

AÑO

Expediente núm.



242596

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

242596

PATENTE DE INVENCIÓN.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad, de nacionalidad
inglesa domiciliado en Imperial Chemical House,
~~Millbank~~ Millbank, Londres, Inglaterra. núm.

por:

« Procedimiento para secar superficies que contengan agua, de
artículos de metal u otro material no-absorbente".

Nº 8544

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. G.13025.

242596



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para secar superficies que contengan agua,
de artículos de metal u otro material no-absorbente".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere al secado de artículos
de metal y de otros materiales no-absorbentes y, más
especialmente, a la eliminación de líquido acuoso conta-
minante, de dichos artículos, por medio de líquidos orgáni-
cos volátiles.



21
242596

- En los procesos que implican el depósito electro-
lítico de metales sobre numerosos artículos metálicos,
al retirar éstos del electrólito, es necesario limpiarlos
de todas las sales adheridas. Esto se realiza, en general,
5. lavando los artículos con agua o con una solución acuosa
y, corrientemente, sumergiéndolos en depósitos de agua.
Después del lavado con agua, los artículos se secan comple-
tamente. Con frecuencia, esto se lleva a cabo exponiendo
dichos artículos a la acción del calor, convenientemente
 10. en una corriente de aire caliente. Sin embargo, al evapo-
rarse el agua, se reúne en forma de gotitas y, eventual-
mente en los sitios en donde se secaron éstas, finalmente,
aparecen manchas o corros que únicamente pueden eliminarse
por el molesto y costoso método del restregado a mano y,
 15. que en algunos casos, ni aún por este medio pueden elimi-
narse satisfactoriamente. Este es especialmente el caso
cuando se trata de artículos con depósitos electro-líticos
brillantes, tales como la joyería, las sortijas de sello,
elementos de relojes, estuches de cosméticos, partes de
 20. aparatos, y similares. A veces, el proceso de secado se
acelera sumergiendo los artículos lavados en un hidrocarburo
clorado disolvente, tal como tricloroetileno o percloro-
etileno, en forma de líquido o de vapor. Aunque esto
puede eliminar rápidamente la mayor cantidad de agua, no
la elimina por completo y quedan todavía numerosas gotitas
 25. que, eventualmente, producen manchas de agua que única-
mente pueden eliminarse por frotación manual.

- Otro método muy usado para secar los artículos
mojados con agua, es la agitación o volteo en barriles
de serrín. Esto resulta eficaz, aunque lento, y tiene
- 30.



242596

- inconvenientes para el tratamiento de artículos de gran tamaño. Su desventaja principal, sin embargo, es la dificultad de separar eventualmente los artículos tratados del serrín. O los artículos han de retirarse a mano, o
5. todo el contenido del barril ha de tamizarse y en cualquiera de los casos, los artículos de forma complicada retendrán partículas de serrín que se introducen ^{en sitios}/relativamente inaccesibles y resultan difíciles de retirar. Incluso los artículos de formas sencillas están expuestos a retener
10. una película adherente de polvo muy fino, que ha de retirarse a continuación por el molesto procedimiento de la frotación manual.

- Los problemas de secado de superficies metálicas de modo rápido y eficaz sin dejar manchas o depósitos de sal en sus superficies, se presentan también en forma aguda cuando los artículos metálicos se someten a la limpieza con agua y a procedimientos de preparación, antes de la pintura, esmaltado, laqueado o barnizado; estos procedimientos de preparación pueden ser, por ejemplo, tratamientos
15. químicos tales como la limpieza con ácido o decapado, el desoxidado con álcalis, el fosfatado o el cromado. Otros procedimientos de preparación de superficies, por ejemplo el grabado de contornos, el depósito electrolítico, o chapeado la anodización y el pulido eléctrico, se realizan
20. también en baños acuosos cuyos líquidos han de lavarse finalmente para retirarlos de las superficies tratadas, que a continuación han de enjuagarse y secarse.
- 25.

- En estos y en otros campos, las exigencias son en la actualidad tan elevadas, y la preparación de las
30. superficies ha alcanzado una perfección tal, que a menos

242596



- que el enjuagado final de la superficie se lleve a cabo con cantidades liberales de agua desionizada el resultado puede no ser satisfactorio. Si se emplea agua menos pura, entonces aunque el enjuagado vaya seguido por un tratamiento con un disolvente tal como el tricloro-etileno eventualmente permanecen algunas gotitas de agua en la superficie y al secarse por calor, se producen concentraciones locales de sales residuales; éstas reducirán la perfección de un terminado metálico brillante, o pueden dar lugar a ampollas o burbujas en gran cantidad, si la superficie preparada, después de su pintura, esmaltado, laqueado o barnizado ha de almacenarse en atmósferas húmedas o calientes y húmedas.
- 5.
- 10.

- Se ha comprobado que los inconvenientes anteriores pueden eliminarse y obtenerse un resultado perfeccionado, si los artículos húmedos, de metal u otro material no-absorbente se ponen primero en contacto con un hidrocarburo clorado disolvente, tal como el tricloro-etileno, el percloroetileno, el cloruro de metileno o el tetracloruro de carbono, que contenga en él disuelta una pequeña proporción de un agente catiónico de superficie activa. Por este medio, el agua adherida se elimina por completo mediante el disolvente clorado, y no se precisa secado ulterior; el disolvente residual se elimina también fácilmente por medio de un calor suave o por medio de una corriente de gas.
- 15.
- 20.
- 25.

- Este invento, por tanto, proporciona un procedimiento para secar superficies contaminadas por el agua, de artículos de metal o de otro material no-absorbente, que comprende el tratar las mencionadas superficies con
- 30.

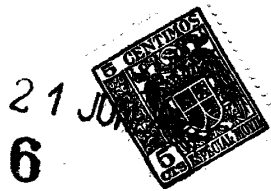
242596



un hidrocarburo clorado disolvente, que contenga, en él disuelta, una pequeña proporción de un agente catiónico de superficie activa.

- Se ha propuesto ya secar artículos rígidos humedecidos con agua, especialmente artículos metálicos, sumergiéndolos en una solución hirviente, libre de agua, de una pequeña cantidad de un mersolato en un hidrocarburo clorado, y dejando que el artículo permanezca en la solución hirviente hasta que el agua se haya eliminado de la misma y se haya expulsado de la solución por destilación azeotrópica. Los mersolatos son sales sódicas de sulfocloruros parafínicos hidrolizados y, por tanto, son agentes aniónicos de superficie activa. El procedimiento de este invento, difiere radicalmente del ya conocido, dado que en aquél se utilizan agentes catiónicos de superficie activa y, por tanto, se obtiene la gran ventaja técnica, como se explicará más detalladamente a continuación de evitarse la necesidad de ninguna destilación azeotrópica prolongada. El agua se desplaza rápidamente de la superficie del artículo, por la acción del disolvente, y no es necesario continuar el tratamiento hasta que el agua se ha eliminado del baño por destilación. Consiguientemente, no es necesario que el baño disolvente a que hace referencia este invento, esté exento de agua. Desde luego, en su forma más sencilla, que desde luego puede aplicarse con amplitud, el procedimiento de este invento consiste sencillamente en sumergir los artículos mojados a tratar, en el baño disolvente, que no precisa estar exento de agua y que, en muchos casos, puede incluso encontrarse a la temperatura ambiente,
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

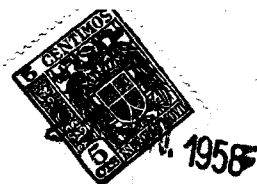
242596



- perfección de una superficie con terminado brillante, en artículos metálicos tales como joyería, piezas de reloj, elementos de aparatos, y similares, los artículos se sumergen primero en el hidrocarburo clorado disolvente
5. que contiene el agente catiónico de superficie activa, y después de su extracción se ponen en contacto con una nueva cantidad de disolvente en forma de líquido o de vapor, para impedir la formación del depósito muy pequeño que en otro caso podrían producir las trazas
10. de agente catiónico residual de superficie activa. Finalmente, los artículos se exponen al aire y al evaporarse el disolvente adherido, deja los objetos metálicos brillantes y libres de agua y de manchas de ésta.

- Para la mayor parte de las aplicaciones, el
15. tratamiento con el disolvente que contiene el agente catiónico de superficie activa, puede realizarse en frío o en caliente, y el líquido puede aplicarse a los artículos por inmersión, pulverización o pintura.

- Para el tratamiento de piezas pequeñas, la
20. operación se realiza más convenientemente en equipo análogo a una instalación corriente de desengrase de dos inmersiones. Esta, consiste en un depósito abierto cuya parte inferior está dividida en dos departamentos, cada uno de ellos provisto de medios de caldeo. En la parte
25. superior del depósito existe una superficie de condensación que, convenientemente, consiste en un tubo helicoidal colocado junto a las paredes del depósito. Existen tuberías que conectan las partes inferiores de los dos departamentos entre sí y con una artesa de recogida
30. situada inmediatamente debajo del serpentín de condensación.



242596

- En uso normal, los dos departamentos contienen el disolvente, por ejemplo, tricloroetileno que se mantiene en ebullición y el vapor que se levanta de los mismos se condensa en el serpentín; el líquido condensado retorna a la base de
5. uno u otro departamento, según se desee. Cuando se utiliza una instalación de esta naturaleza para los fines de este invento, entre la artesa de recogida y el retorno a la base del depósito se intercala con preferencia una vasija de posado del agua. Cuando se trabaja, uno de los departa-
10. mentos contiene sencillamente un hidrocarburo clorado disolvente, tal como tricloro etileno o percloro etileno, y el otro, una cantidad del mismo disolvente en la que se halla disuelta una pequeña proporción de un agente catiónico de superficie activa. El disolvente de los dos
15. departamentos se mantiene en ebullición. El vapor se condensa en el serpentín, y el líquido condensado atraviesa el separador de agua y retorna al primer departamento. Este, por tanto, se alimenta constantemente con disolvente destilado y está preparado de tal modo que
20. rebosa al segundo departamento que contiene la solución de agente catiónico de superficie activa. Los artículos a tratar se sumergen sencillamente durante un corto tiempo en el último departamento, se elevan y se dejan escurrir, se sumergen en el disolvente destilado del
25. primer departamento, se escurren otra vez, se retiran y se dejan secar.

Este invento, sin embargo, no se limita al tratamiento de pequeños objetos y se ha comprobado que es especialmente ventajoso para secar grandes tableros

30. metálicos tratados antes por medios químicos, tal como



242596

- por ejemplo, en un baño de fosfatación, y que hayan de secarse a continuación y antes de esmaltarse, por ejemplo, tableros para refrigeradores, fregaderas y otro equipo de cocina. En algunas circunstancias, es conveniente
5. tratar dichos artículos a temperaturas relativamente bajas, estando el disolvente caliente quizá, pero no en ebullición. La solución de un agente catiónico de superficie activa en un hidrocarburo clorado de superficie activa, se aplica por pintura o cepillado, o por rociado
10. y el líquido a continuación se recoge, se separa el agua del mismo y la solución se reintroduce para volver a ocultarse; los tableros tratados se calientan luego suavemente para evaporar el disolvente residual y luego están en condiciones para pintarse o esmaltarse.
15. Como hidrocarburos clorados adecuados para usarse como disolventes en el procedimiento de este invento, pueden emplearse los comunmente utilizados en operaciones de desengrasado de metales, por ejemplo cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, tricloro-
20. etileno y percloroetileno; los dos últimos son los más preferidos, por combinar una toxicidad reducida con propiedades físicas adecuadas, por ejemplo puntos de ebullición convenientes.
25. Como agentes catiónicos de superficie activa adecuados, pueden citarse, por ejemplo, los cloruros o bromuros de alquil-trimetil-amonio o piridinio de cadena lineal, tales como el bromuro de cetil-piridinio o el bromuro de cetil-trimetil-amonio, los cloruros o bromuros de dialkil-dimetil-amonio de cadena lineal,
30. por ejemplo el bromuro de dicetil-dimetil-amonio y los

242596



5. cloruros de dimetil-bencil-amonio de cadena linea, tales como el cloruro de cetil-dimetil-bencil-amonio. Estos compuestos son todos sales cuaternarias de amonio que llevan un sustituyente alquílico de cadena lineal, y constituyen en general las clases preferidas de agentes; sin embargo pueden usarse también otros tipos de agentes catiónicos de superficie activa, por ejemplo un agente obtenido por condensación de metil-octadecilamina con 4.6
10. proporciones moleculares de óxido de etileno.

15. Se ha observado, con sorpresa, que resultan eficaces pequeñas cantidades de estos agentes. Por ejemplo, se ha observado algún efecto útil con una concentración en el baño de tratamiento, tan reducida como 0,001%. Por el contrario, si la cantidad es demasiado grande, puede existir una tendencia indeseable del agua a emulsionarse en el disolvente; este efecto se hace apreciable en muchos casos si la concentración del agente de superficie activa excede bastante del 1% aproximadamente.
20. De hecho, se prefiere trabajar con concentraciones del orden de 0,1% a 0,3%, pero si se desea pueden emplearse concentraciones superiores o inferiores. Corrientemente, parece que no existe ventaja alguna al aumentar la proporción más allá de 0,5% aproximadamente.

25. Como ya se indicó, el procedimiento puede aplicarse en frío o a cualquier temperatura, hasta el punto de ebullición del disolvente usado. Las mejores condiciones para cualquier caso dado se determinan facilmente por algunos experimentos sencillos. El tiempo necesario
30. para el tratamiento es sorprendentemente corto y puede



242596

variar desde unos pocos segundos hasta unos pocos minutos; raras veces es necesario que se prolongue durante más de cinco minutos.

- Como antes se indicó el procedimiento se aplica
5. ventajosamente a artículos metálicos de todos los tipos, por ejemplo tableros y conjuntos metálicos, artículos troquelados y estampados y piezas mecanizadas de todas clases, que se hayan sometido a tratamientos en un medio acuoso y deban secarse a continuación, bien por hallarse
 10. en condiciones ya terminadas, o como preparación para otros tratamientos, por ejemplo, terminado decorativo o protector con pinturas, esmaltes, lacas, barnices o similares. Sin embargo, el procedimiento no se limita al tratamiento de metales en forma masiva, y puede aplicarse,
 15. por ejemplo, al secado de polvos metálicos y también a los artículos no-metálicos inertes y no-absorbentes, por ejemplo cerámica vidriada, vidrio o cristal de distintas formas, incluyendo los artículos soplados, las lentes y prismas ópticos, la lana de vidrio o tejidos a base de
 20. la misma, y filamentos de materiales no-absorbentes tales como nylon y poliésteres (por ejemplo el "terileno") y otros materiales polímeros prácticamente no afectados por una breve inmersión en los hidrocarburos clorados disolventes.
 25. Los ejemplos siguientes aclaran este invento, sin limitarlo.

EJEMPLO 1.

- Atados de charnelas y piezas para las mismas, cromadas, cada una de ellas de 38 mm. de largo, atadas
30. con alambre igual que para el procedimiento de chapeado,



242596

de modo que en conjunto cada uno de los atados contenía cinco gruesas de charnelas, se sumergieron, mientras se hallaban húmedas, en tricloro-etileno hirviendo, que contenía 0,25% de bromuro de cetil-piridina, durante 30 segundos, se dejaron escurrir y se trasladaron durante otros 30 segundos a un baño de tricloroetileno limpio e hirviendo. Después de retirarlas del baño y de secarlas en aire quedaron brillantes y sin ninguna mancha.

EJEMPLO 2.

10. Filtros de aceite, constituídos cada uno de ellos por una pieza de tela metálica de bronce de 120 mallas, en forma de un cilindro de 38 mm. de longitud y 19 mm. de diámetro, montado entre accesorios extremos de bronce, se cargaron en una bandeja de tela metálica de 381 x 153 mm. y 51 mm. de profundidad. Los filtros se brufieron del modo acostumbrado sumergiéndolos en una solución ácida y luego se enjuagaron en agua caliente y al retirarlos de ésta quedó una cierta cantidad de la misma en la tela metálica de malla fina. La bandeja de los filtros, estando todavía mojada, se introdujo durante 30 segundos en tricloroetileno hirviendo que contenía 0,25% de bromuro de piridinio, se dejó escurrir, se introdujo otros 30 segundos en tricloroetileno hirviendo, se escurrió de nuevo y a continuación se dejó secar.
15. En la tela metálica ni en ninguna parte de los filtros quedó cantidad alguna de agua, y éstos tenían un aspecto brillante y limpio, exentos de manchas.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3.

30. Se sumergió durante 2 minutos en tricloroetileno hirviendo que contenía 0,25% de bromuro de cetil-piridinio,

242596



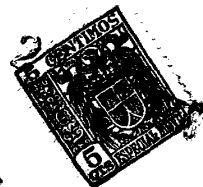
- alambre de bronce de 10,16 mm. de diámetro, en forma de bobina de un peso 36,32 kg., que se había brufido con ácido y enjuagado con agua, como se describe en el ejemplo 2. A continuación se dejó escurrir y se sumergió
5. en tricloroetileno hirviente y limpio, durante 2 minutos. Finalmente, se retiró lentamente del baño, elevándolo a una velocidad de 61 cm. por minuto, para permitir que el disolvente retenido escurriera y que el vapor de disolvente contenido en la bobina fuera desplazado por el aire.
10. Al desplegar la bobina, se comprobó que no existía agua retenida en ninguna sección del alambre, que había quedado limpio y brillante, y exento de manchas.

EJEMPLO 4.

15. Se agitó una cantidad de polvo húmedo de hierro, en el interior de un baño de tricloro-etileno que contenía 0,25 % de bromuro de cetil-piridinio, a la temperatura ambiente. Se decantó el líquido y el polvo se lavó varias veces con tricloro-etileno limpio, y a continuación se extendió dicho polvo en bandejas en las que se secó en
20. pocos minutos, a la temperatura ambiente. El producto no presentaba señales de oxidación y circulaba libremente.

EJEMPLO 5.

25. Se sumergió una pieza de acero inoxidable pulido y húmedo, en una solución al 0,5%, en tricloroetileno, de un agente catiónico de superficie activa obtenido condensando metil-octadecilamina con 4,6 proporciones moleculares de óxido de etileno. Dentro de un período de 5 segundos, el agua quedó desplazada del metal, que se retiró de la solución y se enjuagó con tricloroetileno
30. limpio. Después de la evaporación la superficie del metal



242596

era limpia, brillante y no tenía manchas.

EJEMPLO 6.

5. Se desengrasaron en vapor de tricloroetileno, tableros de acero dulce a los que se dió un revestimiento de fosfato, por inmersión en
- (a) Una solución de fosfato de zinc de marca comercial que contenía aceleradores a base de nitrato y de nitrito, o
- (b) Una solución de fosfato de zinc de marca comercial que contenía clorato como acelerador,
10. y luego se enjuagaron con agua fría. Estos tableros se dividieron en tres series que se sometieron, respectivamente, a los tratamientos siguientes:
- (1) Secado en un horno o estufa, o
15. (2) Enjuagado con agua caliente que contenía 0,025% de ácido crómico y 0,025% de ácido fosfórico, y secado en horno o estufa, o
- (3) Secado por inmersión en una solución de 0,25% de bromuro de cetil-piridinio en tricloroetileno,
20. retirándolos luego, dejándolos secar y exponiéndolos al aire para permitir que el disolvente se evaporara.

- Para preparar todas las soluciones de fosfatación y enjuagado, se utilizó agua de la conducción general
25. (dureza total expresada en CaCO_3 , 320 partes por millón; dureza temporal, expresada en CaCO_3 , 280 partes por millón). Todos los tableros se terminaron a continuación con una capa de esmalte de enlace cruzado, vinil-acrílico, de acuerdo con la solicitud de patente británica
30. nº 12.782/58, se trataron en un horno o estufa durante



1958

242596

- 30 minutos a 150°C. y luego se sumergieron durante 50 horas, en agua, a 40°C. Esto constituye un severo ensayo utilizado para determinar la resistencia de la película de tintura, las condiciones de humedad o de calor y humedad en uso o en el almacén. Al terminar este ensayo en todos los tableros que se habían enjuagado en frío y secado en el horno (1) se acusaron ampollas o burbujas de contaminación, en forma de "señales de marea". La inclusión del enjuagado con ácido crómico-fosfórico, (2) reducía el tamaño y el número de las burbujas o ampollas que no eliminó de ningún tablero. Con el tercer tratamiento de "secado en disolvente" todos los tableros quedaron libres de burbujas. Los ensayos se hicieron por cuadruplicado.

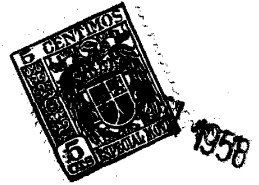
15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 31 de julio de 1957, nº 24.291 acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para secar superficies que contengan agua, de artículos de metal u otro material no-absorbente"; caracterizándose por lo siguiente:

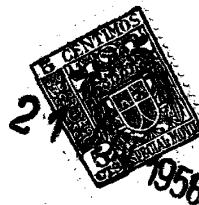
30.

- 12.- Procedimiento para secar superficies que



- contengan agua, de artículos de metal u otro material no-absorbente, caracterizado por comprender el tratar las superficies con un hidrocarburo clorado disolvente, que contenga, en él disuelta, una pequeña proporción de un agente catiónico de superficie activa.
5. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolventes es el tricloroetileno o el percloroetileno.
10. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque el agente catiónico de superficie activa se halla presente en una cantidad igual a 0,001% - 0,5% en peso del hidrocarburo clorado disolvente.
15. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente catiónico de superficie activa, es una sal amónica cuaternaria que contiene un sustituyente alquílico de cadena lineal.
20. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente catiónico de superficie activa es un bromuro o cloruro de alquil-piridinio o trimetil-amínio, de cadena lineal.
25. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el artículo a secar se pone en contacto con una solución de un agente catiónico de superficie activa en un hidrocarburo clorado disolvente, se mantiene en contacto con dicha solución hasta que ésta ha desplazado el agua de la superficie del artículo, éste se enjuaga
- 30.

242596



con una nueva cantidad del disolvente citado, que no contiene agente catiónico de superficie activa y finalmente se expone a condiciones que dan lugar a la evaporación del disolvente que permanecía en el artículo.

5. 7^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6^a, caracterizado porque por lo menos el tratamiento con la solución del agente catiónico de superficie activa, se realiza a temperatura elevada.

10. 8^a.- Procedimiento para secar superficies que contengan agua, de artículos de metal u otro material no-absorbente; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 JUN. 1958

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
A.P.