

1

385559

385559

14 NOV



REGISTRACION
e11 e23
SUBCLASE b G

MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION

DURACION : 20 AÑOS

OBJETO : "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN LIMPIADOR
ANTICORROSIVO PARA ACEROS Y METALES FERROSOS"

A favor de : STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Domicilio : 299, Park Avenue- NUEVA YORK. N.Y (U.S.A.)

Nacionalidad: NORTEAMERICANA

Inventores: D. ANRHONY JOSEPH BASILONE Y D. JAMES ROBERT
GRAIN.

==...==

385559

14 NOV.



5 La presente invención se refiere, tal como su enunciado indica, a un procedimiento de obtención de un limpiador anticorrosivo para aceros y metales ferrosos, de acuerdo con la descripción que del mismo se realice, que ha de entenderse en su más amplio sentido y no restrictivamente.

10 En las industrias fabricantes de metales, las piezas de acero y de metales ferrosos tienen que limpiarse a menudo para eliminar aceites, grasas, alquitrán y lubricantes para trabajos de embutición, etc., que puede haber presentes en sus superficies. Idealmente, esta operación de limpieza podría ejercer, también, una pasivación o efecto anticorrosivo sobre estas superficies metálicas de modo que evite la recurrencia de corrosión o enmohecimiento en el intervalo de tiempo anterior al momento en que han de recibir una capa protectora o de acabado.

20 Estos limpiadores de metales ferrosos, que, por lo general, se aplican por medio de la técnica de aspersión o sumersión, han comprendido, hasta ahora, limpiadores alcalinos fundidos, desengrasadores de vapor, disoluciones desoxidantes ácidas acuosas y limpiadores alcalinos acuosos, etc. Desafortunadamente, estos limpiadores anteriores no han logrado, a menudo, proporcionar un efecto de pasivación y, cuando se ha conseguido el efecto de-

25

385559



14 NOV

pasivación, ha estado acompañado, usualmente, por la deposición de cantidades substanciales de sales residuales del limpiador u otros cuerpos sólidos residuales sobre la superficie del metal posteriormente a la evaporación del limpiador. En realidad, se creyó que estos depósitos superficiales eran una consecuencia necesaria al logro de la pasivación y su presencia se pensó, por lo tanto, que era de desear y/o inevitable. Sin embargo, ya que estos limpiadores no se aclaran corrientemente después de su aplicación, tales residuos estorban, amenudo, muy gravemente, la posterior manipulación y el acabado de las superficies metálicas que se han limpiado de esa forma.

Por consiguiente, es un objetivo primordial de la presente invención proporcionar una composición limpiadora para el acero y los metales ferrosos que, simultáneamente, sirva para pasivar las superficies metálicas que ha limpiado como consecuencia de su aplicación. Otro objetivo ulterior implica la preparación de una composición limpiadora que consiga la pasivación de piezas de acero y de metales ferrosos al mismo tiempo que deja tan solo cantidades mínimas de residuos sólidos sobre las superficies de los metales que ha limpiado. Otros objetivos y otras ventajas más de la presente invención irán surgiendo de la lectura del descubrimiento, que sigue más adelante.

385559



14 NOV

Describrimiento técnico de la invención.

55 Se ha podido comprobar que una composición que comprenda una mezcla que contenga, por lo menos, aproximadamente un 50 por peso de un silicato metálico alcalino y un nitrito o nitrato metálico, proporciona excelentes resultados como limpiador anticorrosivo de base acuosa para limpiar acero y metales ferrosos. De este modo, esta composición limpia y pasiva, de forma simultánea, superficies de acero y de metales ferrosos sin producir la deposición de cantidades excesivas de residuos sólidos que pudieran ejercer un efecto perjudicial para la manipulación y el acabado posteriores de los metales tratados de esa manera. De forma altamente sorprendente, el efecto de pasivación logrado con esta composición es altamente superior al conseguido con los limpiadores anteriores, a pesar del hecho de que las películas residuales que deposita son, en mucho, menos substanciales que las producidas por los materiales utilizados en el arte anterior.

70 Los silicatos metálicos alcalinos aplicables para su utilización en la preparación de los limpiadores de esta invención comprenden los ortosilicatos y metasilicatos de sodio o potasio, siendo preferido el metasilicato de sodio por razones de economía y de disponibilidad. La presencia del silicato metálico alcalino selec-

75

385550

14 NOV



cionado en estos nuevos limpiadores sirve para proporcionarles su grado necesario de alcalinidad y, más significativamente, sus propiedades de pasivación y remoción de suciedad.

80 Se consiguen óptimos resultados cuando aproximadamente de un 30 a aproximadamente un 90 por ciento del peso total del silicato metálico alcalino es de un tamaño de partícula grueso, esto es, un material granular que teniendo una gama de tamaño de partícula tal que aproximadamente de un 80 a aproximadamente un 90 -
85 por ciento, por peso, pase a través de una criba standard U.S. nº 12, siendo aproximadamente de un 10 a un -
90 70 por ciento del peso total del silicato metálico alcalino de un tamaño de partícula fino, esto es, un material en polvo tal que, aproximadamente de un 88 a un -
95 95 por ciento del peso total pase a través de una criba standard U.S. nº 100. El empleo de esta mezcla de silicato metálico alcalino molido en basto y en fino ha demostrado ser de gran utilidad por cuanto que la mezcla resultante produce un limpiador seco, de fluencia suelta que no irritará la piel a su contacto y no se separarán sus elementos componenetes en condiciones normales de manipulación, y usá.

100 Los hitritos y nitratos metálicos alcalinos -
apropiados para estas composiciones limpiadoras incluyen

385559



105 los nitritos y nitratos de sodio o de potasio, prefiriéndose el nitrito sódico por razones de economía y comportamiento. Estas sales de nitrito o de nitrato sirven para realzar más la pasivación o propiedades de protección -
105 contra la corrosión de los nuevos limpiadores de esta -
invención.

110 Si se desea, los agentes de quelación puede incluirse como ingredientes opcionales en los limpiadores de la presente invención. Los agentes de quelación aplicables a este fin comprenden cualquier compuesto que sea -
110 capaz de remover iones metálicos polivalentes de sus disoluciones acuosas con ácidos aminopolicarboxílicos y sus -
sales metálicas amoniácas y alcalinas, esto es, sus sales de sodio, potasio y litio son preferidas. Estos ácidos -
115 comprenden ácido etilenodiaminotetraacético, ácido dietilenotriaminotriacético y N,N'-dihidroxietilglicina, mientras que las sales aplicables de ácidos aminopolicarboxílicos incluyen la sal tetrasódica de ácido etilenodiaminotetraacético, la sal de pensasodio de ácido dietilenotriaminopentaacético, la sal de trisodio de ácido N-hidroxietil-
120 le-tilenodiaminotriacético y la sal de sodio de N,n'-dihidroxietilglicina. También puede hacerse uso de mezclas de dos o más agentes de quelación, de los anteriormente mencionados, si así se desea. El uso de sal de tetrasodio -
125 de ácido etilenodiaminotetraacético se prefiere, no obs--

385559



tante, en los productos de la presente invención a causa de su bajo coste y de su asequibilidad.

130 Otra clase de ingredientes opcionales que pueden incluirse en estos nuevos limpiadores son los agentes activos de superficie no iónicos y/o aniónicos. Los agentes activos de superficie aniónicos apropiados comprenden los sulfatos de alcohol de gran contenido graso, como es el sulfato láurico de sodio, los sulfonatos alquilarfílicos, por ejemplo, los sulfonatos de isopropilbenceno sódico o patásico o los sulfonatos de naftaleno isopropílicos, sulfoccinatos alquílicos de alto contenido de metal alcalino, por ejemplo, el sulfosuccinato octílico de sodio, el N-metil-N-palmitoilaurato de sodio, en isotionato oléico de sodio, las sales metálicas alcalinas de sulfonatos de alquilarilpolietoxietanol o sulfonatos, por ejemplo, el sulfonato de t-octil-fenoxipolietoxietilo de sodio teniendo de 1 a 5 unidades de oxietileno.

135

140

Los agentes activos de superficie no iónicos comprenden lo siguiente: alkifenoxipolietoxietanoles teniendo grupos alquílicos de aproximadamente siete a dieciocho átomos de carbono y de 6 a 60 ó más unidades de oxietileno, como son los heptilfenoxipolietoxietanoles, octilfenoxipolietoxietanoles, metiloctilfenoxipolietoxietanoles, monilfenoxipolietoxietanoles, dodecilfenoxipolietoxietanoles,

145

150

385559



14

155 toxietanoles y similares; derivados de polietoxietanol -
de fenoles alquílicos ligados con metileno; agentes con-
teniendo azufre, como los hechos condensando de 6 a 60 ó
más moles de óxido etilénico con mercaptantes nonílicos,
dodecílicos, tetradecílicos, t-dodecílicos y similares e
con alquiltiofenoles teniendo grupos alquílicos de seis-
a quince átomos de carbono; derivados de óxido etilénico
de ácidos carboxílicos de cadena larga, como los ácidos
láuricos, mirísticos, palmíticos, oléicos y similates o-
160 mezclas de ácidos tales como los que se encuentran en la
resina líquida conteniendo de 6 a 60 unidades de oxietile-
no por molécula; condensados de óxido de etileno análogos
de alcoholes de larga cadena; tales como los alcoholes oc-
tílicos, decílicos, láuricos o cetílicos, derivados de óxi-
165 do de etileno de compuestos polihidroxicos eterificados
o esterificados que tengan una cadena de hidrocarburos -
hidrofóbicos, tales como el monoestearato sorbitánico -
conteniendo de 6 a 60 unidades de oxietileno, etc; asimis-
mo los condensados de óxido etilénico de larga cadena o -
170 aminos de cadena empalmada, tales como la dodecilamina, la
hexadecilamina y la octadecilamina, conteniendo de 6 a 60
grupos oxietilénicos; copolímeros de bloque de óxido eti-
lénico y óxido propilénico comprendiendo una sección de -
óxido propilénico hidrofóbico combinado con una o más -
175 secciones de óxido etilénico hidrofílico.

385559



14 NOV

Es de desear que el agente activo de superficie seleccionado sea un material bajo en espuma, esto es, a la agitación de sus disoluciones acuosas debe producir tan sólo cantidades mínimas de espuma. De este modo, la cantidad de espuma producida no debe ser superior a, aproximadamente, 60 - 75 milímetros a 120°F, medida a un caudal de flujo de 600 mls/minuto, utilizando una disolución acuosa de 0,1% por peso del agente activo de superficie y midiendo la altura dinámica de la espuma por medio de la técnica Ross-Miles (Procedimiento ASTM D-1173-53).

Además, es de desear que el agente activo de superficie elegido sea biodegradable, esto es, sea capaz de degradarse o descomponerse por organismos vivos tales como las bacterias en las instalaciones de aprovechamiento de aguas cloacales. De este modo, los agentes activos de superficie elegidos que combinen el bajo contenido de espuma y la biodegradabilidad con los etoxilatos de alcohol lineal, no iónicos, como son los productos vendidos por la Union Carbide Company bajo las marcas comerciales "Tergitol Min-Foam 1X", "Tergitol Min-Foam 2X" y "Tergitol Nonionic Min-Foam".

También pueden utilizarse disolventes como ingredientes opcionales al preparar la composición de limpieza de la presente invención. Su presencia realza la capacidad limpiadora y pasivadora de estos productos

385559



14

205 y también actúan como desespumantes, particularmente -
cuando la formación de suciedad en el limpiador produce
la generación de grandes volúmenes de espuma. Los disol-
ventes que incluyen estas características deseables inclu-
yen aceites minerales parafínicos o nafténicos, tales -
como, por ejemplo, el "Rubrex 60" y el "Rubrex 75" vendi-
dos por la Mobil Oil Company y el "Coray 37" y "Coray 40"
vendidos por la Humble Oil and Refining Company; y 2-hexil
celosolvente.

210 Con respecto a las proporciones, estos nuevos -
limpiadores pueden contener de aproximadamente un 95 a -
un 50 por ciento, por peso, de uno o más silicatos metáli-
cos alcalinos; de aproximadamente un 5 a un 50 por ciento,
por peso, de uno o más nitritos o nitratos metálicos alca-
215 linos; de aproximadamente 0, a 5 por ciento, por peso, de
uno o más agentes opcionales de quelación; de aproximada-
mente 0 a un 5 por ciento, por peso, de uno o más agen--
tes activos de superficie aniónicos y/o no iónicos opcio-
nales; y de aproximadamente 0 a un 5 por ciento, por peso,
220 de uno o más disolventes opcionales. La composición pre-
ferida contiene un 65 por ciento, por peso, de una mezcla
de 2,5:1 de metasilicato de sodio granular: en polvo; un
30 por ciento, por peso, de nitrito de sodio; un 2 por -
ciento, por peso, de la sal de tetrasodio de ácido etile-
225 nodiaminotetraacético; un 2 por ciento, por peso, de "Ter-

385559



gitol Min-Foam LX"; y un 1 por ciento, por peso, de un aceite mineral parafínico bajo en viscosidad y de alto punto o temperatura de inflamación, tal y como es, por ejemplo, el Rubrex 60".

2230 Al preparar estas disoluciones limpiadoras, el procedimiento que se ha de seguir, generalmente, implica el mezclar las materias secas, esto es, el silicato metálico alcalino, el nitrito o nitrato metálico alcalino y, cuando así se utilice, un agente de quelación, después -
235 de lo cual se añaden cualesquiera ingredientes líquidos - esto es, el agente activo de superficie y el disolvente - opcionales, a la mezcla seca resultante. El producto final se mostrará entonces en forma de un material granular, sin polvo, de fluidez libre. Desde luego, puede hacerse -
240 uso de cualquier variación apropiada del procedimiento -- antes descrito si así se desea por el práctico.

La utilización de estos nuevos limpiadores requiere, corrientemente, su dilución o dispersión en agua, en una proporción de aproximadamente 0,25 a 8 onzas de -
245 limpiador por un galón de agua. Después de la disolución - la formulación acuosa resultante puede aplicarse a la superficie de la pieza de acero o de metal ferroso que se - vaya a limpiar. El limpiador diluido puede aplicarse a -
250 la pieza de metal mientras se encuentra a temperaturas - ambientes o después de ser calentado a una temperatura -

385559



14 NOV

de aproximadamente 180° F.

255 La aplicación real del limpiador diluido puede realizarse pulverizándolo, a una presión de aproximadamente 10 a 80 lbs/pulg², sobre las superficies de la pieza metálica que se va a limpiar o, la pieza de metal puedes sumergirse directamente en un tanque u otro recipiente apropiado que contenga limpiador dentro. Sea cual sea el procedimiento utilizado para su aplicación, es absolutamente necesario que todas las superficies de la
260 pieza de metal que esté sufriendo el tratamiento estén totalmente humedecidas o hayan establecido contacto con la disolución, con el fin de conseguir los efectos de limpieza y de pasivación que se obtienen con estos nuevos productos. Sin embargo, si se desea, la superficie de la
265 pieza de metal que se va a limpiar puede cepillarse o, de la manera que sea, frotarse mecánicamente de forma simultánea con su exposición a los nuevos limpiadores de la presente invención.

270 Todos los tipos de acero y de metales ferrosos pueden limpiarse y pasivarse mediante el empleo de composiciones limpiadoras de esta invención, incluidos, por ejemplo, el acero laminado en frío, el hierro de fundición, aceros de variante contenido de carbono, aceros calmados, aceros de alta resistencia a la tracción, aceros laminados en caliente y aceros ultrarrápidos, etc. -
275

385559'



De este modo, en todos los casos, el empleo de los compuestos limpiadores de la presente invención eliminarán totalmente todos los tipos de aceites, grasas, alquitranes y lubricantes para trabajos de embutición, etc., de las superficies de las piezas de metal a que se aplique. Al mismo tiempo, las superficies limpias de esta forma se pasivarán con toda efectividad de modo que se evite la ocurrencia o recurrencia de la corrosión.

En los ejemplos que se dan a continuación, se ilustra la ejecución de esta invención. En estos ejemplos, todas las partes dadas son por peso, salvo indicación en contrario.

EJEMPLO I

En este ejemplo se representa la preparación y empleo de una composición limpiadora clásica de los nuevos productos de este invención.

Se preparó un limpiador conteniendo:

	<u>Partes</u>
Metalilicato de sodio (granular)	45
295 Metasilicato de sodio (en polvo)	20
Aceite mineral parafínico (punto de inflamación, vaso abierto de aprox. 280° F)	1
Nitrito de sodio	30
300 Sal de tetrasodio de ácido etilenodiaminotetraacético	2

385559



14 NOV 1970

Partes

"Tergitol Min-Foam IX (Agente activo de superficie)

2

305 mezclando muy bien todos los ingredientes arriba indicados, a excepción del aceite mineral y el agente activo de superficie, por cuanto que estos dos ingredientes líquidos se añadieron y mezclaron íntimamente con la mezcla seca - resultante, para producir un compuesto homogéneo.

310 Se disolvió un total de 4 onzas de la mezcla - resultante en un galón de agua que estaba a una temperatura de 72° F. Esta disolución se pulverizó o roció sobre - las superficies cubiertas de grasa de cierto número de - muestras de prueba de hierro de fundición a una presión -
315 de aproximadamente 20 libras/pulg. 2 durante un período - de tiempo de unos dos minutos. Después del secado, se observó que toda la grasa había sido eliminada y que solamente quedaba presente una película apenas perceptible de sales residuales en la superficie de la muestra así tratada,
320 Además no volvió a reaparecer herrumbre en estas muestras después de haber llevado a cabo el mencionado proceso de limpieza, durante un período de más de cuatro días.

EJEMPLO II

325 En la patente norteamericana número 3.419.501 concedida a G.G. Levy se describe un compuesto para la -

385559



eliminación de herrumbre y costras de superficies metálicas y, particularmente, de los sistemas de refrigeración de los motores de combustión interna que comprenden corrientemente una combinación de diferentes metales y aleaciones. Este carácter único de los compuestos descritos - en esta patente se afirma reside en su capacidad de eliminar las costras de herrumbre y la corrosión de piezas de metales ferrosos de dichos sistemas de refrigeración, al tiempo que no corroen o, de la forma que sea, atacan sus piezas no ferrosas. Sin embargo, en marcado contraste con los productos de la presente invención, los compuestos - limpiadores de la patente de Levy no eliminan los aceites y las grasas no afecta a la pasivación de las superficies metálicas ferrosas a las que se han aplicado. Mas bien, - la función de los productos del titular de la patente se limitan estrictamente a desmenuar y eliminar la corrosión de superficies metálicas ferrosas. Con el fin de - ilustrar esta distinción altamente significativa entre - los productos del titular de la patente y los de la presente invención, se preparó una formulación cuyos ingredientes y proporciones eran clásicos de los descubiertos y reivindicados por Levy y consistente en:

Partes

la sal de tetrasodio de ácido etilenodiaminotetraacético

385559



Partes

Metañilicato de sodio 4

Nitrito de sodio 4

355 mezclando totalmente los ingredientes que se acaban de
mencionar.

360 Por otra parte, cuando se repitió este mismo
procedimiento de caloración, utilizando el producto lim-
piador de la invención de referencia, cuya preparación se
describe en el ejemplo I, anteriormente dado, se comprobó
que las astillas de hierro de fundición no mostraron seña-
les de formación de herrumbre de ninguna clase incluso -
después de haber sido colocadas encima del baño de agua -
durante un periodo de tiempo de más de cuatro horas.

EJEMPLO III

365 Este ejemplo ilustra la preparación de compues-
tos de limpieza adicionales clásicos de los nuevos pro--
ductos de esta invención.

370 Las formulaciones cuyos contenidos se describen
en la tabla siguientes se prepararon todas por medio del
procedimiento descrito en el Ejemplo I:

	Formulación número				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Metañilicato de sodio (en grano)	50	50	-	-	75
Metasilicato de sodio (en polvo)	25	23	-	-	-
375 Nitrito de sodio	25	-	-	25	25

385559



14 NOV 1969

	<u>Formulación número</u>				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Nitrato de sodio	-	25	25	-	-
Sulfonato de sodio de dodecil-					
380 benceno lineal	-	2	-	-	-
Ortosilicato de sodio (grano)	-	-	70	75	-
Acido etilenodiaminotetraacético	-	-	5	-	-

385 Las propiedades anticorrosivas de cada una de estas formulaciones se caloraron después por medio de la prueba de astilla de hierro de fundición descrita en el Ejemplo II, en tanto que su capacidad limpiadora se valoró por medio del procedimiento que se describe en el Ejemplo I. De este modo, se comprobó que las cinco formulaciones exhibieron una excelente capacidad de limpieza y de anticorrosión con la capacidad limpiadora de la formulación nº 2 siendo algo superior a la de las otras a causa de la presencia, en ella, de un agente activo de superficie.

390 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere sustancialmente sus características fundamentales.

395 Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguiente

400

REIVINDICACIONES

385559



14 NOV

405 1ª).- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN LIMPIA
DOR ANTICORROSIVO PARA ACEROS Y METALES FERROSOS, carac-
terizado por comprender una mezcla de: (a) por lo menos -
un cincuenta por ciento, por peso, de un silicato metáli-
co alcalino, presente en una concentración del 50 al 95
por ciento y preferentemente al 65 por ciento; (b) un -
nitrito o nitrato metálico alcalino, presente en una -
concentración del 4 al 50 por ciento y preferentemente-
al 30 por ciento; (c) un agente de quelación, presente-
410 en una concentración de un 0 al 5 por ciento y preferen-
temente al 2 por ciento; (d) un agente activo de super-
ficie aniónico o no aniónico, presente en una concentra-
ción del 0 al 5 por ciento y preferentemente al 2 por -
ciento; y (e) un disolvente, presente en una concentra-
415 ción de 0 al 5 por ciento y preferentemente al 1 por -
ciento; estando basadas todas estas proporciones en el
peso total del limpiador.

420 2ª).- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN LIMPIA
DOR ANTICORROSIVO PARA ACEROS Y METALES FERROSOS, según
la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que
el silicato metálico alcalino se selecciona del grupo
consistente en metasilicatos metálicos alcalinos y or-
tosilicatos metálicos alcalinos, preferentemente metasil-
licato de sodio con una mayor proporción en grano y una
menor proporción en polvo, siendo el nitrato metálico -
425

385559



14 NOV

alcalino preferiblemente nitrito de sodio.

430 3ª).- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN LIMPIA
DOR ANTICORROSIVO PARA ACEROS Y METALES FERROSOS, según la
reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el -
agente de quelación se selecciona del grupo consistente -
en ácidos aminopolocarboxílicos y sus sales metálicas de -
amonio y álcali, siendo preferentemente la sal de tetraso-
dio de ácido etilenodiaminotetraacético; el agente activo
435 de superficie es del tipo no iónico, biodegradable, de bajo
contenido de espuma, como un etoxilato de alcohol lineal;
y el disolvente se selecciona del grupo consistente en -
aceites minerales parafínicos y nafténicos y celosolvente
n-hexílico.

440 4ª).- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN LIMPIA
DOR ANTICORROSIVO PARA ACEROS Y METALES FERROSOS, según -
las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el he-
cho de que el limpiador está presente en una concentración
de aproximadamente, de 7 a 226 grms. por 3'80 litros de -
agua (0'25 a 8 onzas por galón de agua), estando la formu-
445 lación acuosa del limpiador a una temperatura que oscila -
de la ambiente a aproximadamente 85º C (180º F).

5ª).- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN LIMPIA
DOR ANTICORROSIVO PARA ACEROS Y METALES FERROSOS.

385559

14 NOV 1970



450 Todo ello, tal y como queda expuesto en la pre-
sente memoria descriptiva, que consta de veinte hojas, fo-
liadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y a dos
espacios.

453

Madrid, 14 de Noviembre 1.970

LUIS M.^a DE ZUNZUNEGUI
POR PODER

