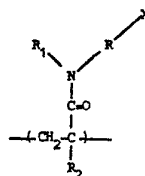


84 847 -8 MAR 1967  
al. 8

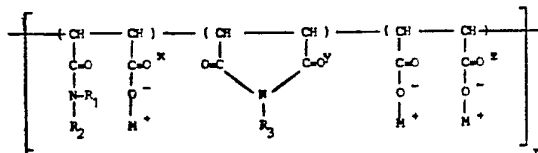
## - R E S U M O -

"PROCESSO PARA AUMENTAR O PODER DE INIBIDORES  
DE CORROSÃO EM SISTEMAS AQUOSOS "

A presente invenção refere-se a um processo para inibir a corrosão em águas de refrigeração industriais que contêm uma certa dureza e têm um pH de pelo menos 6,5, mediante a adição doseada à água de uma composição que compreende um fosfato inorgânico solúvel em água capaz de inibir a corrosão num ambiente aquoso alcalino e um polímero hidrocarbonado que contém polímeros de acrilamida N-substituída com a seguinte estrutura de amida



em que  $\text{R}_2$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_1$  é hidrogénio ou alquilo e  $\text{R}$  é alquileno ou fenileno e  $\text{X}$  é sulfonato, (poli)-hidroxilo, (poli)-carboxilo ou carbonilo e suas combinações ou contendo monopolímeros, copolímeros e terpolímeros derivados de anidrido maleico possuindo unidades de ácido maleâmico N-substituído, unidades de maleimida N-substituída e unidades de ácido maleico ( e sais) possuindo a seguinte estrutura



1 em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são, cada um independentemente dos outros,  
escolhidos do conjunto que consiste em hidrogénio, hidroxilo,  
carbóxi-alquilo, carbóxi-amida, fenilo, fenilo substituído, al-  
quilo linear ou ramificado com 1 a 10 átomos de carbono e al-  
5 quilo substituído com 1 a 10 átomos de carbono, em que o su-  
bstituente é ácido fosfónico; ácido fosfínico; éster de fos-  
fato; ácido sulfónico; éster de sulfato; carboxamida, (poli)  
carbóxi e (poli)-hidróxi, alcóxi e grupos éster de carboxila-  
to; e respectivas combinações.

10

15

20

25

30

35

1

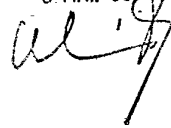
5

20

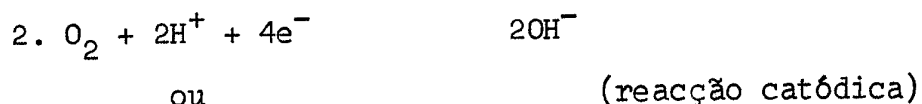
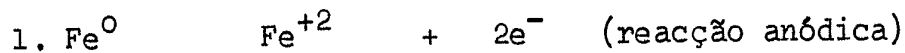
25

35

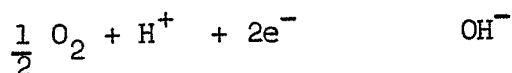
-8 MAR 1967



1 A corrosão do ferro em água que contém oxigénio dissolvido sabe-se que ocorre por acção dos seguintes processos electroquímicos associados:



ou



10 A inibição da corrosão do metal por água que contém oxigénio dissolvido tipicamente envolve a formação de barreiras de protecção sobre a superfície do metal. Estas barreiras evitam que o oxigénio atinja a superfície do metal e provoque a sua oxidação. A fim de funcionar como inibidor de corrosão, qualquer aditivo químico deve facilitar este processo de tal maneira que se forme e se mantenha uma barreira impermeável ao oxigénio. Isto pode fazer-se por interacção ou com a reacção da semi-célula catódica ou da semi-célula anódica.

20 Os inibidores podem interactuar com a reacção anódica (1) fazendo com que o  $\text{Fe}^{+2}$  resultante forme uma barreira impermeável que evite a corrosão posterior. Isto pode realizar-se incluindo ingredientes na composição do inibidor que:

reajam directamente com  $\text{Fe}^{+2}$  provocando a sua precipitação;

25 facilitem a oxidação de  $\text{Fe}^{+2}$  com obtenção de  $\text{Fe}^{+3}$  cujos compostos são tipicamente menos solúveis; ou promovam a formação de compostos de  $\text{Fe}^{+3}$  insolúveis.

30 A redução de oxigénio nos cátodos de corrosão proporciona outro meio por meio do qual os inibidores podem actuar. A reacção 2 representa a semi-reacção da célula em que o oxigénio é reduzido durante o processo de corrosão. O produto desta reacção é o ião hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ). Por causa desta formação de hidroxilo, o pH da superfície dos metais que sofrem corro-

35

1 são mediada por oxigénio é geralmente muito maior do que a do  
meio que a rodeia. Muitos compostos são menos solúveis a ele  
vados valores de pH. Estes compostos podem precipitar nos cá-  
todos de corrosão e actuar como inibidores efectivos de cor-  
5 rosão se a sua forma precipitada for impermeável ao oxigénio  
e for electricamente não condutora.

A utilização de fosfatos inorgânicos e de fosfonatos  
em associação com um inibidor limite a fim de controlar a  
corrosão por água oxigenadas é descrita pela Patente Norte-  
10 -Americana Nº. 4 303.568. Este método é posteriormente melhor  
elaborado pela Patente Norte-americana Nº. 4.443.340, que re-  
fere que uma composição constituída apenas por fosfatos inor-  
gânicos e um inibidor polimérico origine uma acção inibidora  
superior na presença de ferro dissolvido.

15 O presente invento refere-se a composições para inibi-  
ção da corrosão que consistem em fosfatos inorgânicos, opcio-  
nalmente fosfonatos, opcionalmente azóis aromáticos e uma sé-  
rie única de polímeros derivatizados. A utilização destes po-  
límeros tem como resultado um aumento da inibição da corro-  
20 são significativamente melhor. Os agentes de derivatização  
de acordo com o presente invento são grupos hidrocarbonados  
que contem uma função amino e pelo menos um dos seguintes  
grupos:

- 1) (poli) hidróxi-alquil(arilo);
- 25 2) ácidos alquil-carboxílicos e aril(poli)-car-  
boxílicos e respectivos ésteres;
- 3) análogos de amino-alquil-(arilo) e de amina  
quaternizados;
- 4) alquil-(aril) halogenado;
- 30 5) (poli)-éter alquílico-(arílico);
- 6) (di)-alquilo;
- 7) ácido alquil-fosfórico;
- 8) ácido alquil-ceto-carboxílico;
- 9) ácido hidroxialquil-sulfónico; e
- 35 10) ácido (aril)-alquil-sulfónico, em que o prefixo  
poli se refere à presença de 2 ou mais des-  
ses grupos funcionais.

1 O processo de derivatização de acordo com o presente  
invento inclui a amidação directa de ácidos polialquil-carbo-  
xílicos e a trans-amidação de copolímeros contendo ácidos  
carboxílico e unidades de (met)acrilamida.

5 Para as finalidades do presente invento, o termo  
acrilo inclui também o termo metacrilo .

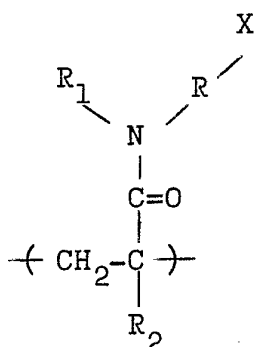
São particularmente vantajosos os polímeros de acordo  
com o presente invento que contêm unidades de sulfometilami-  
da (AMS), sulfoetilamida (AES), sulfofenilamida (APS) 2-hi-  
10 dróxi-3-sulfopropilamida (HAPS) e 2 3-di-hidróxi-propilamida  
que são produzidos por trans-amidação usando homopolímeros  
e copolímeros de acrilamida incluindo terpolímeros que têm  
uma percentagem molar de acrilamida ou de unidades homólogas  
igual a pelo menos cerca de 10%. A trans-amidação realiza-  
15 -se usando reagentes tais como ácido amino-metano-sulfónico  
ácido 2-amino-etano-sulfónico ( taurina), ácido 4-amino-ben-  
zeno-sulfónico ( ácido p-sulfanílico). ácido 1-amino-2-hidró-  
-xi-3-propano-sulfónico ou 2.3-di-hidróxi-propilamina em meio  
aquoso ou semelhantemente polar a temperaturas da ordem de  
20 cerca de 150°C. Uma vez iniciadas, as reacções prosseguem  
essencialmente até serem completas.

Outros sulfonatos poliméricos particularmente vanta-  
josos de acordo com o presente invento são produzidos por  
uma reacção de adição entre um ácido amino-sulfónico tal como  
25 ácido sulfanílico e taurina e os seus sais de sódio e um co-  
polímero de anidrido maleico e um composto vinílico tal como  
estireno, éter de metil vinílico ou (met)acrilamida.

Verificou-se que os polimeros hidrocarbonados deriva-  
tizados depois da polimerização de acordo com o presente in-  
30 vento podem ser utilizados em associação com fosfatos e/ou  
fosfonatos para proporcionar composições de inibidores da  
corrosão muito eficazes para água de arrefecimento, água de  
caldeiras, água industrial e de processos de tratamento de  
petróleo e água de perfuração de poços de petróleo. Os resul-  
35 tados dos ensaios apresentados na presente Memória Descriti-

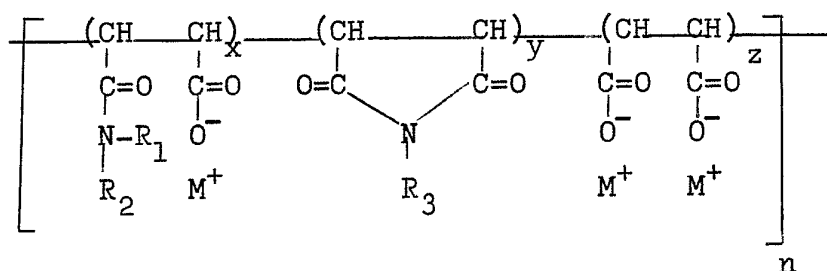
va mais adiante mostram que estas substancias melhoram efec-  
tivamente a inibição da corrosão dos fosfatos e/ou fosfonatos.  
Os componentes eminentemente úteis de acordo com o presente  
invento incluem:

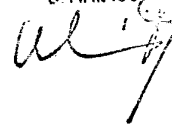
- 1) polímeros de amida N-substituida contendo uma  
estrutura de amida seguinte:



na qual  $\text{R}_2$  é hidrogénio ou metilo,  $\text{R}_1$  é hidrogénio ou alquilo  
e  $\text{R}$  é alquilenos ou fenilenos, e  $\text{X}$  é sulfonato, (poli)-hidroxila-  
do, (poli)-carboxila ou carbonila e suas combinações; e

2) homopolímeros, copolímeros e terpolímeros de ani-  
drido maleico derivatizados tendo unidades de ácido maleâmico  
N-substituído, unidades de maleimida N-substituída e unidades  
de ácido maleico ( e sais ) que têm a seguinte fórmula de es-  
trutura:





- 1 na qual  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são, cada um independentemente dos outros  
escolhidos do conjunto que consiste em hidrogênio, hidroxilo,  
carboxilalquilo, carboxamida, fenilo, fenilo-substituído, al-  
quilo linear ou ramificado com 1 até 10 átomos de carbono, e  
5 alquilo substituído com 1 até 10 átomos de carbono, em que o  
substituente pode ser (poli)-hidroxilo; carbonilo; ácido sul-  
fônico; éster de sulfato; alcóxi; éster de carboxilato; car-  
boxamida e grupos (poli)-carboxílicos; e suas combinações; e  
 $M^+$  pode ser  $H^+$ , um dos iões de metais alcalinos, um dos iões  
10 de metais alcalino-terrosos ou um ião amônio e em que:  
 $n$ = número de moles totais de unidades maleicas derivatizadas  
e não derivatizadas existentes no polímero e é um número in-  
teiro compreendido dentro do intervalo de 10 até cerca de  
1200;  
15  $x$ = fracção em moles de unidades de ácido maleâmico (sal)  
existente no polímero e pode variar desde 0 até cerca de 1,0;  
 $y$ = fracção molar de unidades de maleimida existentes no polí-  
mero e pode variar desde 0 até cerca de 0,95; e  
20  $z$ = fracção molar de unidade de ácido maleico (sais) existen-  
tes no polímero e pode variar desde 0 até cerca de 0,95, sen-  
do  $x+y+z=1$

25 Algumas espécies derivatizadas de ácido acrílico/acri-  
lamida

Muito embora as composições sejam mais completamente  
descritas nas Tabelas adiante indicadas, algumas espécies es-  
pecíficas que pertencem ao âmbito do presente invento inclu-  
30 em polímeros de ácido acrílico/acrilamida que foram derivati-  
zados.

Revestem-se de particular interesse os polímeros que  
foram derivatizados de maneira a incluir sulfometil-acrila-  
35 mida. Estes polímeros preferivelmente têm um peso molecular

1 compreendido dentro do intervalo de 7.000 até 82 000 e uma  
proporção molar compreendida dentro da gama de AA(13-95)/Am  
(D-73)/AMS (5-41). Uma composição mais preferida das mesmas  
5 espécies deve ter o peso molecular compreendido dentro do  
intervalo de 10 000 até 40 000 e uma proporção molar compreen-  
dida dentro da gama de AA(40-90)/Am (D-50)/AMS(10-40).

A espécie derivatizada que inclui 2-sulfo-etil-acri-  
lamida com peso molecular compreendido dentro do intervalo  
de 6 000 e 56 000 e uma proporção molar dentro da gama de AA  
10 (19-95)/Am(0-54)/2-AES(5-58) é também uma espécie preferida  
de acordo com o presente invento.

Uma espécie mais preferida contém 2-sulfo-etil-acri-  
lamida com uma massa molecular compreendida dentro do inter-  
valo de 10 000 até 40 000 uma proporção molar compreendida  
15 dentro da gama de AA(40-90)/Am(0-50)/2AES(10-40).

O polímero que contém sulfo-etil-acrilamida e tem uma  
massa molecular compreendida dentro do intervalo desde 5 000  
até 80 000 e uma proporção molar compreendida dentro da gama  
AA(20-95)/Am(0-50)/sulfo-fenil-acrilamida (5-70) é também uma  
20 espécie preferida de acordo com o presente invento. Uma espé-  
cie mais preferida utiliza um agente de derivatização de sul-  
fo-fenil-amina com um peso molecular compreendido dentro do  
intervalo de 10 000 até 40 000 e uma proporção molar compreen-  
dida dentro da gama de AA(40-90)/Am (0-50)/sulfo-fenil-acri-  
25 lamida (10-40).

O polímero que contém 2-hidroxi-3-sulfopropil-acrila-  
mida e que tem uma massa molecular compreendida dentro do in-  
tervalo de 11000 até 69 000 e uma proporção molar compreendi-  
da dentro da gama de AA(20-95)/Am(0-50)/HAPS(5-70) é também  
30 preferido. Uma espécie mais preferida que utiliza o mesmo  
agente de derivatização tem uma massa molecular compreendida  
dentro do intervalo de 10 000 até 40 000 e uma proporção mo-  
lar compreendida dentro da gama de AA(40-90)/Am(0-50)/HAPS  
(10-40).

35 Outra espécie preferida é o polímero que contém N-(2

1 -metil-1,3-di-hidroxi)-propil-acrilamida e que tem uma massa  
molecular compreendida dentro do intervalo de 5 000 até  
80 000 e uma proporção molar compreendida dentro da gama de  
AA(20-95)/Am (0-50)/N-(metil-1,3-di-hidroxi)-propil-acrila-  
5 mida (5-70). Uma espécie mais preferida que utiliza este agen-  
te de derivatização tem uma massa molecular compreendida den-  
tro do intervalo de 10 000 até 40 000 e uma proporção molar  
compreendida dentro da gama de AA(40-90)/Am(0-50)/N-(2-metil-  
1,3-di-hidroxi)-propil-acrilamida (10-40).

10 Outra espécie preferida é o polímero que contém N-  
(2,3-di-hidroxi)-propil-acrilamida e que tem uma massa mole-  
cular compreendida dentro do intervalo de 5 000 até 80 000  
e uma proporção molar compreendida dentro da gama de AA(20-  
-95)/Am (0-50)/N-(2,3-di-hidroxi)-propil-acrilamida (5-70).  
15 Uma espécie mais preferida que utiliza este agente de deri-  
vatização tem uma massa molecular compreendida dentro do in-  
tervalo de 10 000 até 40 000 e uma proporção molar compreen-  
dida dentro da gama de AA(40-90)/Am(0-50)/N-(2,3-di-hidroxi)-  
-propil-acrilamida (10-40).

20 Outra espécie preferida é o polímero derivatizado  
que inclui tris-(hidroxi-metil)-metil-acrelamida tendo uma  
massa molecular compreendida dentro do intervalo de 5 000  
até 80 000 e uma proporção molar compreendida dentro da gama  
de AA(20-95)/Am (0-50)/tris-(hidróxi-metil)-metil-acrilamida  
25 (5-70). Uma espécie mais preferida que inclui aquela unidade  
polimérica derivatizada tem uma massa molecular compreendida  
dentro do intervalo de 10 000 até 40 000 e uma proporção  
molar compreendida dentro da gama de AA(40-90)/Am(0-50)/tris-  
-(hidróxi-metil)-metil-acrilamida (10-40).

30 Outra espécie preferida é o polímero derivatizado  
com carboxipentil-acrilamida que tem uma massa molecular  
compreendida dentro do intervalo de 5 000 até 80 000 e uma  
proporção molar compreendida dentro da gama de AA(20-95)/Am  
(0-50)/carboxipentil-acrilamida (5-70). Uma espécie mais pre-  
35 ferida que utiliza este agente de derivatização tem uma massa

1 molecular compreendida dentro do intervalo de 10 000 até  
40 000 e uma proporção molar compreendida dentro da gama de  
AA(40-90)/Am(0-50)/carboxipentil-acrilamida (10-40).

5 Outra espécie preferida é o polímero derivatizado  
com N-(1,2-dicarbóxi)-etil-acrilamida que tem uma massa mole-  
cular compreendida dentro do intervalo de 5 000 até 80 000 e  
uma proporção molar compreendida dentro da gama de AA(20-95)  
/Am(0-50)/N-(1,2-dicarbóxi)-etil-acrilamida (5-70). Uma espé-  
cie mais preferida que utiliza este agente de derivatização  
10 tem uma massa molecular compreendida dentro do intervalo de  
10 000 até 40 000 e uma proporção molar compreendida dentro  
da gama de AA(40-90)/Am(0-50)/N-(1,2-dicarbóxi)-etil-acrila-  
mida (10-40).

15 Algumas espécies derivatizadas de acordo com o presente  
invento que têm unidades de ácido maleico N-substituído

20 O presente invento também inclui polímeros que con-  
têm um esqueleto de anidrido maleico que foi derivatizado.  
Algumas das espécies preferidas incluem um esqueleto de ani-  
drido maleico derivatizado contendo unidades de ácido malei-  
co N-substituído, unidades de ácido maleoâmico N-substituído  
ou unidades de ácido maleico. Adicionalmente, o esqueleto  
25 da cadeia pode incluir outros comonomeros polimerizados "V".

As espécies preferidas incluem um polímero hidrocar-  
bonado que tem o comonomero "V" = éter alquil-vinílico (al-  
quilo = alquilo em  $C_1-C_4$ ) e que tem uma massa molecular com-  
preendida dentro do intervalo de 3 000 até 100 000 em que o  
30 agente derivatizante é taurina ou os respectivos sais e uma  
proporção molar de taurato para n ( em que n = número de mo-  
les totais de unidades de anidrido maleico derivatizadas e  
não derivatizadas existentes no polímero) desde 0,2: 1 até  
1:1.

35 Outra espécie preferida é o comonomero "V" = éter

-8 MAR 1967

1 alquil-vinílico ( alquilo = alquilo em  $C_1$  a  $C_4$  ) em que o agente derivatizante é ácido amino-aril-sulfônico ou os respectivos sais e a massa molecular está compreendida dentro do intervalo de 3 000 até 100 000.

5 Outra espécie preferida possui o comonomero com esqueleto de "V" = éster alquil-vinílico ( $C_1 - C_4$  ); e é derivatizado com ácido 4-aminofenil-sulfônico e com a massa molecular compreendida dentro do intervalo de 3 000 até 100 000.

10 Outra espécie preferida tem o comonomero "V" = éter alquil-vinílico ( $C_1 - C_4$  ); e é derivatizado com 4-amino-fenol e possui uma massa molecular compreendida dentro do intervalo de 3 000 até 100 000.

15 Outra espécie preferida tem o comonomero "V" = éter alquil-vinílico (alquilo = alquilo em  $C_1 - C_4$  ); e é derivatizado com monoalquilamino ou dialquilamino (alquilo =  $C_1 - C_4$  ) e a sua massa molecular está compreendida dentro do intervalo de 3 000 até 100 000.

20 Outra espécie preferida inclui o comonomero "V" = alquilenos em  $C_2 - C_6$  ; e é derivatizado com taurina ou sal de taurina sendo a proporção molar de taurato para n compreendida dentro da gama de 0,2; 1 até 1: 1; e tem uma massa molecular compreendida dentro do intervalo de 3 000 até 40 000.

25 Outra espécie preferida inclui um comonomero "V" = estireno; e é derivatizado com ácido amino-fenil-sulfônico e tem uma massa molecular compreendida dentro do intervalo de 3 000 até 20 000.

30 Outra espécie preferida inclui um comonomero "V" = estireno sulfonado; e é derivatizado com ácido amino-fenil-sulfônico e tem uma massa molecular compreendida dentro do intervalo de 3 000 até 20 000.

35 Outra espécie preferida inclui o comonomero "V" = (met)acrilamida; um agente derivatizante de taurina com uma proporção molar de taurato para N compreendida dentro do intervalo desde 0,5: 1 até 1: 1 e uma massa molecular compreendida dentro do intervalo de 3 000 20 000.

*ul*

1 Geralmente a proporção molar de V para N está compreen-  
dida dentro do intervalo desde 3 : 1 até 1 : 3. Mais preferi-  
velmente a proporção fica dentro do intervalo de 1,5 : 1 até  
1 : 1, 5 .

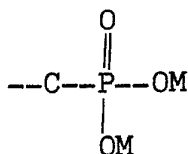
5

Os fosfonatos

10 Geralmente pode usar-se qualquer fosfonato solúvel em  
água que seja capaz de proporcionar inibição à corrosão em  
sistemas alcalinos. Veja-se a Patente Norte-Americana Nº.  
4 303 568 que tem uma lista dum certo número de fosfonatos  
representativos. A respectiva memória descritiva é incorpora-  
da na presente a título da referência.

15 Os compostos de ácido organo-fosfônico são os que têm  
uma ligação de carbono a fósforo, isto é,

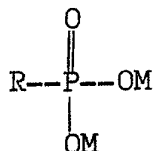
20



25

Os compostos compreendidos dentro do âmbito da descrição  
acima referida geralmente estão incluídos numa ou talvez três  
categorias que são respectivamente expressas pelas seguintes  
fórmulas gerais:

30



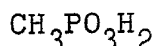
35

por exemplo, metilo, etilo, butilo, propilo, isopropilo, pen-  
tilo, isopentilo e hexilo; alquilo inferior substituído com

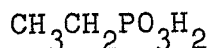
1 desde 1 até 6 átomos de carbono, por exemplo, radicais alquilo  
substituídos por hidroxilo e por amino; o radical aromático  
(arilo) mononuclear, por exemplo, fenilo, benzeno, etc., ou  
por um composto aromático mononuclear substituído, por exemplo  
5 hidroxilo, amino, aromático substituído por alquilo inferior,  
por exemplo, ácido benzil-fosfônico; e M é um catião solúvel  
em água, por exemplo, sódio, potássio, amônio, lítio, etc. ou  
hidrogênio.

10 Os exemplos específicos dos compostos que são abrangidos por esta fórmula geral incluem:

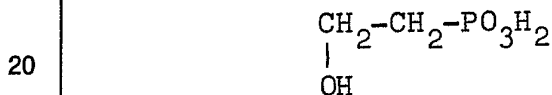
ácido metil-fosfônico



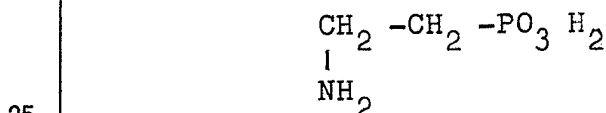
15 ácido etil-fosfônico



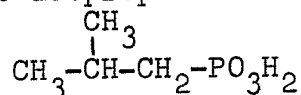
ácido 2-hidroxí-etil-fosfônico



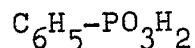
20 ácido 2-amino-etil-fosfônico



25 ácido isopropil-fosfônico



30 ácido benzeno-fosfônico

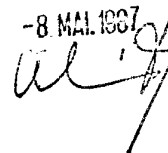
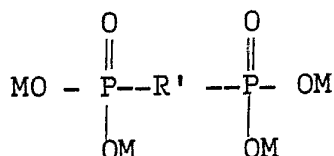


ácido benzil-fosfônico



35

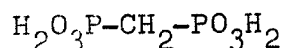
-8 MAI 1967

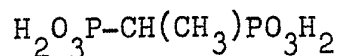
na qual  $\text{R}_1$  é um radical alquilenos que tem desde cerca de um até cerca de 12 átomos de carbono ou um grupo alquilenos substituído que tem desde cerca de um até cerca de 12 átomos de carbono, por exemplo, alquilenos substituído por hidroxilo, amino, etc. e M é como se definiu anteriormente acima.

Compostos específicos apresentados a título de exemplo e as suas respectivas fórmulas que são abrangidas pela fórmula acima referida são as seguintes:

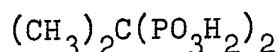
ácido metileno-difosfônico



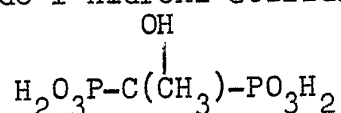
ácido etilideno-difosfônico



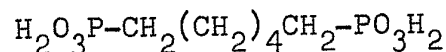
ácido isopropilideno-difosfônico



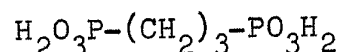
ácido 1-hidroxi-etilideno-difosfônico (HEDP)



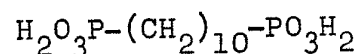
ácido hexametileno-difosfônico



ácido trimetileno-difosfônico

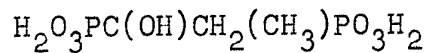


ácido decametileno-difosfônico

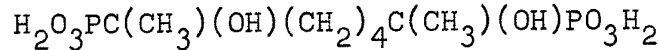


-8 MAR 1967

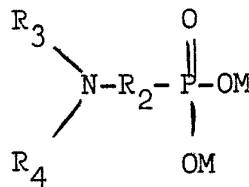
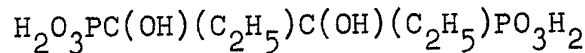
1 ácido 1-hidróxi-propilideno-difosfónico



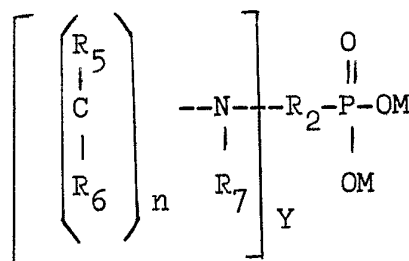
ácido 1,6-di-hidróxi-1,6-dimetil-hexametileno-difos-  
fónico



ácido di-hidróxi-di-etil-etileno-difosfónico

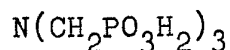


na qual  $\text{R}_2$  é um radical alquilenos inferior com desde cerca de um até cerca de quatro átomos de carbono ou um alquilenos inferior substituído por amina ou hidróxi;  $\text{R}_3$  é  $(\text{R}_2-\text{PO}_3\text{N}_2)\text{H}$ , OH, amino, amino substituído, um radical alquilo com desde um até seis átomos de carbono, um radical alquilo com desde um até seis átomos de carbono substituído (por exemplo, OH,  $\text{NH}_2$  substituído), um radical aromático mononuclear e um radical aromático mononuclear substituído (por exemplo, OH,  $\text{NH}_2$  substituído);  $\text{R}_4$  é  $\text{R}_3$  ou o grupo representado pela fórmula

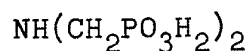


1 em que  $R_5$  e  $R_6$  são cada um hidrogénio, alquilo inferior com  
desde cerca de um até seis átomos de carbono, um grupo alqui-  
lo inferior substituído (por exemplo, OH,  $NH_2$  substituído),  
hidrogénio, hidroxilo, grupo amino, grupo amino substituído,  
5 um radical aromático mononuclear e um radical aromático mono-  
nuclear substituído (por exemplo, OH e amina substituída); R  
é  $R_5$ ,  $R_6$  ou o grupo  $R_2-PO_3M_2$  ( $R_2$  é como se definiu acima); n  
é um número desde 1 até cerca de 15; y é um número desde cer-  
ca de 1 até cerca de 14; e M é como se definiu anteriormente.  
10 Compostos e suas fórmulas podem ser considerados como  
exemplos para as fórmulas acima referidas são os seguintes:

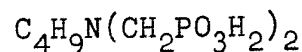
nitrito-tri-(ácido metileno fosfónico)



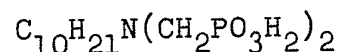
15 imino-di-(ácido metileno-fosfónico)



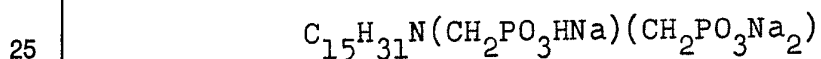
n-butil-amino-di-(ácido metil-fosfónico)



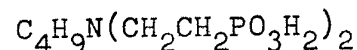
20 decil-amino-di-(ácido metil-fosfónico)



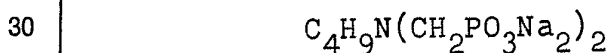
pentadecil-amino-di-metil-fosfato de trisódio



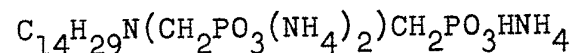
n-butil-amino-di-(ácido etil-fosfónico)



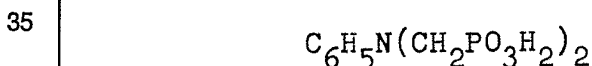
n-butil-amino-di-(metil-fosfato) de tetrassódio



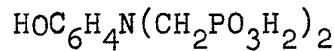
tetradecil-amino-di-(metil-fosfato) de triamónio



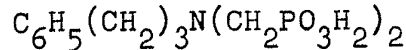
fenil-amino-di-(ácido metil-fosfónico)



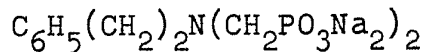
1 4-hidróxi-fenil-amino-di-(ácido metil-fosfónico)



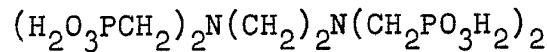
fenil-propil-amino-di-(ácido metil-fosfónico)



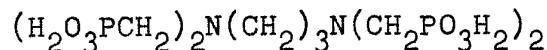
fenil-etil-amino-di(metil-fosfonato) de tetras-  
sódio



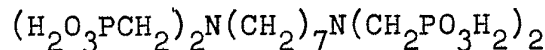
etileno-diamino-tetra-(ácido metil-fosfónico)



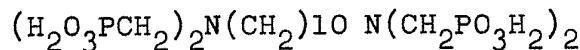
trimetileno-diamino-tetra-(ácido metil-fosfónico)



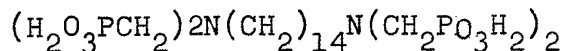
hepta-metileno-diamino-tetra-(ácido metil-fosfóni-  
co)



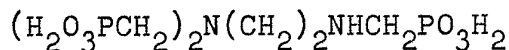
20 decametileno-diamino-tetra-(ácido metil-fosfónico)



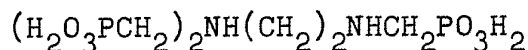
tetradecametileno-diamino-tetra-(ácido metil-fos-  
fónico )



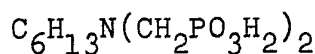
etileno-diamino-tri-(ácido metil-fosfónico)



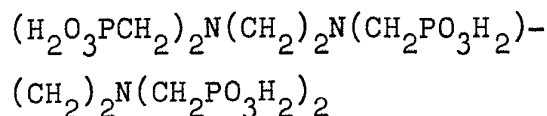
30 etileno-diamino-di-(ácido metil-fosfónico)



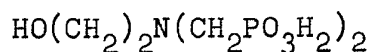
n-hexil-amino-di-(ácido metil-fosfónico)



1 dietilamino-triamino-penta-(ácido metil-fosfónico)

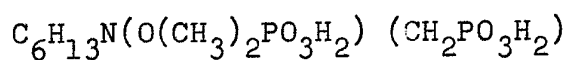


5 etanol-amino-di-(ácido metil-fosfónico)



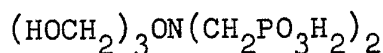
n-hexil-amino-(ácido-isopropilideno-fosfónico) ácido metil-fosfónico

10

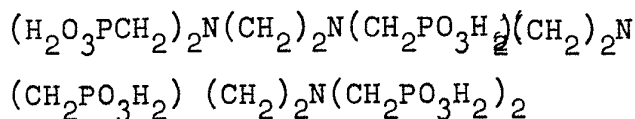


tri-hidróxi-metil-metil-amino-di-(ácido metil-fosfónico)

15

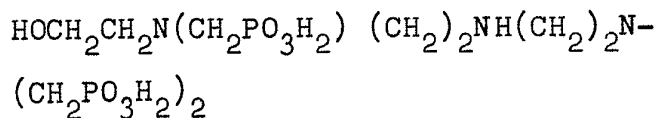


tri-etileno-tetra-amino-hexa-(ácido metil-fosfónico)



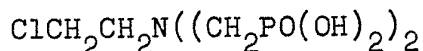
20

monoetanol-di-etileno-triamino-tri-(ácido metil-fosfónico)



25

cloro-etileno-amino-di-(ácido metil-fosfónico)



30

Os compostos acima indicados são mencionados apenas para fins de ilustração e não se pretende que constituam uma lista completa dos compostos que se podem empregar dentro do âmbito do presente invento.

35

Os fosfonatos preferidos são os seguintes dois compostos:

- 1 A. ácido 2-fósfono-butano-1,2,4-tricarboxílico e  
B. ácido 1-etóxi-1,1-difosfónico.

5 A utilização de fosfonatos é opcional. Quando se utilizam fosfonatos os fosfatos inorgânicos (ortofosfatos e/ou fosfatos condensados) e os fosfonatos são combinados numa proporção em peso de 0,5: 1 : 0,33 até 30 : 1 : 16.

10 Além dos fosfonatos, podem-se utilizar aditivos tais como azóis aromáticos. Por exemplo, tolil-triazol é efectivo na redução da corrosão de substractos de cobre.

### FOSFATOS INORGÂNICOS

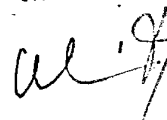
15 Os fosfatos inorgânicos utilizados no presente invento estão ou sob a forma de fosfatos de ácidos inorgânicos ou de qualquer dos seus sais de metais, de amónio ou de amina. Os fosfatos inorgânicos (ortofosfatos e condensados ) utilizados de acordo com o presente invento são escolhidos do grupo constituído por:

- 20 1. Ortofosfatos  
2. Pirofosfatos  
3. Tripolifosfatos  
4. Hexametafosfatos  
25 5. Oligómeros de polifosfato de peso molecular mais elevado.

30 Qualquer dos fosfatos inorgânicos acima mencionados pode ser utilizado sozinho ou em combinação. No entanto prefere-se o ortofosfato. Mais preferivelmente, utiliza-se uma combinação de ortofosfato e um dos outros fosfatos inorgânicos mencionados.

### COMPOSIÇÃO

35 As composições de inibidores de corrosão de acordo com o presente invento são adicionados a um sistema aquoso de



1 tal forma que os ingredientes activos totais se encontram com  
as seguintes concentrações:

1. Geral - 10 a 100 mg/l ( ppm )
2. Preferidas - 10 a 50 mg/l (ppm)
- 5 3. Mais preferidas - 15 a 40 mg/l (ppm)

A parte de fosfato inorgânico da composição consiste num fosfato do grupo previamente definido de fosfatos inorgânicos ou suas combinações. Os fosfatos inorgânicos mais preferidos são ortofosfatos e pirofosfatos. Estes componen-  
10 tes constituem uma certa percentagem da composição de acordo com o presente invento:

1. Geral - 4% até 80%
2. Preferida - 20 até 75%
- 15 3. Mais preferida - 40 até 70%.

Com base na composição da água a ser tratada, pode ser desejável variar a proporção de ortofosfato para fosfato condensado. As gamas pretendidas desta proporção ( com base  
20 nos produtos activos) são:

1. Gerais - 0,5 : 1 até 30 : 1
2. Preferidas - 0,5 : 1 até 10 : 1
3. Mais preferidas - 1 : 1 até 4 : 1.

25 É também desejável incluir um fosfonato orgânico na composição, particularmente, no caso de elevados níveis de pH e de alcalinidade. A enumeração anteriormente feita de fosfonatos inclui muitos exemplos de ingredientes apropriados. Os fosfonatos particularmente preferidos são:

1. ácido 1,1-hidróxi-etilidino-difosfónico e os seus sais
2. ácido 2-fosfóno-butano-1,2,3-tricarboxílico e os seus sais.
- 35

1 As gamas preferidas de proporções de ortofosfato para  
fosfato condensado e para fosfonato são:

1. Gerais - 0,5 : 1 : 0,33 até 30 : 1 : 16 ( isto é,  
0,5-30 : 1 - 0 : 33-16)

2. Preferidas - 0,5 : 1 : 1 até 10 : 1 10

3. Mais preferidas - 1 : 1 : 1 até 4 : 1 : 6.

10 Quando se usa fosfonato, as gamas pretendidas de pro-  
porções de fosfato inorgânico para fosfonatos:

1. Gerais - 1,5 : 1,0 até 90 : 48 ( isto é, 1,5-90  
: 1,0-48)

2. Preferidas - 1,2 : 1 até 30 : 30

3. Mais preferidas - 1: 1 até 4 : 6.

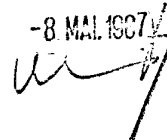
20 Os sistemas quosos a ser tratados têm geralmente um  
valor de pH compreendido dentro do intervalo de 6,5 a 9,2.  
Preferivelmente o pH está compreendido dentro do intervalo  
de 7 a 8,5 .

#### EXEMPLOS DE PREPARAÇÃO DO POLÍMERO

25 A fim mais completamente de descrever a presente es-  
pécie dos polímeros derivatizados de acordo com o presente  
invento, incluem-se os seguintes exemplos de trabalho.

30 Os Exemplos 1-3 descrevem polímeros de amida N-substi-  
tuída, enquanto o Exemplo 4 descreve o terpolímero de anidri-  
do maleico substituído. Os pesos moleculares são determinados  
por cromatografia de permeação aquosa usando padrões de áci-  
do polistireno-sulfônico.

#### Espécies de polímeros com amida N-substituída

EXEMPLO 1

Num mini-reactor de Parr sob pressão, aqueceu-se a 150°C durante 4 horas uma mistura de poli-[acrilamida ( 50% em moles)-ácido acrílico] (150 g duma solução a 31,5% em água, peso molecular 55 700); taurina ( 16,7 g); e hidróxido de sódio (10,6 g de solução a 50% em água). Arrefeceu-se depois a mistura reaccional até à temperatura ambiente. O peso molecular do polímero resultante determinado por cromatografia de permeamtria de gel (GPC) usando como padrão poliestireno-sulfonato foi igual a 56 000. A composição do polímero foi determinada por espectrometria de ressonância magnética nuclear de C-13 e por titulação coloidal verificou-se conter cerca de 50% de carboxilato, 31% de amida primária e 19% de sulf-etilamida.

EXEMPLO 2

Num mini-reactor de Parr sob pressão aqueceu-se a 150°C durante 5 horas uma mistura de poli-[acrilamida ( 75% em moles)-ácido acrílico] ( 150 d duma solução a 27,5% em água); ácido sulfanílico (20,4 g); hidróxido de sódio (9,3 g de solução a 50%); e 10,5 g de água. Em seguida arrefeceu-se a mistura reaccional até à temperatura ambiente. O peso molecular médio em peso (Mw) do polímero resultante era igual a 11500 determinado por GPC usando como padrão poliestireno-sulfonato. O polímero continha cerca de 5% de sulfofenilamida, 47,5% de amida primária e 47,5% de carboxilato determinado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C-13.

EXEMPLO 3

Num mini-reactor de Parr sob pressão aqueceu-se a 125°C durante 4 horas e meia uma mistura de poli-[acrilamida (75%

1 em moles)-ácido acrílico) (150 g de uma solução a 27,5% em  
água); ácido aminometano-sulfônico ( 13,2g); e hidróxido de  
sódio (10,2 g de uma solução a 50%). Em seguida, arrefeceu-se  
a mistura reaccional até à temperatura ambiente. O peso mole-  
5 cular do polímero resultante era igual a 15 900 determinado  
por GPC usando como padrão poliestireno-sulfonato. O polímero  
continha continha cerca de 45% de ácido-acrílico, 40% de acrí-  
lamida e 15% de sulfometil-acrilamida determinado por espec-  
troscopia de ressonância magnética nuclear de C-13.

10 Espécies de polímeros de anidrido maleico sulfonado

Este aspecto da modificação posterior de acordo com o  
presente invento necessita da reacção de adição dum ácido  
15 amino-sulfônico escolhido ou do seu sal de metal alcalino e  
de homopolímero, copolímero, ou terpolímero de anidrido ma-  
leico e compostos vinícolos.

A presente reacção efectua-se num dissolvente apropriado  
tal como dimetil-formamida, em condições de agitação com aque-  
cimento e refluxo; e as fontes preferidas de amino-sulfonato  
20 incluem ácido 4-amino-benzeno-sulfônico ( ácido p-sulfanílico)  
ácido 2-amino-etano-sulfônico ( taurina) e os seus sais de  
metais alcalinos. Pode-se também empregar ácido 3-amino-ben-  
zeno-sulfônico ( ácido metanílico) e os seus sais de metais  
alcalinos.

25 Os copolímeros, incluindo terpolímeros , que são úteis  
como espécies para o presente invento são formados por ani-  
drido maleico e compostos em anel semelhantes que se fizeram  
reagir com monómeros apropriados tais como estireno, éter  
metil-vinílico, N-vinil-pirrolidona, N-vinil-caprolactana e  
30 N-metil-N-vinil-acetamida, (met)acrilamida, ácido (met)acrí-  
lico, (met)acrílatos, ésteres de vinilo como acetato de vini-  
lo, alcenos como 1-hexeno, 1-butenos e dienos como butadieno  
e ciclopentadieno, por exemplo.

35 Os homopolímeros, copolímeros e terpolímeros de anidrido

-8 MAI 1967

1 maleico são feitos reagir com desde 5 até 100% em moles do  
composto orgânico de amino-sulfonato por mole de grupo anidri  
do existente no polímero. O peso molecular dos polímeros re-  
sultantes têm o valor médio compreendido dentro do intervalo  
5 desde cerca de 1000 até cerca de 120 000 e preferivelmente  
desde cerca de 3 000 até cerca de 100 000 determinado por cro-  
matografia de permeatria de gel.

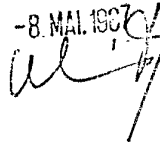
A fim de descrever este aspecto do presente invento  
mais completamente, refere-se o seguinte Exemplo de trabalho

10

#### EXEMPLO 4

Num balão de reacção dotado dum condensador de reflu-  
xo, agitador mecânico, tubo de espalhamento de azoto e um ter-  
15 mômetro, colocaram-se 15,6 g ( 0,1 mole ) de Gantrez AN-149  
(Gantrez é uma designação comercial registada pela GAF para  
um copolímero no proporção molar 1 : 1 de anidrido maleico  
e éter metil-vinílico) e 200 g de dimetil-formamida. Aqueceu-  
-se a mistura resultante sob uma atmosfera de azoto gasoso  
20 até se dissolver o polímero. Obteve-se como resultado uma so-  
lução fortemente coroadada de tonalidades vermelho-violeta. De-  
pois de todo o polímero se ter dissolvido a uma temperatura  
de cerca de 120°C, adicionaram-se 21,3 g (0,1 mole ) de sul-  
fanilato de sódio mono-hidratado à mistura reaccional junta-  
25 mente com mais 100 g de dimetil-formamida.

Continuou-se a aquecer até a solução entrar em reflu-  
xo a uma temperatura de cerca de 144-148°C; continuou-se o  
aquecimento a refluxo durante 4 horas. Durante este intervalo  
de tempo, desenvolveu-se uma cor intensa azul-púrpura e preci-  
30 pitaram sólidos. Depois de se ter completado o aquecimento a  
refluxo, concentrou-se a mistura reaccional total ( precipi-  
tado e solução no dissolvente ) num evaporador rotativo sob  
vácuo. Obteve-se como resultado um sólido azul-escuro e sub-  
meteu-se este a secagem final numa estufa de vácuo a 50° C du-  
35 rante 24 horas. Obteve-se um sólido muito corado do escuro,

-8. MAI. 1967  


1 35 g de peso. Dissolveu-se este sólido facilmente em água com  
adição duma pequena quantidade de hidróxido de sódio para se  
obter uma solução de cor azul-escura.

5 O peso molecular do polímero resultante determinou-se  
ser igual a 95 400 por GPC usando como padrão sulfonato de  
poliestireno e o seu espectro de infra-vermelho mostrou a  
presença de absorção a  $1770\text{ cm}^{-1}$  ( imida cíclica),  $1700^{-1}$   
(imida cíclica e carboxilo),  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( amida carbonilo),  
1590  $\text{cm}^{-1}$  ( carboxilato) e  $1560\text{ cm}^{-1}$  ( banda II de amida).  
10 O polímero continha cerca de 81% em moles de unidades de ma-  
leimida, cerca de 14% em moles de unidades de ácido maleico  
e cerca de 5% em moles de unidades de ácido maleâmico como  
determinado por análise de infra-vermelho e da cromatografia  
em liquido (LC) realizado sobre o composto residual de amino  
15 -sulfonato-orgânico.

#### FORMULAÇÕES DE INIBIDORES DE CORROSÃO

20 A fim de descrever os exemplos de inibição da corro-  
são das composições de acordo com o presente invento, indi-  
cam-se os seguintes Exemplos de formulações de inibidores da  
corrosão:

#### Exemplos de formulações

#### EXEMPLO 5

30 Preparou-se uma solução diluída do polímero adicio-  
nando 79 g de água desendurecida a um recipiente de vidro ou  
de aço inoxidável. Sob agitação, adicionaram-se 21 g de ter-  
polímeros de ácido acrílico/acrilamida/sulfometil-acrilamida  
(Amostra E<sub>2</sub>, 35,8% em peso) e a solução resultante continha  
7,5% em peso de polímeros activos.

35

1        Outros copolímeros ou terpolímeros que contêm acrilamida  
derivatizada ou anidrido maleico podem-se substituir um polí-  
mero que contém sulfometil-acrilamida acima descrito. Um au-  
mento ou uma diminuição do nível de polímeros activos foi  
5        realizada por correspondentes alterações na quantidade de po-  
límico e de água desendurecida. Os inibidores de corrosão po-  
dem ser incluídos com soluções de polímico. Por exemplo, com-  
binações de polímico e de azol aromático podem-se preparar  
com suficiente hidróxido de sódio aquoso adicionado para se  
10        atingir um valor de pH final compreendido de 12,5 até 13.

#### EXEMPLO 6

15        Num recipiente de vidro ou de aço inoxidável introduzi-  
ram-se 15 g de água desendurecida. Com agitação, adicionaram-  
-se consecutivamente soluções aquosas dos seguintes materi-  
ais:

20        15,8 g de copolímero ácido acrílico/acrilato de etilo  
(AA/EA)

8,5 g de copolímero de ácido acrílico/acrilamida  
(AA/Am)

25        13,5 g de ácido acrílico/acrilamida/sulfo-etil/acri-  
lamida (isto é, amostra de polímico C<sub>6</sub>, AA/Am/AES).

Arrefeceu-se a mistura num banho de gelo e, em seguida,  
alcalinizou-se por adição lenta de aproximadamente 4,5 g de  
solução aquosa de hidróxido de potássio (45% em peso) à solu-  
ção vigorosamente agitada. Durante a adição da base, a tempe-  
30        ratura da solução manteve-se inferior a 49°C ( 120°F). O pH  
da mistura foi ajustado a 5,5 - 6,0 e a solução diluída até  
50 g de peso total usando água desendurecida. Retirou-se o  
banho de arrefecimento e agitou-se a solução até se ter atin-  
35        gido a temperatura ambiente. A solução final contém respecti-  
vamente 7,5, 4,7, e 9,4% em peso de substancias activas de

-8 MAR 1967  


1 AA/EA, AA/Am e AA/Am/AES.

As modificações da formulação são facilmente acomodadas por simples modificação na maneira de proceder anteriormente referida. Diminuindo a quantidade de polímero ou de polímeros e de hidróxido de potássio, seguida pelo aumento da quantidade de água final adicionada, obtém-se uma formulação que contém menos polímeros activos. Outros copolímeros ou terpolímeros derivatizados podem ser utilizados em vez do terpolímero de ácido acrílico/acrilamida/sulfoetil-acrilamida.

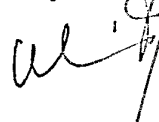
#### EXEMPLO 7

Num recipiente de vidro ou de aço inoxidável introduziram-se 7,7 g de água desendurecida. Arrefeceu-se a amostra num banho de gelo a adicionaram-se 43 g de hidróxido de potássio aquoso ( a 45% em peso ). Mantendo-se a temperatura da solução inferior a 60°C ( 140°F ) durante a subsequente adição de 11,8 g de ácido ortofosfórico ( a 85% em peso ) e 4 g de ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfónico ( a 60% em peso ). Manteve-se então a mistura a uma temperatura inferior a 38°C ( 100°F ) durante a adição de 26,5 g de pirofosfato de tetra potassio ( a 60% em peso ). Quando necessário, ajustou-se o pH de maneira a ficar compreendido dentro do intervalo de 12,5 até 13 usando solução aquosa de hidroxido de potássio ( a 45% em peso ) e, em seguida, adicionaram-se 7 g de sal de sódio de tolil-triazol ( a 50% em peso ).

Adicionalmente, incorporaram-se ácido 2-fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico ( a/k/a/ PBTC ou PBS/AM ) como se descreve na Patente Norte-Americana Nº. 3 886.204. Os fosfonatos podem também ser completamente removidos, com as correspondentes alterações do hidroxido de potássio aquoso e dos níveis de água desionizada.

35 A alimentação em corrente de um único polímero (exem-

-8 MAR 1967



1 plo 7) é satisfatória em muitas aplicações. A quantidade re-  
lativa excedente em cada formulação pode variar de acordo com  
as condições de funcionamento, restrições ambientais e aspec-  
tos econômicos dos sistemas individuais. Em condições muito  
5 severas, uma mistura de polímeros (Exemplo 6) contendo orto/  
pirofosfatos proporciona uma inibição adicional da corrosão  
e a dispersão de partículas. Dependendo da aplicação, podem-  
-se utilizar formulações que consistem em orto-fosfato e fos-  
fato condensado, orto-fosfato e fosfonato ou fosfato conden-  
10 sado e fosfonato.

#### EXEMPLO 8

15 Outra composição preferida empregou uma maneira de  
proceder análoga para a preparação como se referiu no Exem-  
plo 7, com a exceção das alterações dos níveis de componen-  
tes como se indica:

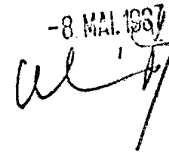
8,7 g de água desionizada,  
20 48 g de solução aquosa de hidróxido de potássio ( a  
45% em peso),  
14,3 g de ácido orto-fosfônico ( a 85% em peso),  
4,5 g de ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfônico  
(a 60% em peso),  
25 18 g de pirofosfato de tetrapotássio ( a 60% em peso)  
e  
7 g de sal de sódio de tolil-triazol ( a 50% em peso).

30 A maneira de proceder para a mistura dos componentes  
e o ajustamento do pH foi comparável à do Exemplo 7.

#### EXEMPLO 9

35 Outra composição preferida empregou a combinação de

-8 MAR. 1997



1 maneira a obter-se uma solução única. A ordem de adição e a  
quantidade dos componentes empregados é a lista seguinte:

27 g de água desionizada,

5 29 g de solução aquosa de hidróxido de potássio ( a  
45% em peso ),

12,1 g de amostra de polímero em  $C_6$  ( a 34,8% em peso)

7,6 g de ácido orto-fosfórico ( a 85% em peso),

10 2,6 g de ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfônico (a 60%  
em peso),

17 g de pirofosfato de tetrapotássio ( a 60% em peso)  
e

15 4,5 g de sal de sódio tolil-triazol (a 50% em peso).

O procedimento para a mistura dos componentes e o ajuste  
tamento do pH foram comparáveis ao do Exemplo 7, com a excep-  
ção da inclusão dos materiais poliméricos.

## 20 EXEMPLOS DE PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Em ensaios laboratoriais, os catiões da dureza e da  
alcalinidade M são expressos como  $CaCO_3$  ou ciclos de concen-  
tração. Os orto-fosfatos e pirofosfatos indicados na lista  
25 como  $PO_4$  e os inibidores ( poliméricos e fosfonatos) são in-  
dicados nas listas sob a forma de produtos activos.

O poder inibitório de vários polímeros foi avaliado  
usando ensaios de actividade realizados na bancada e ensaios  
em torres de arrefecimento piloto (PCTs). As condições gerais  
30 empregadas nos ensaios em bancadas laboratorial estão indica-  
dos na lista em baixo e para os ensaios das PCTs são descri-  
tas na Tabela IV.

O cálcio, o magnésio e o bicarbonato foram respectiva-  
mente fornecidos por  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  e  $NaHCO_3$  do grau  
35

-8 MAR 1967

1 de reagente. As concentrações de inibidores usadas em cada  
classe de ensaios estão indicadas nas Tabelas I e II. O orto-  
2-fosfato foi fornecido por  $H_3PO_4$  e os materiais de organo-  
-fosforo foram adquiridos em fornecedores comerciais. Cada  
5 solução de ensaio foi agitada com uma barra de agitação re-  
vestida com teflon num copo de precipitação com camisa de  
aquecimento. Manteve-se a temperatura constante usando um ba-  
nho a temperatura constante com recirculação de Lauda. Deter-  
minou-se o pH com um medidor de Fisher Accumet ( modelo 610A )  
10 e uma combinação de eléctrodos. Calibrou-se o medidor de pH  
com dois tampões normalizados (pH 7 e 10) e fizeram-se as  
correções devidas às alterações de temperatura.

Aumentando a disponibilidade de inibidores de corro-  
são à base de fósforo, o componente polimérico desempenha um  
15 papel vital para proporcionar protecção contra a corrosão in-  
tensificada quando usada em conjugação com fosfatos ou fos-  
fonatos. A estabilização e a inibição por acção de sais de  
fosfatos e fosfonatos de pequena solubilidade é uma composi-  
ção necessária, embora não suficiente, para que o material  
20 polimérico proporcione melhor protecção contra a corrosão  
quando usado em conjugação com esses materiais. A fim de ava-  
liar a capacidade dum polímero para evitar a precipitação de  
sais de fosfato e de fosfonato, empregaram-se inicialmente  
ensaios de actividade realizados na bancada do laboratório  
25 (Tabelas I - III). Usou-se inicialmente um conjunto normali-  
zado de condições de ensaio ( 10 ppm de polímeros activos,  
250 ppm de  $Ca^{+2}$ ,      ppm de  $Mg^{+2}$ , 10 ppm de  $PO_4^{-3}$ , pH 8,5 du-  
rante 4 horas) para determinar quais os polímeros que possu-  
em uma actividade inibitória significativa ( Tabela I). Os  
30 resultados adicionais obtidos em ensaios com dosagens peque-  
nas ( 5 e 7,5 ppm de polímero activo, Tabela I) determinam  
quais os polímeros que podem apresentar um comportamento su-  
perior nas posteriores condições de ensaio dinâmico tais co-  
mo os que são proporcionados num Ensaio de Torre de Refrige-  
35 ração Piloto. Todos os polímeros derivatizados à base de áci

-8. MAR. 1967

1 do acrílico mencionados na presente Memória Descritiva possu-  
em uma inibição boa até excelente dos sais de fosfato de cálcio e magnésio. Em quase todos os casos, os novos polímeros derivatizados possuem um comportamento que é superior ao observado com outros polímeros correntemente empregados nos programas de tratamento de água comerciais. Os polímeros derivatizados contendo ácido maleico muitas vezes apresentam menor actividade do que as suas contrapartidas à base de ácido acrílico. No entanto, observa-se geralmente uma actividade de inibição boa até excelente com 10 ou 20 ppm de polímeros contendo ácido maleico sob a forma activa (Tabela II). A fim de se avaliar a capacidade de uma amostra de polímero ser resistente aos efeitos negativos do ferro solúvel, uma espécie vulgarmente encontrada nos sistemas industriais. O teste de inibição de fosfato de cálcio e magnésio (Tabela III) foi empregado com 10 ppm de polímero activo e 3 ppm de ferro solúvel inicialmente presente. De igual forma, os polímeros derivatizados vulgarmente apresentaram uma actividade comparável à ou superior à dos outros polímeros comercialmente disponíveis.

Procedimento de ensaio para inibição dum fosfato de cálcio e dum fosfato de magnésio

25 Adicionou-se cálcio e magnésio para originar concentrações iniciais de 250 e 125 ppm. Adicionou-se uma quantidade igual de fosfato a cada solução de ensaio, e as concentrações do inibidor são as indicadas nas listas das Tabelas I e II. A temperatura das soluções de ensaio foi mantida a 70°C (158°F). Usando NaOH aquosa diduída, o pH foi lentamente subido até 8,5 e foi mantido durante a duração de 4 horas do ensaio. Os cálculos da solubilidade mineral indica que os valores de supersaturação para o fosfato de cálcio  $> 10\ 000$  e de fosfato de magnésio  $> 600$ ; estes valores estavam inicial-

-8 MAI 1967



1 mente presentes e o sistema estava sob condições de elevadas  
tensões. Na conclusão de cada ensaio, filtrou-se cada solução  
(0,45 um) e determinou-se a concentração de ortofosfato espe-  
ctrofotometricamente (700 nm) depois da formação dum complexo  
5 azul de fosfomolibdato.

A inibição do fosfato de cálcio é determinada como  
se indica em seguida:

10 Exemplo L

(filtrada - ensaio em branco)

Percentagem de inibição = ----- x100

(não filtrada - ensaio em  
15 branco)

em que,

amostra filtrada = concentração do ião fosfato no  
filtrado na presença do inibidor depois de 4 horas,  
20 amostra inicial = concentração do ião fosfato no en-  
saio no instante de tempo zero,  
ensaio em branco = concentração de ião fosfato exis-  
tente no filtrado na ausência do inibidor depois de  
4 horas.

25 Usando o método de ensaio acima descrito, ensaiou-  
-se um grande número de composições poliméricas. Os resulta-  
dos estão indicados nas seguintes Tabelas I e II.

30

35

-8 MAR 1967  
*al. g.*

TABELA I

INIBIÇÃO DO FOSFATO DE CÁLCIO E DO FOSFATO DE MAGNÉSIO COM  
POLÍMEROS CONTENDO ACRILAMIDA DERIVATIZADA COM ÁCIDO ACRÍLICO

| Amostra        | Composição<br>do políme-<br>ro(% em moles)                                | Peso mole-<br>cular | % de inibição do sal<br>de fosfato |            |           |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------|------------|-----------|
|                |                                                                           |                     | Ppm de polímero activo             |            |           |
|                |                                                                           |                     | <u>5</u>                           | <u>7,5</u> | <u>10</u> |
| A              | Ácido acrílico<br>50/Acrilamida<br>35/Carboxipen-<br>til-acrilamida<br>15 | 14100               | 8                                  | 94         | 98        |
| B              | Ácido acrílico/<br>Acrilamida/N-<br>(1,2-Dicarboxi)<br>-etil-acrilamida   | 13500               | 8                                  | 89         | 100       |
| C <sub>1</sub> | Ácido acrílico<br>95/Sulfo-etil-<br>-acrilamida                           | 34800               | 32                                 | 92         | 98        |
| C <sub>2</sub> | Ácido acrílico<br>79/Sulfo-etil-<br>-acrilamida 21                        | 5800                |                                    | 60         | 95        |
| C <sub>3</sub> | Ácido acrílico<br>84/Sulfo-etil-<br>-acrilamida 16                        | 31300               | 7                                  | 90         | 97        |
| C <sub>4</sub> | Ácido acrílico<br>52/Acrilamida<br>40/Sulfo-etil-<br>-acrilamida 7        | 45300               | 70                                 |            | 93        |
| C <sub>5</sub> | Ácido acrílico<br>50/Acrilamida<br>35/Sulfo-etil-<br>acrilamida 15        | 5700                | 9                                  | 16         | —         |
| C <sub>6</sub> | Ácido acrílico<br>50/Acrilamida<br>31/Sulfo-etil-<br>acrilamida 18        | 56000               | 95                                 | 99         |           |

-8. MAI. 1967  
*Al*

## TABELA I(Continuação)

INIBIÇÃO DO FOSFATO DE CÁLCIO E DO FOSFATO DE MAGNÉSIO COM  
POLÍMEROS CONTENDO ACRILAMIDA DERIVATIZADA COM ÁCIDO ACRÍLICO

| Amostra        | Composição<br>do polímero<br>(% em moles)                                                      | Peso mole-<br>cular | % de inibição do sal<br>de fosfato |            |           |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------|------------|-----------|
|                |                                                                                                |                     | Ppm de polímero activo             |            |           |
|                |                                                                                                |                     | <u>5</u>                           | <u>7,5</u> | <u>10</u> |
| C <sub>7</sub> | Ácido acrílico 34/Acrilamida<br>/Sulfo-etil-<br>-acrilamida 11                                 | 43200               | 91                                 |            | 99        |
| C <sub>8</sub> | Ácido acrílico 23/Acrilamida<br>19/Sulfo-etil-<br>-acrilamida 58                               | 28600               | 97                                 |            | 93        |
| C <sub>9</sub> | Ácido acrílico 19/Acrilamida<br>27/Sulfo-etil-<br>acrilamida 54                                | 44100               | 97                                 |            | 99        |
| D              | Ácido acrílico 75/Acrilamida<br>15/N-(2-Metil-<br>-1,3-di-hidrô-<br>xi)-propil-acri-<br>lamida | 16000               |                                    | 23         | 82        |
| E <sub>1</sub> | Ácido acrílico 95/Sulfometil-<br>-acrilamida 5                                                 | 18000               |                                    | 100        | 95        |
| E <sub>2</sub> | Ácido acrílico 69/Acrilamida<br>17/Sulfometil-<br>-acrilamida 14                               | 19600               | 43                                 | 98         | 100       |
| E <sub>3</sub> | Ácido acrílico 52/Acrilamida<br>27/Sulfometil-<br>-acrilamida 21                               | 7500                | 32                                 |            | 84        |

TABELA I(Continuação)

INIBIÇÃO DO FOSFATO DE CÁLCIO E DO FOSFATO DE MAGNÉSIO COM  
POLÍMEROS CONTENDO ACRILAMIDA DERIVATIZADA COM ÁCIDO ACRÍLICO

| Amostra        | Composição<br>do polímero<br>(% em moles)                                                  | Peso mole-<br>cular | % de inibição do sal<br>de fosfato |            |           |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------|------------|-----------|
|                |                                                                                            |                     | Ppm de polímero activo             |            |           |
|                |                                                                                            |                     | <u>5</u>                           | <u>7,5</u> | <u>10</u> |
| E <sub>4</sub> | Ácido acrílico<br>37/Acrilamida<br>23/Sulfometil-<br>-acrilamida 41                        | 81700               | 94                                 | 96         | 94        |
| E <sub>5</sub> | Ácido acrílico<br>23/Acrilamida<br>73/Sulfometil-<br>-acrilamida 4                         | 71200               | 55                                 |            | 92        |
| E <sub>6</sub> | Ácido acrílico<br>13/Acrilamida<br>78/Sulfometil-<br>-acrilamida 9                         | 67600               | 88                                 |            | 91        |
| F              | Ácido acrílico<br>51/Acrilamida<br>32/N-(2,3-Di-<br>-hidroxi)-pro-<br>pil-acrilamida<br>17 | 14600               | 10                                 | 75         | 98        |
| G              | Ácido acrílico<br>45/Acrilamida<br>32/N-(2,3-Di-<br>-hidroxi)-pro-<br>pil-acrilamida<br>10 | 11500               | 7                                  | 90         | 97        |
| H <sub>1</sub> | Ácido acrílico<br>80/Acrilamida<br>5/2-Hidróxi-3-<br>-sulfopropil-<br>-acrilamida 15       | 36500               | 12                                 | 45         | 100       |

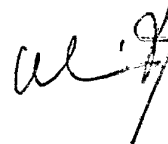


TABELA I (Continuação)

INIBIÇÃO DO FOSFATO DE CÁLCIO E DO FOSFATO DE MAGNÉSIO COM  
POLÍMEROS CONTENDO ACRILAMIDA DERIVATIZADA COM ÁCIDO ACRÍLICO

|    |                            |                                                                        |                             | % de inibição do sal de fosfato |            |           |
|----|----------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------|-----------|
|    |                            |                                                                        |                             | Ppm de polímero activo          |            |           |
| 10 | <u>Amostra</u>             | <u>Composição do polímero (%em moles)</u>                              | <u>Peso mole-<br/>cular</u> | <u>5</u>                        | <u>7,5</u> | <u>10</u> |
|    | H <sub>2</sub>             | Acido acrílico 40/Acrilamida 30/2-Hidrôxi-3-sulfopropil-acrilamida 30  | 21700                       |                                 |            | 63        |
| 15 | I                          | Acido acrílico 45/Acrilamida 50/Três-(hidróximetil)-metil-acrilamida 5 | 11600                       |                                 |            | 99        |
| 20 | <u>Exemplos Comerciais</u> |                                                                        |                             |                                 |            |           |
|    | J                          | Acido acrílico 68/Acido metacrílico 19/t-Butil-acrilamida 13           | 15600                       | 60                              | 77         | 84        |
| 25 | K                          | Acido acrílico 75/Acrilato de hidróxipropilo 25                        | 7400                        | 13                              |            | 50        |
|    | L                          | Acido maleico 25/Estireno sulfonado 75                                 | 19000                       | 8                               | 74         | 84        |
| 30 |                            |                                                                        |                             |                                 |            |           |



## TABELA II

INIBIÇÃO DO FOSFATO DE CÁLCIO E DO FOSFATO DE MAGNÉSIO COM  
POLÍMEROS CONTENDO ANIDRIDO MALEICO DERIVATIZADOS COM GRUPOS  
AMINOARIL (ALQUILO) FUNCIONALIZADOS

| Amostra | Composição<br>do polímero<br>* e proporção<br>molar de grupos<br>anídrido: amina | Peso mo-<br>lecular | % de inibição do sal<br>de fosfato |           |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------|
|         |                                                                                  |                     | P.P.M de polímero activo           |           |
|         |                                                                                  |                     | <u>10</u>                          | <u>20</u> |
| BB      | Anídrido malei-<br>co/Eter metil-<br>-Vinílico+Taura-<br>to de sódio(1:1)        | 3900                | 96                                 |           |
| CC      | Anídrido malei-<br>co/Eter metil-<br>-Vinílico+Taurato<br>de sódio (1:1)         | 32800               | 82                                 |           |
| DD      | Anídrido malei-<br>co/Eter metil-<br>-Vinílico+Taura-<br>to de sódio(1:0,5)      | 41600               | 19                                 | 50        |
| EE      | Gantrez AN-149 +<br>Taurato de sódio<br>(1:1)                                    | 98900               | 56                                 | 83        |
| FF      | Anídrido malei-<br>co/Hexano+Taura-<br>to de sódio<br>(1:0,5)                    | 37300               | 11                                 | 69        |
| GG      | Anídrido malei-<br>co/Acrilamida +<br>Taurato de sódio<br>(1:1)                  | 8300                | 17                                 | 98        |
| HH      | Anídrido malei-<br>co/Eter Vinilme-<br>tílico+4-Amino-<br>fenol (1:1)            | 6700                | 10                                 |           |



TABELA II (Continuação)

INIBIÇÃO DO FOSFATO DE CÁLCIO E DO FOSFATO DE MAGNÉSIO COM  
POLÍMEROS CONTENDO ANIDRIDO MALEICO DERIVATIZADOS COM GRUPOS  
AMINOARIL (ALQUILO) FUNCIONALIZADOS

| Amostra | Composição<br>de polímero<br>* e proporção<br>molar de grupos<br>anidrido: amina | Peso mo-<br>lecular | % de inibição do sal<br>de fosfato |           |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------|
|         |                                                                                  |                     | P.P.M de polímero activo           |           |
|         |                                                                                  |                     | <u>10</u>                          | <u>20</u> |
| II      | Gantrez AN-149+<br>Sulfamilato de<br>sódio (1:0,5)                               | 28000               | 84                                 |           |
| JJ      | Gantrez AN-149+<br>Sulfamilato de<br>sódio (1:1)                                 | 95400               | 63                                 | 80        |
| KK      | Gantrez AN-119+<br>Sulfamilato de<br>sódio (1:0,67)                              | 9800                | 16                                 | 92        |
| LL      | SMA-1000+Sulfa-<br>milato de sódio<br>(1:0,67)                                   | 6600                | 22                                 | 95        |
| MM      | SMA-3000+Sulfa-<br>milato de sódio<br>(1:1)                                      | 11000               | 21                                 | 90        |
| NN      | Gantrez AN-149+<br>Ácido 4-amino-<br>-fenil-sulfôni-<br>co (1:1)                 | 28000               | 84                                 |           |
| OO      | Gantrez AN-149+<br>Metil-butilami-<br>na (1:0,67)                                |                     |                                    |           |

-8 MAI 1987

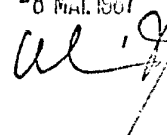


1           \* Utilizaram-se as seguintes abreviaturas: SMA- 1000  
ou 3000 (ARCO) copolímero estireno-anidrido maleico; Gantrez  
AN-119 e Gantrez AN-149 (GAF) são copolímeros de anidrido  
5           maleico-éter de metil-vinílico deferido apenas no peso mole-  
cular .

Avaliação da inibição em presença de ferro

10           A maneira de proceder do ensaio é idêntica ao método  
anteriormente descrito para os fosfatos de cálcio e de mag-  
nésio com a diferença de se adicionarem 3 ppm de ferro solú-  
vel (II) e 10 ppm de inibidor polimérico. Usa-se a aquação 1  
para determinar a inibição percentual de incrustações como  
se referiu anteriormente. A presença de ferro aplica uma ten-  
são mecânica adicional sob o material polimérico e os valores  
15           percentuais da inibição geralmente diminuem significativamen-  
te. Como a eficácia do polímero aumenta, a diminuição na ini-  
bição percentual é minimizada.

20           Os resultados obtidos com os copolímeros e terpolíme-  
ros encontram-se indicados na lista da Tabela III. Os resul-  
tados da Tabela III podem ser comparados com os resultados  
de inibição percentual da Tabela I (10 ppm de polímeros acti-  
vos).

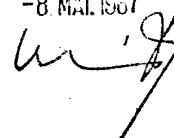

TABELA III

INIBIÇÃO DO SAL DE FOSFATO EM PRESENÇA DE ESPÉCIES QUE CONTE-  
NHAM FERRO

|    | <u>Amostra</u>             | <u>Peso molecular</u> | <u>% de inibição do sal de<br/>fosfato * (3 ppm de fer-<br/>ro solúvel adicionado)</u> |
|----|----------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 10 | A                          | 14100                 | 88                                                                                     |
|    | B                          | 13500                 | 35                                                                                     |
|    | C <sub>1</sub>             | 34800                 | 4                                                                                      |
|    | C <sub>2</sub>             | 5800                  | 23                                                                                     |
|    | C <sub>3</sub>             | 31300                 | 8                                                                                      |
| 15 | C <sub>4</sub>             | 45300                 | 96                                                                                     |
|    | C <sub>5</sub>             | 5700                  | 9                                                                                      |
|    | C <sub>6</sub>             | 56000                 | 97                                                                                     |
|    | C <sub>7</sub>             | 43200                 | 74                                                                                     |
|    | C <sub>8</sub>             | 28600                 | 96                                                                                     |
| 20 | C <sub>9</sub>             | 44100                 | 89                                                                                     |
|    | D                          | 16000                 | 22                                                                                     |
|    | E <sub>1</sub>             | 18000                 | 98                                                                                     |
|    | E <sub>2</sub>             | 19600                 | 28                                                                                     |
|    | E <sub>3</sub>             | 7500                  | 97                                                                                     |
| 25 | E <sub>4</sub>             | 81700                 | 93                                                                                     |
|    | E <sub>5</sub>             | 71200                 | 57                                                                                     |
|    | E <sub>6</sub>             | 67600                 | 50                                                                                     |
|    | F                          | 14600                 | 10                                                                                     |
|    | H <sub>1</sub>             | 36500                 | 8                                                                                      |
| 30 | H <sub>2</sub>             | 21700                 | 33                                                                                     |
|    | <u>Exemplos Comerciais</u> |                       |                                                                                        |
|    | J                          | 15600                 | 6                                                                                      |
|    | K                          | 7400                  | 11                                                                                     |
| 35 | L                          | 19000                 | 48                                                                                     |

\* Ao nível de dosagem de polímero igual a 10 ppm activos.

-8 MAR 1967

Ensaio da Torre de Arrefecimento Piloto

O ensaio realizado na torre de arrefecimento piloto é um ensaio dinâmico que simula quaisquer características presentes numa recirculação industrial como indica o artigo Small-Scale Short-Term Methods of Evaluating Cooling Water Treatments... Are they worthwhile? , por D. T. Reed e R. Nass, Minutas da Reunião Anual 36ª INTERNATIONAL WATER CONFERENCE, Pittsburgh, Pennsylvania, Novembro 4-6, 1975. As condições gerais de funcionamento encontram-se indicadas na lista da Tabela IV.

TABELA IV

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| Ciclos de concentração *            | 3,7 - 4,0           |
| Temperatura do tanque de decantação | 38°C (100° F)       |
| Tempo de manutenção do índice       | 24 horas            |
| Caudal                              | 2 galões por minuto |
| pH                                  | 7,0                 |
| Duração do ensaio                   | 14 dias             |

\* Ao fim de 4 ciclos, as concentrações dos iões (expressas em  $\text{CaCO}_3$ ) são as seguintes: 360 ppm de  $\text{Ca}^{+2}$ , 200 ppm  $\text{Mg}^{+2}$ , 360 ppm  $\text{Cl}^-$  e 200 ppm de sulfato.

No início de cada ensaio com a torre de arrefecimento piloto, determinou-se a massa de cada tubo de permuta de calor. Depois de cada ensaio se ter completado, os tubos foram secos numa estufa e novamente pesados. Em seguida, os tubos foram limpos com ácido inibido (HCl diluído e formal-

deico), secos e o peso final determinado. Estes três pesos foram utilizados para determinar as taxas de deposição (mg/dia) e de corrosão ( mm por ano ) ou milésimos de polegada por ano.

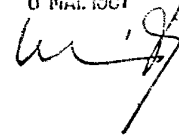
Quando o comportamento do programa de tratamento e o inibidor polimérico aumenta, as taxas de corrosão e de formação de depósitos diminui. As taxas de corrosão do aço macio médias são consideradas equivalentes quando se observam diferenças  $\ll$  0,013 mm por ano (  $\ll$  0,5 mpy ). Os resultados dos ensaios da torre de arrefecimento piloto encontram-se indicados na Tabela V. Com base na experiência e em aplicações de ordem prática, encontram-se taxas de corrosão e de deposição no aço macio aceitáveis dos ensaios da torre de arrefecimento piloto que são 0,08 mm por ano (  $\ll$  3,0 mpy ) e  $\ll$  35 mg/dia respectivamente.

TABELA V

Ensaio na torre de arrefecimento piloto (pH7)

| <u>Amostra de polímero em branco</u> | <u>Dosagem do polímero (ppm de polímero activo)</u> | <u>Depósito médio em aço macio (mg/dia)</u> | <u>Corrosão média em aço macio (mm/ano) (mpy)</u> |     |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----|
|                                      | -                                                   | 89                                          | 0,104                                             | 4,1 |
| C <sub>3</sub>                       | 2.5                                                 | 32                                          | 0,076                                             | 3,0 |
| C <sub>3</sub>                       | 6.6                                                 | 10                                          | 0,038                                             | 1,5 |
| E <sub>2</sub>                       | 6.6                                                 | 16                                          | 0,058                                             | 2,3 |
| <u>Exemplos Comerciais</u>           |                                                     |                                             |                                                   |     |
| J                                    | 6.6                                                 | 31                                          | 0,056                                             | 2,2 |
| K                                    | 6.6                                                 | 47                                          | 0,074                                             | 2,9 |
| L                                    | 11                                                  | 27                                          | 0,056                                             | 2,2 |

-8 MAR 1987



1 Cada amostra de polímero foi utilizada em combinação com  
orto/pirofosfato e fosfonato. A taxa de alimentação da espé-  
cie que contém fosforo era equivalente a 100 ppm de alimenta-  
ção da formulação do Exemplo 8. Observou-se um muito fraco  
5 controlo da corrosão do aço macio e da formação de depósito  
quando não se empregou inibidor polimérico (amostra de polí-  
mero em branco). Empregando polímeros de acordo com o presen-  
te invento (amostras de polímeros C<sub>3</sub> e E<sub>2</sub>) obteve-se um contro-  
lo bom a excelente das taxas de corrosão e de deposição no  
10 aço macio que é superior ao obtido com outros polímeros muito  
efectivos. De maneira particular, 6,6 ppm de dosagem do polí-  
mero C<sub>3</sub> ou E<sub>2</sub> proporciona um comportamento igual ou melhor do  
que 11 ppm de dosagem de polímero de AA/HPA (a.k.a. Natrol 42  
Narlex LD-42), um polímero vulgarmente utilizado nos progra-  
15 mas à base de fosfato. A capacidade de os polímeros derivati-  
zados de acordo com o presente invento funcionarem a uma do-  
sagem extremamente pequena foi demonstrada pelo controlo acei-  
tável da taxa de corrosão e de formação de depósitos em aço  
macio alimentando apenas 2,5 ppm de produtos activos da amos-  
20 tra de polímero em C<sub>2</sub>.

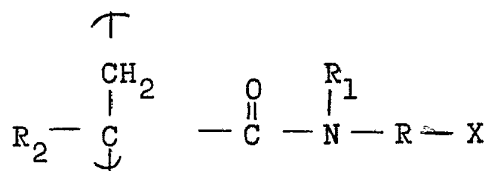
O depósito do primeiro pedido para o invento acima  
descrito foi efectuado nos Estados Unidos da América em 9 de  
Maio de 1986 sob o nº. 861.763.

25  
  
- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

30 1ª. - Processo para aumentar o poder de inibidores de  
corrosão em sistemas aquosos que têm uma certa dureza e um  
pH de pelo menos 6,5, caracterizado por se dosear a adição ao  
referido sistema de 10 - 50 ppm duma composição que compreen-  
35 de:

I. um fosfato inorgânico solúvel em água capaz de inibir a corrosão num ambiente aquoso alcalino, e

II. um polímero de acrilamida N-substituída contendo uma estrutura de amida seguinte:



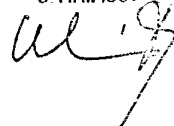
em que  $\text{R}_2$  é hidrogénio ou metilo.  $\text{R}_1$  é um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo e R é alquilenos ou fenileno e X é sulfonato, (poli)-hidroxilo, (poli)-carboxilo ou carbonilo e suas combinações, com uma proporção em peso de polímero: fosfato compreendida dentro do intervalo 0,1: 1 a 5: 1.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida composição incluir ainda um fosfonato orgânico solúvel em água com a proporção em peso de fosfato inorgânico para fosfato orgânico compreendida dentro do intervalo 0,5 : 1 a 2 : 1.

3ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2 caracterizado por o polímero ser um polímero de ácido acrílico/acrilamida/sulfometil-acrilamida tendo uma proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para sulfometil-acrilamida compreendida dentro do intervalo 13-95 para 0-73 para 5-41 respectivamente e o polímero teve um peso molecular médio compreendido dentro do intervalo 7 000 - 82 000.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para sulfometil-acrilamida compreendida dentro do intervalo de 40 - 90 para 0-50 para 10-40 respectivamente e o polímero ter um peso molecular médio compreendido dentro do intervalo 10 000 - 40 000.

5ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou



1 2, caracterizado por o polímero ser um polímero de ácido  
acrílico/acrilamida/2-sulfoetil-acrilamida tendo uma propor-  
ção molar de ácido acrílico para acrilamida para 2-sulfoetil-  
5 acrilamida compreendida dentro do intervalo 19 - 95 para 0-54  
para 5 - 58, respectivamente; e o polímero ter um peso mole-  
cular médio compreendido dentro do intervalo 6 000 - 56 000.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 5, ca-  
racterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido  
acrílico para acrilamida para 2-sulfoetil-acrilamida compre-  
10 endida dentro do intervalo 40 - 90 para 0 - 50 para 10 - 40,  
respectivamente; e o polímero ter um peso molecular médio  
dentro da gama de 10 000 - 40 000.

7a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou  
2, caracterizado por o polímero ser um polímero de ácido acrí-  
15 lico/acrilamida/sulfofenil-acrilamida tendo uma proporção mo-  
lar de ácido acrílico para acrilamida para sulfofenil-acrila-  
mida compreendida dentro do intervalo de 20 - 95 para 0 - 50  
para 5 - 70 respectivamente; e o polímero ter um peso molecu-  
lar médio compreendido dentro do intervalo 5 000 - 80.000.

20 8a. - Processo de acordo com a reivindicação 7, ca-  
racterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido  
acrílico para acrilamida para sulfofenil-acrilamida compre-  
endida dentro do intervalo 40 - 90 para 0 - 50 para 10 - 40  
respectivamente; e o polímero ter um peso molecular médio  
25 compreendido dentro do intervalo de 10 000 - 40 000.

9a. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou  
2, caracterizado por o polímero ser um polímero de ácido acrí-  
lico/acrilamida/2-hidroxi-3-sulfopropil-acrilamida tendo uma  
proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para 2-hi-  
30 dróxi-3-sulfopropil-acrilamida compreendida dentro do inter-  
valo 5 - 95 para 0 - 50 para 5 - 70 respectivamente; e o po-  
límero ter um peso molecular médio compreendido dentro do in-  
tervalo de 11 000 até 69 000.

10a. - Processo de acordo com a reivindicação 9, ca-  
35 racterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido

1 acrílico para acrilamida para 2-hidróxi-3-sulfopropil-acrila-  
mida compreendida dentro do intervalo 40 - 90 para 0 - 50 pa-  
ra 10 - 40 respectivamente; e o polímero ter um peso molecu-  
lar médio compreendido dentro do intervalo de 10 000 - 40 000.

5 11ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1  
ou 2, caracterizado por o polímero ser um polímero de ácido  
acrílico/acrilamida/N-(2-metil-1,3-di-hidróxi)-propil-acrila-  
mida tendo uma proporção molar de ácido acrílico para acrila-  
mida para N-(metil-1,3-di-hidróxi)-propil-acrilamida compre-  
10 endida dentro do intervalo 20 - 95 para 0 - 50 para 5 - 70,  
respectivamente; e o polímero ter um peso molecular médio com-  
preendido dentro do intervalo de 5 000 a 80. 000.

15 12ª. - Processo de acordo com a reivindicação 11,  
caracterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido  
acrílico para acrilamida para N-(2-metil-1,3-di-hidróxi)-pro-  
pil-acrilamida compreendida dentro do intervalo 40 - 90 pa-  
ra 0 - 50 para 10 - 40 respectivamente; eo polímero ter um  
peso molecular compreendido dentro do intervalo de 10 000 a  
40 000.

20 13ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou  
2, caracterizado por o polímero ser um polímero de ácido  
acrílico/acrilamida/N-(2,3-di-hidróxi)-propil-acrilamida ten-  
do uma proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para  
N-(2,3-di-hidroxi)-propil-acrilamida compreendida dentro do  
25 intervalo 20 - 95 para 0 - 50 para 5 - 70 respectivamen-  
te; e o polímero ter um peso molecular médio compreendido  
dentro do intervalo de 5000 a 80 000.

30 14ª. - Processo de acordo com a reivindicação 13,  
caracterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido  
acrílico para crilamida para N-(2,3-di-hidroxi-propil-acrila-  
mida compreendida dentro do intervalo 40 - 90 para 0- 50 pa-  
ra 10 - 40 respectivamente; e o polímero ter um peso molecu-  
lar médio compreendido dentro do intervalo de 10 000 a 40 000.

35 15ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou  
2, caracterizado pelo facto de o polímero ser um polímero de

1 ácido acrílico/acrilamida/tris-(hidroxi-metil)-metil-acrilamida tendo uma proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para tris-(hidroximetil)-metil-acrilamida compreendida dentro do intervalo 20 - 95 para 0 - 50 para 5 - 70 respectivamente; e o polímero ter um peso molecular médio compreendido dentro do intervalo de 5 000 a 80 000.

16ª. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para tris-(hidroxi-metil)-metil-acrilamida compreendida dentro do intervalo 40 - 90 para 0 - 50 para 10 - 40 respectivamente; e o polímero ter um peso molecular médio compreendido dentro do intervalo 10 000 a 40 000.

17ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o polímero ser um polímero de ácido acrílico/acrilamida/carboxi-pentil-acrilamida tendo uma proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para carboxi-pentil-acrilamida compreendida dentro do intervalo 20 - 95 para 0 - 50 para 5 - 70 respectivamente; e o polímero ter um peso molecular médio compreendido dentro do intervalo 5 000 a 80 000.

18ª. - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para carboxi-pentil-acrilamida compreendida dentro do intervalo 40 - 90 para 0 - 50 para 10 - 40 respectivamente; e o polímero ter um peso molecular médio compreendido dentro do intervalo 10 000 a 40 000.

19ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o polímero ser um terpolímero de ácido acrílico/acrilamida/N-(1,2-di-carboxi)-etil-acrilamida tendo uma proporção molar de ácido acrílico para acrilamida para N-(1,2-di-carboxi-acrilamida compreendida dentro do intervalo 20-95 para 0 - 50 para 5- 70 respectivamente; e o polímero ter um peso molecular médio compreendido dentro do intervalo 5 000 a 80 000.

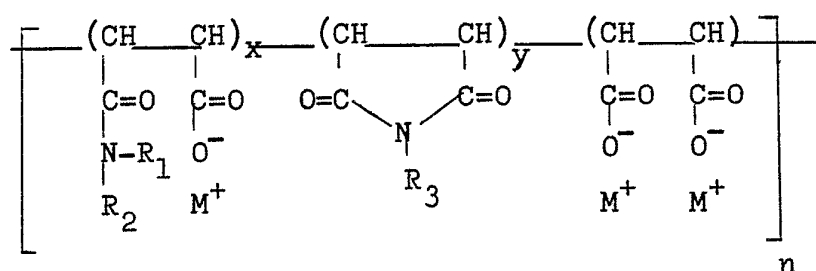
20ª. - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o polímero ter uma proporção molar de ácido

-8. MAR. 1967  
*al*

1 acrílico para acrilamida para N-(1,2-di-carbóxi)-etil-acrila  
 mida compreendida dentro do intervalo 40 - 90 para 0 - 50 pa-  
 ra 10-40 respectivamente; e o polímero ter um peso molecular  
 médio compreendido dentro do intervalo 10 000 a 40 000.

5 21ª. - Processo para aumentar o poder de inibidores  
 de corrosão em sistemas aquosos que têm uma certa dureza e o  
 pH de pelo menos 6,9 caracterizado por se dosear a adição ao  
 referido sistema de uma quantidade efectiva como inibidor de  
 corrosão de uma composição compreendendo:

10 I. um polímero hidrocarbonado escolhido do grupo que con-  
 siste em homopolímeros, copolímeros e terpolímeros derivados  
 de anidrido maleico tendo unidades de ácido maleâmico N-subs-  
 tituído, unidades de maleimida N-substituída e unidades de  
 ácido maleico ( e seus sais ) tendo a seguinte fórmula de es-  
 15 trutura:



25 em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são, cada um independentemente dos outros,  
 escolhidos do conjunto que consiste em hidrogénio, hidroxilo,  
 carbóxi-alquilo, cabóxamida, fenilo, fenilo substituído, al-  
 quilo linear ou ramificado com 1 até 10 átomos de carbono e  
 alquilo substituído com 1 a 10 átomos de carbono em que o  
 30 substituinte é escolhido do conjunto que consiste em ácido  
 sulfónico; éster de sulfato, carbóxamida, (poli)-carboxi e  
 (poli)-hidroxi, alcoxi e grupos éster de carboxilatos; e as  
 suas combinações;  $M^+$  pode ser  $H^+$  um dos iões de metais alca-  
 35 linos ou iões de metais alcalino-terrosos ou iões amónio e  
 em que:

1 n= número total de moles de derivados maleicos derivatizados e não derivatizados existentes no polímero e é um número inteiro compreendido dentro do intervalo de 10 até cerca de 1 200;

5 x = fracção molar de unidades de ácido maleâmico (sal) existentes no polímero que pode variar desde 0 até cerca de 1,0; y = fracção molar de unidades de maleimida existentes no polímero e pode variar dentro do intervalo de 0 até cerca de 0,95;

10 z = fracção molar de unidades de ácido maleico (sais) existentes no polímero e pode variar desde 0 até cerca de 0.95;

II. um fosfato inorgânico solúvel em água capaz de inibir a corrosão num meio aquoso alcalino,

15 sendo  $x + y + z = 1$

sendo a proporção em peso do polímero: fosfato compreendida dentro do intervalo 0,1 : 1 a 5 : 1.

20 22a. - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o esqueleto do polímero hidrocarbonado incluir Q moles de uma unidade mérica V escolhida do grupo que consiste em éter alquil-vinílico ( em que alquilo = alquilo em  $C_1$  ou  $C_4$ ); alquilenos de  $C_2$  a  $C_6$ ); estireno; acilamida; com a proporção  $Q = n$  compreendida dentro do intervalo 3 : 1 a 1 : 3.

25 23a. - Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por a massa molecular em peso do polímero hidrocarbonado ficar compreendida dentro do intervalo 1 000 a 150 000.

30 24a. - Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado por o substituinte ser ácido alquil-sulfônico (alquilo = alquilo em  $C_1$  ou  $C_2$ ) e a proporção molar de ácido alquil-sulfônico para n estar compreendida dentro do intervalo 0,2 : 1 a 1 : 1.

35 25a. - Processo de acordo com a reivindicação 24,

1 caracterizado por o polímero hidrocarbonado ter um peso molecular médio compreendido dentro do intervalo 3 000 a 100 000.

26ª. - Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o substituinte ser ácido amino-aril-sulfônico e o peso molecular médio do polímero hidrocarbonado estar compreendido dentro do intervalo 3 000 a 100 000.

27ª. - Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o substituinte ser 4-aminofenil-sulfônico e o peso molecular médio do polímero hidrocarbonado estar compreendido dentro do intervalo 3 000 a 100 000.

28ª. - Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o substituinte ser escolhido do grupo que consiste em mono-alquil-amina e dialquilamina em que o radical alquilo pertence ao intervalo  $C_1 - C_4$  e o peso molecular médio do hidrocarboneto estar compreendido dentro do intervalo 3 000 a 100 000.

29ª. - Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por a unidade numérica V ser alquilenos que tem de 2 até 6 átomos de carbono; a proporção de Q: n estar compreendida dentro do intervalo 1,5 : 1 a 1 : 1,5 e o peso molecular estar compreendido dentro do intervalo 3 000 a 40 000.

30ª. - Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado por o substituinte ser taurina e a proporção molar do substituinte de taurina para n estar compreendida dentro do intervalo 0,2 : 1 a 1 : 1.

Lisboa, -8 MAI 1967

Por NALCO CHEMICAL COMPANY  
O AGENTE OFICIAL

