil mercaptanos etoxilados terciarios, tales como los que tienen 6 moles de etoxilación por mol de mercaptano, por ejemplo, ALCODET 260 disponible en Shibley Chemicals, Elyria, OH, y elaborado por Rhone-Poulenc, los que tienen 8 moles de etoxilación por mol de mercaptano, por ejemplo, ALCODET SK disponible en Shibley Chemicals, Elyria, OH, y elaborado por Rhone-Poulenc, y los que tienen 10 moles de etoxilación por mol de mercaptano, por ejemplo, ALCODET 218 disponible en Shibley Chemicals, Elyria, OH, y elaborado por Rhone-Poulenc; y n-dodecilmercaptano etoxilado, tales como los que tienen aproximadamente 4,9 o aproximadamente 8,2 moles de etoxilación por mol de mercaptano. Burco TME, que está disponible en Burlington Chemicals, Burlington, N.C., es un alquil mercaptano etoxilado particularmente preferido. También se prefieren los 2-feniletil mercaptanos etoxilados con aproximadamente 6,7 moles de etoxilación por mol de mercaptano.

Preferiblemente, los mercaptanos etoxilados oxidados se utilizan en la composición según la presente invención. En particular, se observa que los mercaptanos etoxilados oxidados proporcionan una inhibición de la corrosión excepcional sin inhibir la eliminación de incrustaciones de las superficies metálicas. Por lo tanto, mientras que se ha encontrado que los mercaptanos etoxilados proporcionan una inhibición de la corrosión excepcionales combinados con muy bajos niveles de pérdidas de metal cuando se utilizan conjuntamente con HEDP, adicionalmente se descubrió que los mercaptanos etoxilados oxidados proporcionan una inhibición de la corrosión incluso mayor cuando se utilizan conjuntamente con HEDP.

El mercaptano etoxilado puede oxidarse utilizando varios procedimientos, y el experto en la materia será capaz de oxidar los mercaptanos etoxilados siguiendo las orientaciones proporcionadas en este documento. Por ejemplo, procedimientos tales como los descritos en “Advanced Organic Chemistry” de Jerry March, 3ª edición, páginas 1089-1090, 1985, publicado por John Wiley & Sons, que se incorpora como referencia en su totalidad.

Por ejemplo, sin limitar la forma de oxidar los mercaptanos etoxilados, los mercaptanos etoxilados pueden oxidarse usando peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, como un ejemplo de oxidación de los mercaptanos etoxilados según la presente invención, los mercaptanos etoxilados pueden hacerse reaccionar con peróxido de hidrógeno, tal como utilizando una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que contiene preferiblemente aproximadamente del 1 al 70% en peso, más preferiblemente aproximadamente del 30 al 50% en peso, a una temperatura de preferiblemente aproximadamente 25°C a 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 40°C a 60°C, durante un periodo de tiempo suficiente para oxidar el mercaptano etoxilado, preferiblemente aproximadamente de 30 minutos a 8 horas, más preferiblemente aproximadamente de 1 a 2 horas.

El peróxido de hidrógeno residual puede eliminarse utilizando cualquier procedimiento para eliminar el peróxido de hidrógeno que no sea perjudicial o que no sea sustancialmente perjudicial para el mercaptano etoxilado oxidado. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno residual puede eliminarse aumentando el pH de la composición de reacción que contiene el mercaptano etoxilado oxidado y el peróxido de hidrógeno residual, o puede añadirse un catalizador para el peróxido de hidrógeno a la composición de reacción. Por lo tanto, por ejemplo, el pH de la composición de reacción puede aumentarse hasta al menos aproximadamente 10 y/o puede añadirse un catalizador, tal como al menos

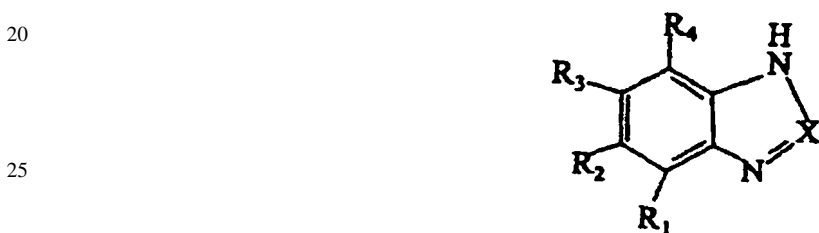
ES 2 288 971 T3

uno de platino, paladio, cloruro férrico, cloruro de cobalto y cloruro cúprico, a la composición de reacción. Aunque no hay un límite superior para el pH, preferiblemente el pH se mantiene por debajo de aproximadamente 14, estando un intervalo preferido en aproximadamente 10-12.

5 Sin desear quedar vinculado a teoría alguna, se cree que el componente azufrado del mercaptano etoxilado es oxidado en la reacción de oxidación a sulfóxido. Adicionalmente, se cree que al menos parte del sulfóxido es oxidado adicionalmente a sulfona. Por lo tanto, se cree que el mercaptano etoxilado oxidado contiene grupos sulfóxido y/o sulfona.

10 Para el propósito de la presente invención, el término mercaptano etoxilado puede incluir una mezcla de uno o más mercaptanos etoxilados, y el término mercaptano etoxilado oxidado (también denominado alternativamente en el presente documento como "derivados mercaptanos etoxilados") puede incluir mezclas de uno o más mercaptanos etoxilados oxidados. Adicionalmente, según la presente invención, puede haber mezclas de mercaptanos etoxilados y mercaptanos etoxilados oxidados.

15 Los compuestos de benzotriazol y bencimidazol usados en el procedimiento según la presente invención tienen la siguiente estructura:



30 en la que X es C o N, cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ es hidrógeno, halógeno, por ejemplo, cloro, cromo y/o yodo, o un grupo hidrocarbilo. Preferiblemente, R₁, R₂, R₃ y R₄ son hidrógeno, cloro o un alquilo o alquilo sustituido, que contienen preferiblemente de C₁ a C₈, más preferiblemente de C₁ a C₆, e incluso más preferiblemente de C₁ a C₄, que puede ser una cadena ramificada o lineal, y las sustituciones pueden incluir preferiblemente hidroxilo, sulfonato, fosfato, amino y grupos aromáticos. Muy preferiblemente, tres de los grupos R₁, R₂, R₃ y R₄ son hidrógeno, y el cuarto grupo R₁, R₂, R₃ y R₄ es un grupo alquilo que contiene de C₁ a C₈, más preferiblemente de C₁ a C₆, e incluso más preferiblemente de C₁ a C₄. Aún más preferiblemente, R₁, R₃ y R₄ son hidrógeno, y R₂ comprende de C₁ a C₆ átomos de carbono, más preferiblemente de C₁ a C₄ átomos. Los compuestos de benzotriazol preferidos incluyen benzotriazol, butil-benzotriazol (en el que R₂ es un grupo butilo), y tolitriazol (en el que R₂ es un grupo metilo). El tolitriazol también se conoce por su n° de Chemical Abstract como CAS# 29385-43-1, y algunos sinónimos incluyen tolutriazol, metil-1H-benzotriazol, 5-metilbenzotriazol, 5-metil-1,2,3-benzotriazol y cobratec tt-100.

40

Algunos compuestos de benzotriazol preferidos incluyen:

5-cloro benzotriazol

45

5,6-dimetil benzotriazol

tolitriazol (CAS# 29385-43-1)

benzotriazol (CAS# 95-14-7)

50

butil benzotriazol

etil benzotriazol

55

dietil benzotriazol

Algunos compuestos de bencimidazol preferidos incluyen:

bencimidazol [51-17-2] Aldrich Chemical, Milwaukee, Wis

60

5-metil bencimidazol [614-97-1] Aldrich Chemical, Milwaukee, Wis

2-metil bencimidazol [615-15-6] Aldrich Chemical, Milwaukee, Wis

65

En particular, los metales tratados según la presente invención pueden incluir, pero no se limitan a, acero dulce, acero de alta resistencia y baja aleación (HSLA), aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión y aceros de alta resistencia que generalmente son, pero no exclusivamente, aceros al carbono que contienen más del

ES 2 288 971 T3

0,15% en peso de carbono, incluso tanto como más de 0,2% en peso de carbono, e incluso tanto como más del 0,3% en peso en carbono, aceros que contienen más del 0,90% en peso de Mn, o aceros que contienen molibdeno, cromo o níquel como elemento de aleación. Preferiblemente, los metales tratados según la presente invención incluyen aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión, aceros de alta resistencia, metales soldados, incluyendo aceros soldados de alta resistencia, aceros que contienen zonas afectadas por el calor (HAZ) resultantes de un proceso de soldadura y aceros, incluyendo aceros dulces y aceros de alta resistencia acoplados galvánicamente a acero inoxidable, tales como acero inoxidable Inconel Alloy 600 (UNS N06600) o Inconel® Alloy 690 (UNS N06690).

Por ejemplo, los aceros de alta resistencia y los aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión según la presente invención incluyen SA-533 de calidad A (UNS K12521); SA-533 de calidad B (UNS K12539); AISI-1035 (UNS G10350); y SA-515 de Calidad 70 (UNS K03101). SA-533 de calidad A (UNS K12521) es un acero de alta resistencia a la tracción y bajo carbono que contiene hasta un 0,25% en peso de C, un 1,15-1,50% en peso de Mn, un 0,035% en peso de P, un 0,04% en peso de S, un 0,21% en peso de Si, un 0,45-0,60% en peso de Mo, y el resto de Fe, y generalmente se usa para el revestimiento de contenedores a presión. SA-533 de calidad B (UNS K12539) y SA-515 de Calidad 70 (UNS K03101) son de una naturaleza similar a SA-533 de calidad A (UNS K12521). SA-533 de calidad B contiene un 0,40-0,60% en peso de Ni además de los componentes del SA-533 de calidad A. AISI-1035 contiene un 0,31-0,38% en peso de C, un 0,60-0,90% en peso de Mn, hasta un 0,04% en peso de P, hasta un 0,05% en peso de S, el resto de Fe. SA-515 de calidad 70 contiene hasta un 0,35% en peso de C, hasta un 0,90% en peso de Mn, un 0,35% en peso de P, hasta un 0,04% en peso de S, un 0,15-0,30% en peso de Si, el resto de Fe.

Ampliando sobre la discusión de los metales soldados y las zonas afectadas por el calor, se hace referencia a Metallurgy, by B. J. Moniz, American Technical Publishers, Inc., Homewood, Illinois 60430, 1994, páginas 422-423. Por lo tanto, se observa que una junta de soldadura incluye tres regiones metalúrgicas distintas, que son el cordón de soldadura (que incluye el metal soldado), la zona afectada por el calor (que es una estrecha región del metal de base adyacente al cordón de soldadura, que es alterada metalúrgicamente durante el calentamiento de la soldadura), y el metal de base (es la región del metal que es unida mediante el proceso de soldadura y no está afectada metalúrgicamente por el calor de la soldadura).

La composición limpiadora se añade típicamente a los sistemas generadores de vapor, los intercambiadores de calor y otros recipientes a alta presión en los que se produce la transferencia de calor a un medio acuoso. Estos sistemas tienen a menudo superficies metálicas ferrosas en las que puede producirse una incrustación de magnetita.

La composición limpiadora se emplea preferiblemente en la zona secundaria del reactor de agua presurizada (PWR) de los generadores de vapor nucleares que contienen haces de tubos metálicos mantenidos en su sitio mediante láminas de tubo y placas de soporte.

La composición limpiadora puede añadirse a los sistemas, tales como los sistemas mencionados anteriormente, como un sistema de recirculación activa, por ejemplo, en el que sistema está operativo al menos parcialmente, y preferiblemente sustancialmente completamente, o alcanza completamente el rendimiento usual del sistema, tal como estando conectado. La composición limpiadora también puede añadirse preferiblemente en desconexión, tal como añadiendo la composición limpiadora a un generador de vapor nuclear en desconexión. La adición en desconexión incluye una limpieza estática en la que la composición limpiadora no se mueve o no se mueve sustancialmente, tal como en la que la composición limpiadora se añade a un recipiente y/o una tubería y no circula en los mismos. Adicionalmente, la adición en desconexión incluye la eliminación de las incrustaciones, en la que se provoca que la composición limpiadora fluya, tal como al ser agitada, tal como mediante el bombeo con un gas inerte, tal como nitrógeno, o al hacer que circule, tal como mediante una bomba y/o gravedad. Cuando se añade en desconexión, la composición limpiadora puede dejarse en contacto con la superficie metálica durante periodos prolongados de tiempo, tan largos como 7 días, incluso tan largos como 10 días, o más. Este periodo de tiempo variará dependiendo de la temperatura del agua y de la extensión y la cantidad de incrustaciones de magnetita en las superficies contenidas en los mismos. En particular, cuanto menor sea la temperatura mayor será el tiempo de contacto requerido para eliminar la incrustación. Por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 25°C a 100°C, en un sistema limpiador estático, la composición limpiadora puede ponerse en contacto con la superficie que se va a limpiar durante aproximadamente 3 horas a 10 días.

La composición limpiadora puede emplearse sola o como un precursor del uso de procedimientos de limpieza mecánicos tales como la limpieza de sedimentos mediante chorro a presión, la limpieza hidráulica del haz superior, tecnologías de ultrasonidos o cualquier técnica que esté destinada a eliminar el sedimento de óxido mediante medios físicos.

Típicamente, la composición limpiadora se añade como una disolución acuosa. Los componentes individuales de la composición pueden añadirse por separado o conjuntamente, dependiendo del sistema tratado en particular. Adicionalmente, la composición limpiadora puede añadirse sola al sistema que se va a tratar. La cantidad total de composición limpiadora que se va a añadir al sistema variará dependiendo de la cantidad de incrustación de magnetita y de la temperatura del agua. La composición limpiadora puede añadirse al sistema que se va a tratar en una cantidad que varía desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 50.000 partes de mercaptano etoxilado por millón de partes de disolución en el sistema, más preferiblemente aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20.000 partes de mercaptano etoxilado por millón de partes de disolución en el sistema, más preferiblemente desde aproximadamente 500 hasta 10.000 partes de mercaptano etoxilado por millón de partes de disolución en el sistema, incluso más

preferiblemente desde aproximadamente 1.000 hasta 5.000 partes de mercaptano etoxilado por millón de partes de disolución en el sistema, siendo un valor preferido aproximadamente 2.500 partes de mercaptano etoxilado por millón de partes de disolución en el sistema. Adicionalmente, la composición limpiadora puede añadirse al sistema que se va a tratar en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 hasta 200.000 partes de HEDP por millón de partes de disolución en el sistema, preferiblemente de 5.000 a 100.000 partes de HEDP por millón de partes de disolución en el sistema, incluso más preferiblemente de 20.000 a 80.000 partes de HEDP por millón de partes de disolución en el sistema, siendo un valor preferido aproximadamente 43.500 partes de HEDP por millón de partes de disolución en el sistema. Todavía adicionalmente, la composición limpiadora puede añadirse al sistema que se va a tratar en una cantidad que varía desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 50.000 partes de compuesto de benzotriazol y/o de bencimidazol por millón de partes de disolución en el sistema, más preferiblemente aproximadamente de 0,1 hasta aproximadamente 20.000 partes de compuesto de benzotriazol y/o de bencimidazol por millón de partes de disolución en el sistema, más preferiblemente desde aproximadamente 500 hasta 10.000 partes de compuesto de benzotriazol y/o de bencimidazol por millón de partes de disolución en el sistema, incluso más preferiblemente desde aproximadamente 1.000 hasta 5.000 partes de compuesto de benzotriazol y/o de bencimidazol por millón de partes de disolución en el sistema, siendo un valor preferido aproximadamente 2.500 partes de mercaptano etoxilado por millón de partes de disolución en el sistema.

La proporción ponderal entre el HEDP y al menos uno del mercaptano etoxilado y el mercaptano etoxilado oxidado variará desde aproximadamente 4 a 1 hasta aproximadamente 200 a 1, más preferiblemente desde aproximadamente 4 a 1 hasta 80 a 1, incluso más preferiblemente desde aproximadamente 4 a 1 hasta 50 a 1, siendo una proporción ponderal preferida aproximadamente de 17 a 1.

La proporción ponderal entre el HEDP y al menos uno de los compuestos de benzotriazol y bencimidazol variará desde aproximadamente 4 a 1 hasta 200 a 1, más preferiblemente desde aproximadamente 4 a 1 hasta 80 a 1, incluso más preferiblemente desde aproximadamente 4 a 1 hasta 50 a 1, siendo una proporción ponderal preferida aproximadamente de 17 a 1.

La composición limpiadora puede añadirse al sistema que se va a tratar con aditivos químicos adicionales que sirven para otros propósitos en el sistema. Esto resulta cierto tanto si el aditivo químico se añade con la disolución limpiadora como si está presente en el sistema acuoso.

Estos otros aditivos químicos pueden ser típicamente agentes reductores tales como ácido L-ascórbico, hidroquinona, sulfito sódico, dietilhidroxilamina, hidracina, ácido eritórbito o carbohidracida; polímeros aniónicos tales como carboxilatos (por ejemplo, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico y copolímeros de los mismos) ácidos poli(alquénil) fosfónicos; tensioactivos tales como ésteres de fosfato, óxido de polietileno, óxido de polipropileno y copolímeros de los mismos, amidas de ácidos grasos y alcoholes etoxilados; hidrotropos tales como xilensulfonato sódico e inhibidores de la corrosión, además de benzotriazoles y toliltriazol, que son conocidos inhibidores de la corrosión de cobre. Para el propósito de la presente invención, esta lista es meramente representativa y no pretende ser exclusiva.

Adicionalmente, se observa de nuevo, según se indicó anteriormente, que los procesos de la presente invención pueden incluir otros inhibidores de la corrosión además del mercaptano etoxilado y/o los mercaptanos etoxilados oxidados y los compuestos de bencimidazol y benzotriazol de la presente invención.

La composición limpiadora puede emplearse a un pH de al menos aproximadamente 5 o superior, más preferiblemente de al menos aproximadamente 6 o superior, con un intervalo preferido de aproximadamente 5 a 12, más preferiblemente aproximadamente de 6 a 12, e incluso más preferiblemente aproximadamente de 6 a 8. El pH de la composición limpiadora puede ajustarse, preferiblemente a un pH mayor de aproximadamente 5, más preferiblemente a un pH mayor de aproximadamente 6, y más preferiblemente a un pH de aproximadamente 6 a 8, usando diversos materiales que puedan aumentar el pH del sistema, preferiblemente usando sales de hidróxidos de metales alcalinos tales como NaOH o KOH, aminas orgánicas o amoníaco.

Además de la capacidad de eliminar depósitos de magnetita de superficies metálicas ferrosas, particularmente de la zona secundaria del PWR de los generadores de vapor nucleares, los presentes inventores anticipan que la composición limpiadora será eficaz en la limpieza preoperatoria de la caldera de sistemas de combustibles fósiles, la limpieza de calderas en desconexión y en conexión, la limpieza de sistemas refrigerantes en bucle abierto y cerrado e intercambiadores de calor. Adicionalmente, la presente invención puede utilizarse en cualquier sistema que requiera la eliminación de magnetita de aceros de alta resistencia.

La invención se describirá ahora con respecto a ciertos ejemplos que son meramente representativos de la invención y que no deben ser interpretados como limitantes de la misma

Ejemplos

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos no limitantes, que se proporcionan con un propósito representativo y que no deben interpretarse como limitantes del ámbito de la invención. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos son en peso salvo que se indique de otro modo.

ES 2 288 971 T3

Los acrónimos utilizados en los ejemplos para los ingredientes utilizados en los ejemplos se definen en la Tabla 1, proporcionando una columna de la Tabla 1 el nombre común del ingrediente, y proporcionando otra columna cómo se obtuvo el ingrediente, tal como mencionando su fuente o indicando cómo se preparó el compuesto químico.

5 Se realizaron estudios de corrosión y de disolución de óxido de hierro en un matraz de vidrio de tres cuellos de 250 mL. Este matraz se denomina recipiente del proceso. La superficie del recipiente se preparó aclarándola con varias alícuotas de acetona seguidas de agua desionizada. Entonces se introdujeron magnetita (0,5555 gramos, partículas con un tamaño nominal de 80 μm (micrómetros), Strem Chemical, Newburyport, MA) y agua desionizada (1 mL) en el recipiente del proceso formando una suspensión.

10 Las disoluciones limpiadoras de prueba se prepararon por separado. Los componentes de la disolución limpiadora se añadieron a agua desionizada (100 mL) en un vaso de precipitados de 250 mL de Pyrex. Entonces la disolución limpiadora se valoró al pH indicado en los ejemplos con hidróxido amónico. El volumen del vaso de precipitados se aumentó hasta 200 mL con agua desionizada, y la disolución se calentó a la temperatura de habitualmente 43°C (110°F), o según se indique, usando un baño de agua.

20 Cuando la limpiadora cogió temperatura, el recipiente del proceso que contiene la magnetita se colocó en el baño de agua y la disolución limpiadora se vertió lentamente en el recipiente del proceso, y se calentó hasta habitualmente 43°C (110°F), o según se indique. La disolución resultante contenía 2.000 ppm de magnetita como Fe, y la disolución limpiadora a la concentración deseada. Se colocó a un recorte en metálico, según se indica en los ejemplos, típicamente con un área superficial de aproximadamente 18,704 cm^2 horizontalmente en el recipiente de forma que estuviera completamente sumergido en la disolución limpiadora.

30 Antes de su uso, a los recortes metálicos se les aplicaron ultrasonidos en acetona durante diez minutos a temperatura ambiente. La superficie del recorte se preparó con un pulidor de pomez seguido por minuciosos aclarados con agua desionizada y un secado con nitrógeno comprimido. Se registraron los pesos iniciales de los recortes. Después de añadir el recorte al recipiente del proceso se insertaron el termómetro, la burbuja de aire y el adaptador de vidrio impermeabilizado en el recipiente del proceso. Se registraron la fecha y las condiciones iniciales (tiempo, pH, y temperatura). Entonces la disolución se mantuvo a la temperatura durante el tiempo de limpieza prescrito.

40 Después del tiempo de limpieza se registraron la temperatura, el peso del filtro seco y el tiempo. El recorte se retiró del recipiente del proceso con óxidos desprendidos aclarados suavemente en el recipiente del proceso. La superficie del recorte se sumergió en un ácido inhibidor durante 10 minutos y después se aclaró y se secó con una corriente de nitrógeno. Entonces se tomó el peso final del recorte. El rendimiento de la disolución se determinó mediante la filtración de la disolución limpiadora tratada en caliente a través de un filtro seco y previamente pesado de 0,2 μm usando una bomba de vacío ajustada a 68,9 KPa (10 psig). El papel de filtro usado se secó y se volvió a pesar. Se tomó una muestra del filtrado de la disolución limpiadora para el análisis del hierro mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP) y para la determinación del pH de la disolución final.

El rendimiento limpiador se evaluó usando los pesos de los recortes y de los filtros en las ecuaciones siguientes. Nótese que todos los pesos están expresados en gramos

45 Disolución (%)

$$\left(\frac{\text{peso inicial del óxido} - \text{peso final del óxido}}{\text{peso inicial del óxido}} \right) \times 100$$

50 Pérdidas de metal (micrómetros) μm

$$\left(\frac{\text{peso inicial del recorte} - \text{peso final del recorte}}{\text{densidad del recorte}} \right) / \text{área del recorte} \times 10.000$$

55 Inhibición de la corrosión (%)

$$\left(\frac{\text{pérdida de metal [sólo Burco THE]} - \text{pérdida de metal [con el segundo inhibidor]}}{\text{pérdida de metal [sólo Burco TME]}} \right) \times 100$$

65

ES 2 288 971 T3

La Tabla 1 describe los materiales utilizados en los ejemplos.

TABLA 1	
Material	Descripción
Burco TME	Alquil mercaptano etoxilado terciario con aproximadamente 8 moles de etoxilación por mol de mercaptano, disponible en Burlington Chemicals, Burlington, N.C.
ALCODET SK	Dodecil mercaptano etoxilado ramificado con 8 moles de etoxilación por mol de mercaptano, disponible en Shibley Chemicals*, Elyria, OH
Ácido tartárico	Aldrich Chemical, Milwaukee, WI
Butilbenzotriazol	PMC Specialties, Cincinnati, OH
Tolltriazol (TTA)	PMC Specialties, Cincinnati, OH
CCI-801	Alquiltiopoli-amino-amida, disponible en Petrolite, St. Louis, MO
Belcor 590	Ácido policarboxílico, FMC Corp.
Dibutiltiourea	Dibutiltiourea, disponible en Aldrich, Milwaukee, WI
Inhibidor R	Ácido fosfórico/dietiltiourea
Bricorr 288	Disolución de sal sódica al 40% en peso de una mezcla fosfo-ácido carboxílico, Albright & Wilson Americas Inc., Glen Allen, VA
Polyrad 1110	Hidroabietilamina técnica etoxilada (11 moles), Hercules Incorporated, Wilmington DE
Ácido cítrico	Aldrich Chemical, Milwaukee, WI
Ácido glucónico	Aldrich Chemical, Milwaukee, WI
Polyrad 515	Hidroabietilamina técnica etoxilada (5 moles), Hercules Incorporated, Wilmington, DE
2-Fenyl-w-imidazolina	Sigma Chemical, St. Louis, MO
Ácido glucoheptónico	Aldrich Chemical, Milwaukee, WI
NaNO ₂	Aldrich Chemical, Milwaukee, WI
Tensioactivo catiónico	Hercules Incorporated, Wilmington DE
CMC	Carboximetil celulosa; Sigma Chemical, St. Louis, MO
Catecol	Aldrich Chemical, Milwaukee, WI
Polyrad 515A	Hidroabietilamina técnica etoxilada (5 moles) en

ES 2 288 971 T3

	isopropanol, Wilmington DE
5	Polyrad 1110A
	Hidroabietilamina técnica etoxilada (10 moles) en isopropanol, Wilmington DE
	5-metil bencimidazol
	Aldrich Chemical, Milwaukee, WI
10	Pectina
	Aldrich Chemical, Milwaukee, WI
	Hexametileno tetraamina
	Johnson Matthey, Ware Hill, MA
15	*Elaborado por Rhone-Poulenc

Ejemplos 1-4 y Ejemplos Comparativos C1-C26

En estos ejemplos se utilizó el procedimiento según se mencionó anteriormente para probar los recortes de ASTM 533 de calidad A, obtenidos en Metal Samples, Munford, AL. Se probó HEDP al 4,35% en peso en presencia de Burco TME como inhibidor primario de la corrosión a una concentración del 0,25% en peso (salvo que se indique de otro modo), con o sin la presencia de un inhibidor secundario de la corrosión a 43°C (110°F), a pH 6,5 durante 72 horas, siendo la magnetita con un tamaño de partícula de 80 μm (micrómetros) igual a 2.000 ppm de Fe.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 288 971 T3

La Tabla 2 ilustra los resultados de estas pruebas, como sigue:

Tabla 2				
Ejemplo	Inhibidor primario Burco TME (% en peso)	Inhibidor secundario (al 0,25% en peso cuando está presente)	% de inhibición de la corrosión	% de disolución del óxido
1	0,25	Butilbenzotriazol	92,6	38,17
2	0,25	Tolltriazol	90,5	50,79
3	0,25	Tolltriazol	93,4	46,13
4	0,25	5-metil bencimidazol	94,8	35,16
C-1	0,25	--	-4,8	71,24
C-2	0,25	--	4,8	68,02
C-3	0,50	--	47,7	50,98
C-4	0,25	Ácido tartárico	73,1	52,57
C-5	0,25	CCI-801	68,7	59,94
C-6	0,25	Belcor 590	69,7	-38,37
C-7	0,25	Dibutiltiourea	96,9	2,03
C-8	0,25	Tensioactivo catiónico	-174,4	7,41
C-9	0,25	Inhibidor R	1,8	65,89
C-10	0,25	Alcodet SK	49,9	75,26
C-11	0,25	Bricorr 288	18,1	51,12
C-12	0,25	Polyrad 1110	91,0	11,50
C-13	0,25	Ácido cítrico	-171,8	52,71
C-14	0,25	Ácido glucónico	54,3	50,03
C-15	0,25	Polyrad 515	61,6	4,56
C-16	0,25	2-Fenyl-2-imidazolina	62,9	47,97
C-17	0,25	Ácido glucoheptónico	64,0	42,52
C-18	0,25	NaNO ₂	-31,4	20,13
C-19	0,0	Tensioactivo catiónico	-68,1	46,83
C-20	0,25	CMC	59,6	52,16
C-21	0,25	Catecol	67,6	77,80
C-22	0,25	Polyrad 515A	77,6	13,51
C-23	0,25	Polyrad 1110 ¹	90,2	0,59

ES 2 288 971 T3

C-24	0,25	Pectina-	62,3	66,45
C-25	0,25	Ácido glucoheptónico	57,9	50,49
C-26	0,25	Hexametileno tetraamina	50,2	47,68
1 – Pueden haber sido Polyrard 1110A				

Según se demuestra en la Tabla 2, la composición inventiva se confirmó inesperadamente más eficaz para inhibir la pérdida de metal de base en AISI 533A con una pérdida aceptable en la disolución del óxido metálico que cualquiera de las demás composiciones que se probaron.

Ejemplos 5-14 y Ejemplos Comparativos C5A-C14A

Se realizaron pruebas adicionales usando disoluciones acuosas de HEDP al 4,35% en peso, durante 72 horas, a pH 6,5, 43°C (110°F), que contienen Burco TME solo o Burco TME con tolitriazol.

Los recortes fueron suministrados por Metal Samples, Munsford, ill. Los recortes de HAZ se produjeron como sigue:

se soldaron dos bloques de material 533A a cada lado de un bloque de acero al carbono 1018 usando SMAW (soldadura por arco metálico protegido). Los recortes se cortan del bloque resultante. Los recortes pueden tomarse del 533A, del 1018, o de las áreas SMAW. Los recortes tomados de las áreas 533A o 1018 directamente adyacentes a las áreas soldadas son los recortes de HAZ, debido a la exposición de estos recortes al calor de la soldadura. Los recortes de HAZ usados en esta prueba se tomaron de la porción del material 533A expuesta al calor de la soldadura.

Estos resultados se presentan en la Tabla 3, como sigue:

Metal en recorte	Tabla 3			
	Ejemplo n°	Pérdida de metal, μm (micrómetros) con un 0,25% en peso de Burco, un 0,25% en peso de TME, Burco y un 0,25% en peso de tolitriazol	Ejemplo n°	Pérdida de metal, μm (micrómetros) con un 0,25% en peso de Burco TME
AISI533A		2,2 ¹	C-5A	27,33
1010LCS	6	0,53 ¹	C-6A	0,55 ¹
1015 LCS	7	1,14	C-7A	--
1018 LCS	8	1,11	C-8A	--
1035 LCS	9	0,95	C-9A	5,37
Alloy 409*	10	0,16	C-10A	0,19
Alloy 600*	11	0,05	C-11A	-
SA 515 de calidad 70	12	0,8	C-12A	-
SMAW - 7018	13	1,1	C-13A	5,39
533A - HAZ	14	1,16 ¹	C-14A	4,31
* comparativo 1 – Media de múltiples muestras				

ES 2 288 971 T3

Según se demuestra en la Tabla 3, la composición se confirmó más eficaz para inhibir la pérdida de metal de base que las composiciones que contienen Burco TME solo cuando se aplica a metales soldados tales como SMAW 7018, metales usados típicamente para el revestimiento de contenedores a presión, tales como AISI 533A, SMAW 7018, y metales que han sido sometidos a altas temperaturas en el proceso de soldadura, tales como 533A-HAZ. Aun adicionalmente, se observa que AISI-1035 LCS, es similar a AISI-1010 LCS, pero contiene mayores niveles de carbono, y es más fuerte y más duro, tiene una pérdida de metal significativamente reducida cuando se trata con una composición según la presente invención en comparación con una composición que contiene Burco TME en ausencia de tolitriazol.

10 Ejemplo 15

15 Siguiendo el procedimiento establecido en los Ejemplos 5-14, las Tablas 4 y 5, a continuación, muestran los resultados como índices de pérdidas de metal que se observaron para los aceros de bajo carbono 533A y AISI-1010 con y sin inhibidor.

Tabla 4 – índices de corrosión de 533 A		
	(Mils) mm por año (mpa)	Pérdida de metal µm (micrómetros)
4,35% en peso de HEDP (sin inhibidor)	(538) 13,66	112
4,35% en peso de HEDP y 0,25% en peso de Burco TME	(137) 3,48	28,6
4,35% en peso de HEDP y 0,25% en peso de Burco TME	(125) 3,18	26,0
4,35% en peso de HEDP, 0,25% en peso de Burco TME, 0,25% en peso de TTA	(10,5) 0,27	2,20

Tabla 5 - índices de corrosión de 1010		
	(Mils) mm por año (mpa)	Pérdida de metal µm (micrómetros)
4,35% en peso de HEDP (sin inhibidor)	-	-
4,35% en peso de HEDP y 0,25% en peso de Burco TME	(3,67) 0,093	0,55
4,35% en peso de HEDP, 0,25% en peso de Burco TME, 0,25% en peso de TTA	(3,53) 0,089	0,53

60 Ejemplo 16

Se realizaron pruebas galvánicas simples usando disoluciones acuosas de HEDP al 4,35% en peso, durante 72 horas, a pH 6,5, 43°C (110°F), que contienen Burco TME solo o Burco TME con tolitriazol. Los recortes de prueba de 1010 LCS o ASTM 533A se fijaron a un recorte de acero inoxidable Inconel® Alloy 600 de forma que toda la superficie de los recortes estuviera conectada eléctricamente. Se usó piezas de teflón para limitar los efectos galvánicos sobre la metalurgia que se iba a probar. Los recortes de metal acoplados, cada uno con un área superficial de aproximadamente 18,704 cm², se colocaron horizontalmente en el recipiente de forma que estuviera completamente sumergido en la disolución limpiadora. Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

ES 2 288 971 T3

Tabla 6 - 533 A acoplado galvánicamente a acero inoxidable Alloy 600		
	(Mils) mm por año (mpa)	Pérdida de metal μm (micrómetros)
4,35% en peso de HEDP y 0,25% en peso de Burco TME	(46,14) 1,172	9,63
4,35% en peso de HEDP, 0,25% en peso de Burco TME, 0,25% en peso de TTA	23,48 0,596	4,90

Tabla 7 - LCS 1010 acoplado galvánicamente a acero inoxidable Alloy 600		
	(Mils) mm por año (mpa)	Pérdida de metal μm (micrómetros)
4,35% en peso de HEDP y 0,25% en peso de Burco TME	(19,07) 0,484	3,98
4,35% en peso de HEDP, 0,25% en peso de BurcoTME, 0,25% en peso de TTA	13,85 0,352	2,89

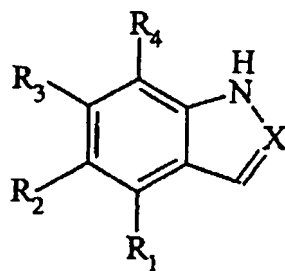
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para limpiar incrustaciones que contienen óxido de hierro de una superficie de al menos uno de
 5 aceros de alta resistencia, aceros usados para el revestimiento de contenedores a presión, metales soldados, aceros
 acoplados galvánicamente a aceros inoxidable y aceros que contienen zonas afectadas por el calor (HAZ) resultantes
 de un proceso de soldadura, que comprende poner en contacto la superficie con una composición que comprende
 ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico, y al menos uno de mercaptano etoxilado y mercaptano etoxilado oxidado, y
 al menos uno de un compuesto de benzotriazol y bencimidazol con la siguiente estructura:

10

15

20



en la que X es C o N, cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ es hidrógeno, halógeno o un grupo hidrocarbilo.

25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada uno de R₁, R₂, R₃ y R₄ es hidrógeno o un alquilo o alquilo sustituido.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que el alquilo o alquilo sustituido contiene de C₁ a C₈.

30 4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que el alquilo o alquilo sustituido contiene de C₁ a C₄.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que tres de los grupos R₁, R₂, R₃ y R₄ son hidrógeno, y el cuarto grupo de R₁, R₂, R₃ y R₄ comprende un grupo alquilo o alquilo sustituido.

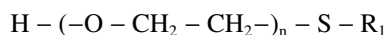
35 6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que el alquilo o alquilo sustituido contiene de C₁ a C₄.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que X es N y el compuesto de benzotriazol es butilbenzotriazol o tolitriazol.

40 8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que X es C y el compuesto de bencimidazol es 5-metilbencimidazol.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho mercaptano etoxilado tiene la fórmula:

45



en la que R₁ es un grupo hidrocarbilo, n es de 1 a 100, y dicho mercaptano etoxilado oxidado comprende derivados oxidados del mismo.

50

10. El procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que la superficie comprende un acero con un contenido en carbono mayor del 0,15% en peso.

55

60

65