

176727



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE OXIDOS METALICOS,
O SALES METALICAS, DE LAS SUPERFICIES DE METALES PESADOS",
a favor de la razón social suiza CIBA Sociéte Anonyme, domi-
ciliada en Basilea (Suiza).-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden separar óxidos metá-
licos, o sales metálicas, de superficies de metales pesados,
o aleaciones de metales pesados, resistentes a los álcalis,
si dichas superficies son tratadas con soluciones alcalinas
de oxicompuestos aromáticos con, a lo menos, dos grupos
hidroxilo vecinos; los cuales, convenientemente, contengan
aún reductores que conviertan la fase férrica en la fase
ferrosa. Al efecto, los óxidos metálicos, o sales metálicas,
son transformados en sales complejas hidrosolubles, formándose
superficies metálicas brillantes, con lo cual el metal, o la
aleación, prácticamente no son atacados. La adición de los
mencionados reductores, surte el efecto que el proceso de
limpieza vaya desarrollándose más rápidamente y a fondo.

Como oxicompuestos aromáticos de la referida índole
son adecuados, vg., la pirocatequina, el ácido protocatequíni-

176727

-7 FEB.



co, ácido gálico, además los compuestos con dos grupos hidroxilo vecinos, tal como se encuentran naturalmente, como la quercetina, tanino ácido Ellag; asimismo los extractos de la madera, o los productos de la desintegración de la lignina.

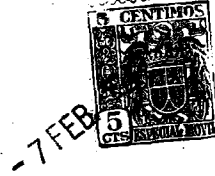
5. En lugar del ácido gálico, pueden emplearse mezclas que contengan ácido gálico, vg., las que se obtienen por saponificación de productos naturales, los cuales contienen ácido gálico en forma latente, como el tanino, extracto de zumaque, o nueces de agallas. Lo mismo se pueden emplear también, mezclas que
10. contengan otros oxicompuestos aromáticos de la referida índole y que sean accesibles por desintegración, o respectivamente, por saponificación de productos naturales.

Como reductores de la índole citada, se pueden indicar, vg., los hidrosulfitos alcalinos, o hipofosfitos alcalinos.

15. De entre los metales pesados que pueden ser liberados, según el invento, de capas de óxido o de sales metálicas, se mencionan: el hierro, cobre y plata. Como aleación de metales pesados, puede citarse el latón.

20. El presente procedimiento de limpieza puede realizarse a base de tratar las superficies con soluciones acuosas de los oxicompuestos aromáticos antes explicados, que contienen álcalis, como hidróxidos alcalinos, o alcalinotérreos, amoniaco, aminas, carbonatos alcalinos, bicarbonatos alcalinos, sulfuros alcalinos, o silicatos alcalinos. Según la especie de los
25. objetos a limpiar, y el espesor de las capas de óxido, o de sales metálicas, se puede trabajar a temperatura ambiente o interior, o a temperatura aumentada, vg., a 100° C., pudiendo emplearse al efecto baños en reposo o circulantes. Resulta posible, asimismo, aplicar el líquido de limpieza en forma de
30. pasta. Para este efecto se emplean, ventajosamente, simultánea-

176727



5. mente, los espesantes como la lignina alcalina hinchada, éter celulósico, especies de gomas, agar-agar, engrudo de almidón o dextrinas. Tales pastas pueden contener, para retardar el tiempo de desecado, también otras adiciones más, vg., alcoholes superiores o lejía residual de sulfito. La aplicación de pastas se presta especialmente para la desoxidación de construcciones de hierro al aire libre, como las armaduras de puentes, los mástiles o postes en forma de enrejados, o grúas.

10. Las soluciones a emplear en el presente procedimiento, contienen generalmente más de un 0,1 % de los oxicompuestos, antes explicados, vg., un 2-5 %.

15. Por la adición de los mencionados reductores, se aumenta simultáneamente la duración de los productos de limpieza según el invento. Pero se puede aumentar la duración de las soluciones a emplear según esta invención, asimismo, de manera que se las superponga con capas de líquidos difícilmente solubles en el agua, de preferencia de reducida viscosidad, o haciéndolas actuar en recipientes herméticamente cerrados al aire. Puesto que la acción de los referidos reductores puede 20. disminuir con el tiempo, es conveniente adicionar a las soluciones de limpieza, según el invento, después de un uso prolongado, nuevas cantidades de estos reductores, eventualmente en mezcla con substancias de reacción alcalina, para aumentar su eficacia.

25. EJEMPLO 1.

30. Los muelles o resortes de hierro y tubos de hierro muy oxidados, con capas de herrumbre hasta un grosor de 0,5 mm. son puestos, a temperatura ambiente, en un baño alcalino que sobre 5000 partes en volumen de agua contenga 200 partes en volumen de lejía de sosa al 30 %, 200 partes en peso de piro-



176727

7 FEB 5

- catequina, y 50 partes en peso de hidrosulfito sódico, después de lo cual se cierra el recipiente con una tapa de manera que ajusta flojamente. Después de un tiempo de reacción de 5 a 24 horas, según la profundidad de la capa de óxido, han quedado separados incluso los últimos vestigios de óxido metálico; obteniéndose, al aclarar, los objetos respectivos en estado completamente reluciente. El baño de desoxidación puede seguirse usando entretanto contenga pirocatequina no transformada. Por acidificación, puede recuperarse fácilmente la pirocatequina del baño agotado.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2.

- Los trozos de cinta o fleje de hierro muy oxidados, son colocados, a temperatura ambiente, en una solución de 50 partes en peso de hidróxido sódico, 50 partes en peso de ácido gálico, y 30 partes en peso de hidrosulfito sódico, en 1500 partes en peso de agua, cubriéndose el recipiente de baño seguidamente con una placa de vidrio, que descansa flojamente encima del mismo. Después de un tiempo reaccional de 3 a 24 horas, los trozos de hierro, aclarados con agua, están completamente relucientes. El ácido gálico puede ser recuperado por acidificación de la sal compleja encarnada que se va formando durante el proceso de desprendimiento del orín.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3.

- Las piezas de palastro o chapa de hierro y tornillos muy oxidados por la acción del tiempo, son puestos en una solución que, sobre 2000 partes en volumen de agua, contiene 50 partes en peso de hidróxido sódico, 50 partes en peso de tanino, y 40 partes en peso de hidrosulfito sódico, después de lo cual se cierra el recipiente de baño con una tapa flojamente ajustada. Después de un tiempo reaccional de 1 a 30 horas,
- 25.
- 30.



176727

según la profundidad de la capa de óxido, se pueden sacar los objetos respectivos del baño de limpieza, liberados de todo vestigio de óxido metálico. Cuando la oxidación es muy marcada, habrá de alargarse la duración de la limpieza a unos días.

5. EJEMPLO 4.

A una barra de hierro oxidada se le aplica una pasta, en un espesor de 1/2 a 1 cm., que está formada a base de 20 partes en peso de pirocatequina, 20 partes en peso de hidrosulfito sódico, 5 partes en peso de sosa cáustica, 20 partes en peso de glicerina, y 200 partes en peso de lignina alcalina acuosa hinchada al 20 %. La pasta puede ser removida, por lavado, después de 5 a 6 horas. La barra de hierro así tratada, queda libre de toda huella de herrumbre.

10.

EJEMPLO 5.

Un depósito o tanque de automóvil, que interiormente se halla muy oxidado por haber estado paralizado el coche durante un tiempo prolongado, se le llena hasta un 2/3 con una solución acuosa, la cual contiene disueltos un 10 % de ácido gálico, 10 % de sosa calcinada, y 5 % de hidrosulfito sódico, siendo sometido dicho depósito, debidamente cerrado, a un sacudido en una disposición basculante durante un día.

15.

20.

Después de aclarado con agua y secado con el aire, se obtiene el depósito en estado reluciente.

25.

EJEMPLO 6.

Se saponifica tanino mediante lejía de sosa acuosa, bajo adición de 0,5 % de hidrosulfito sódico, después de lo cual la solución de saponificación es puesta débilmente ácida al tornasol. Por adición de solución de sal común concentrada se precipita la sal sódica cristalina del ácido gálico. Se

30.

176727



7 FEB. 19

lava en el embudo de succión, con solución de sal común concentrada, y se seca en el vacío a 80-90°.

5. 10 partes en peso de la sal obtenida según la descripción anterior, son mezcladas con 10 partes en peso de sosa calcinada, y 3 partes en peso de hidrosulfito sódico, y disueltas en 200 partes en volumen de agua. Esta solución es llenada en un cubilete, en la cual se introduce una llave marcadamente oxidada, sin tapan el cubilete. Después de haberse dejado en reposo durante 20 horas y aclarada con
10. agua, se obtiene la llave liberada de todo orín.

EJEMPLO 7.

15. 10 partes en peso del producto de saponificación de tanino, descrito en el Ejemplo 6, 10 partes en peso de sosa calcinada, y 2 partes en peso de hidrosulfito sódico, son disueltas conjuntamente en 100 partes en volumen de agua. La solución es llenada en un cubilete, en el cual se mete una chapa de cobre ensuciada marcadamente con cardenillo. Después de haberse dejado en reposo durante 15 horas, en el recipiente abierto, queda separado todo el cardenillo.

20. EJEMPLO 8.

25. En un baño preparado según las indicaciones del Ejemplo 6, se cuelga un tubo de latón fuertemente cubierto de cardenillo (verdegris), al cual va adherido una capa de níquel, parcialmente separada o deshojada, superponiendo seguidamente sobre el líquido del baño una capa delgada de aceite para
30. husillos. Después de 2 días, se puede retirar el tubo del baño. Por breve limpieza mediante un trapo mojado, se recupera el tubo en estado limpio, liberado de todo vestigio de cardenillo (verdegris).



116727

-7 FEB 5

EJEMPLO 9.

5. Si se coloca en una solución preparada con arreglo al Ejemplo 6, una cuchara de plata, cuya superficie reluciente contenga manchas oscuras de corrosión, van desapareciendo dichas manchas, transcurridas de 4 a 6 horas, acusando la cuchara, después de aclarar con agua y una vez secada, un claro brillo de plata en toda su superficie.

EJEMPLO 10.-

10. 20 partes en peso del producto de saponificación de tanino, obtenido según el Ejemplo 6, 10 partes en peso de sosa calcinada, y 5 partes en peso de hidrosulfito sódico, se disuelven conjuntamente en 200 partes en volumen de agua, calentándose la solución, después de la adición de clavos oxidados y tornillos oxidados, durante 1/4 de hora en el reflujo, hasta la ebullición. Si luego se aclara bien con agua fría, se recuperan los objetos introducidos liberados de todas las partes de herrumbre.

EJEMPLO 11.

20. En 200 cm³ de agua, se disuelven 20 partes en peso de galato sódico bruto (obtenido por saponificación alcalina de tanino, con arreglo a las indicaciones del Ejemplo 6), 20 partes en peso de sosa calcinada, y 4 partes en peso de sulfato de hidrazina. Un trozo de reja de hierro oxidado, es colgado durante 24 horas en esta solución, y lavado seguidamente con agua. La reja de hierro es recuperada en estado reluciente, liberada de todas las partes de óxido. El metal reluciente no es atacado de manera alguna, aún cuando se lo deje durante un tiempo prolongado en el baño de desoxidación.

30. Si el baño de desoxidación tiene que conservar su aptitud o facultad de desprender el óxido durante varias sema-



176727^z

nas, entonces se le añade aún, aproximadamente, un 0,5 % de uno de los medios de humectación usuales, superponiendo sobre el mismo una capa delgada de aceite.

EJEMPLO 12.

10 Una mezcla de 10 partes en peso de ácido gálico, 10 partes en peso de sosa calcinada, 5 partes en peso de hipofosfito sódico, y 0,5 partes en peso de diisobutilnaftalinasulfonato sódico, es disuelta en 200 partes en volumen de agua, superponiéndose sobre la solución una capa delgada de aceite para husillos.

Los objetos de hierro, cubiertos de orín, sumergidos en esta solución durante un tiempo comprendido entre 4 a 24 horas, pueden ser sacados del baño después de dicho tiempo en estado reluciente, liberados de todo vestigio de orín.

15. Después de aclarados con agua, son totalmente secados y bien engrasados, para protegerlos de nueva corrosión.

EJEMPLO 13.

20 20 partes en peso de ácido gálico, son disueltas juntamente con 20 partes en peso de sosa calcinada, en 200 partes en volumen de agua, introduciéndose seguidamente un tubo de hierro muy oxidado en la solución, que se encuentra en un recipiente abierto. Después de haber permanecido en reposo durante 10 horas, a temperatura ambiente, queda desprendido totalmente el orín, pudiéndose hacer reluciente el tubo mediante lavado con agua.

25.

EJEMPLO 14.

30 En 200 partes en volumen de agua, son disueltas 10 partes en peso de pirocatequina, 10 partes en peso de sosa calcinada y 3 partes en peso de hidrosulfite sódico. La solución es llenada en un cubilete, en el cual se cuelga un tornillo de

176727



metal con tuerca, muy oxidado. La solución de desoxidación se deja en reposo durante 20 horas, sin taparla. Transcurrido este tiempo, queda desprendido todo el óxido, haciéndose posible que la tuerca, antes difícilmente movable en el perno roscado, pueda de nuevo girar fácilmente.

5.

EJEMPLO 15.

20 partes de ácido sulfo-gálico, que pueden ser preparadas, vg., con arreglo a las indicaciones de la patente alemana No. 74.602, son disueltas conjuntamente con 20 partes en peso de sosa calcinada, y 5 partes en peso de hidrosulfito sódico, en 200 partes en volumen de agua; después de lo cual, se introduce en la solución así obtenida, un abrelatas oxidado. Después de un reposo de 16 horas, en un recipiente abierto, se saca el abrelatas en estado reluciente.

10.

15.

EJEMPLO 16.

Para la preparación del baño de desoxidación descrito en el Ejemplo 6, se puede asimismo proceder de modo que, en lugar del tanino saponificado empleado, se emplee un producto de saponificación de los descritos a continuación, en los extremos a) ó b).

20.

a).- 40 partes en volumen de lejía de sosa, al 33 %, son mezcladas, en matraz cerrado, con agitador, después de la adición de 2 partes de hidrosulfito sódico, bajo enérgica agitación, con 60 partes en peso de extracto de zumaque pulverizado. La mezcla reaccional se calienta espontáneamente a 50°, siendo luego calentada, bajo cierre hermético al aire, durante 1 hora, a 90-95°. Por adición de 6,5 partes en volumen de ácido sulfúrico, a un 93 % aproximadamente, queda puesto débilmente ácido al tornasol, el material de reacción; el cual seguidamente es vertido en una cubeta de porcelana. El material reaccio-

25.

30.



176727

7 FEB 5

nal viscoso, se va transformando, por solidificación, en un turtó consistente, de un color pardo oscuro, el cual es molido en el vacío después del secado a 60-70°. Se obtienen 83 partes en peso. El producto molido se presta igualmente para la

5.

b).- 50 partes en peso de nueces de agallas, finamente pulverizadas, son introducidas, por espolvoreado y bajo cierre al aire, en 50 partes en volumen de lejía de sosa al 39 %, bajo agitación enérgica. Con éllo se va originando una papilla

10.

espesa, de un color oscuro, la cual se calienta espontáneamente a 70°. Seguidamente se sigue aún amasando, bajo adición de aire, durante una hora, a 70-80°; poniéndose luego el material reaccional, por adición de 8 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado, ligeramente ácido al tornasol. La masa, aún caliente, es seguidamente vertida en una cubeta de porcelana, en la cual rápidamente se va convirtiendo, por solidificación, en un turtó duro. Después del secado, a 70-80°, durante aproximadamente 16 horas, es molido el producto.

15.

EJEMPLO 17.

20.

Para la preparación de un polvo de desoxidación, adecuado para la preparación de líquidos de desoxidación, se puede proceder de la manera siguiente:

25.

En un matraz redondo, provisto de cierre de mercurio, se introducen, bajo agitación enérgica, 200 partes en volumen de lejía de sosa al 16 %, a la cual se han añadido 5 partes en peso de hidrosulfito sódico, 100 partes en peso de nueces de agallas, finamente pulverizadas. En éllo la solución reaccional se va calentando, bajo coloración oscura y calentamiento espontáneo a 60°. Seguidamente se calienta aún, bajo agitación, durante 1 hora a 90-95°, poniéndose acto seguido, por

30.



176727

- 7 FEB -

adición a gotas de 15 partes en volumen de ácido sulfúrico concentrado de aproximadamente 93 %, la solución reaccional débilmente ácida al tornasol. Luego se adicionan 150 partes en volumen de solución de sal común contrada, haciéndose

5. enfriar el material reaccional seguidamente, a aproximadamente 15°. A esta temperatura se mantiene durante 1 hora, después de lo cual se filtra por aspiración a través de un paño de algodón.

10. Después del secado a 80-90° en el vacío, de 14 mm durante 16 horas, pesa el turtó de filtración 100 partes en peso. Seguidamente se obtiene, por trituración, un polvo de un color marrón claro, que sirve de una manera excelente para la preparación de baños de desoxidación.

15. Se mezclan, por ejemplo, 50 partes en peso de este polvo con 25 partes en peso de sosa calcinada, 15 partes en peso de hidrosulfito sódico, y 1 parte en peso de diisobutilnaftalinasulfonato sódico. Para la preparación de un baño de desoxidación, esta mezcla es amasada con 1000 partes en volumen de agua, durante 10 minutos. Sobre el líquido se vierte una capa delgada de aceite para husillos, para excluir la acción nociva del oxígeno del aire.

20. Si se cuelga en este baño objetos oxidados, éstos pueden sacarse del baño, dentro de 10 a 24 horas, en estado reluciente, liberado de todo óxido.

25. Para evitar una adhesión del aceite, es recomendable mojar bien los objetos a limpiar antes de su inmersión en el baño de desoxidación.

30. La mezcla pulverulenta antes descrita, puede ser ampliamente variada en su composición. Así, se puede añadir, asimismo, cal viva finamente molida, o álcalis cáusticos pulveriza-



176727

dos, para adaptar el valor pH de la solución a la finalidad deseada.

5. Así, se emplean ventajosamente, en la limpieza de objetos metálicos, por ejemplo, que presentan también componentes de aluminio, baños de desoxidación alcalinos a base de bicarbonato, o respectivamente, carbonato, mientras que en casos en que se desee un desprendimiento de grasa y pinturas al óleo simultáneo con la separación del óxido, se elige una solución alcalina cáustica.

10. La propiedad de disolver el óxido de las soluciones antes descritas, va disminuyendo con el tiempo, si bien pueden ser llevadas al valor aproximadamente primitivo, por adición renovada de hidrosulfito sódico, o de cualquier otro compuesto resistente a los álcalis que reduzca la fase férrica a la fase ferrosa.

15.

EJEMPLO 18.

5,0 partes en peso de ácido Ellag técnico, 5,0 partes en peso de sosa cáustica, y 2,0 partes en peso de hidrosulfito sódico, se disuelven en 100 partes en volumen de agua.

20. Los objetos de hierro oxidados, son colocados en esta solución, calentándose seguidamente durante unos 10 a 15 minutos, hasta la ebullición. Después de este tiempo, queda desprendido todo el óxido de las superficies corroídas.

EJEMPLO 19.

25. 10 partes en peso de ácido gálico, 15 partes en peso de bicarbonato sódico, 3 partes en peso de hidrosulfito sódico, y 0,5 partes en peso de diisobutilnaftalinasulfonato sódico, son disueltas juntamente en 200 partes en volumen de agua.

30. Los objetos de hierro corroídos que son colgados en esta solución, quedan liberados después de 6 a 8 horas, de

176727



170727

todas las partes de orín.

Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

5.

NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente N^o 9014, depositada en SUIZA en fecha 8 de Febrero de 1946, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

10.

1^a.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, caracterizado por el hecho de tratar a dichas superficies de metales pesados, así como a las aleaciones de metales pesados, resistentes a los álcalis, con soluciones alcalinas de oxicompuestos aromáticos que presentan, a lo menos, dos grupos hidroxilo vecinos.

15.

2^a.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se opera en presencia de tales reductores que causan una reducción de la fase férrica a la fase ferrosa.

20.

3^a.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados,

25.



76727

7 FEB. 1955

dos, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de trabajar con la más amplia exclusión posible de oxígeno atmosférico.

5. 4ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado por el hecho de emplear como oxicompuestos aromáticos de la índole indicada en la reivindicación 1ª, los oxicompuestos polivalentes de la serie de los benzoles, con por lo menos 2 grupos hidroxilo vecinos.

10. 5ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado por el hecho de emplear como oxicompuesto aromático la pirocatequina.

15. 6ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado por el hecho de emplear como oxicompuesto aromático el ácido gálico, eventualmente en forma de tanino saponificado.

20. 7ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según las reivindicaciones 1ª-6ª, caracterizado por el hecho de emplear soluciones que contienen hidrosulfitos alcalinos.

25. 8ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según las reivindicaciones 1ª-7ª, caracterizado por el hecho de emplear soluciones que contienen hidróxidos alcalinos.

30. 9ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metá-



10727

licos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según las reivindicaciones 1ª-8ª, caracterizado por el hecho de emplear soluciones que contienen espesantes.

5. 10ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de trabajar con exclusión de oxígeno y en presencia de hidrosulfitos alcalinos.

10. 11ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, según las reivindicaciones 1ª-10ª, caracterizado por el hecho de someter el hierro oxidado al procedimiento que se reivindica.

15. 12ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, caracterizado por el hecho de que, para la obtención de un producto de limpieza para metales pesados, o aleaciones de metales pesados, que están cubiertos de capas de óxidos metálicos, o capas de sales metálicas, se disuelven en agua oxicompuestos aromáticos que presentan, a lo menos, dos grupos hidroxilo vecinos, bajo adición de álcalis, y eventualmente de reductores.

20. 13ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metálicos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados, caracterizado, según la reivindicación 12ª, por el hecho de disolver en agua, compuestos de la serie de los bencoles con, por lo menos, dos grupos hidroxilo vecinos y reductores que transforman la fase férrica en fase ferrosa, bajo adición de álcalis.

30. 14ª.- Procedimiento para la separación de óxidos metá-



110727

licos, o sales metálicas, de las superficies de metales pesados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de diez y seis hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, a 7 de Febrero de 1947.-

CIBA Sociéte Anonyme.

P.a.

JAIME ISERN

D. D.