

454509



P.- 59.644

232812 Case 5568

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: C23G1/02

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de PFIZER INC.

entidad norteamericana

establecida en 235 East 42nd Street, Nueva York, Nueva  
York, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SUPERFICIES METALI  
CAS".

(Clase Internacional C21f)



12 FEB. 1975

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar superficies metálicas, a fin de aplicarles un revestimiento protector.

5 Hay muchos trabajos publicados y patentes que se relacionan con el quitar capas de óxidos de hierro y otros materiales extraños, de superficies metálicas. Va  
rios de esos procedimientos tratan de aplicaciones espe-  
cíficas, para limpiar metales. Las patentes estadouniden-  
ses 3.072.502 y 3.248.269 describen procedimientos bieta-  
10 picos para quitar de calderas capas de óxido de hierro, usando solución de ácido cítrico amoniacal. Ninguno de esos dos procedimientos trata, o es capaz, de preparar para pinturas superficies grandes, por ejemplo bodegas de barcos. Para tal fin se requiere una superficie caren-  
15 te de contaminantes, que no se vuelva a oxidar durante varios días.

La patente estadounidense 3.166.444 trata de una solución ácida que contiene un agente tensioactivo, para limpiar superficies metálicas antes de someterlas  
20 a tratamientos subsiguientes como la fosfatación, la anodización, el azulamiento, la coloración, etc. Este procedimiento no trata, ni es capaz de, preparar para pintura superficies grandes, por ejemplo bodegas de barcos.

La patente estadounidense 3.025.190 describe un  
25 procedimiento para quitar materiales aceitosos de lassu-

12 FEB 1974

perficies de tanques, cámaras, cañerías, termopermutadores, y las superficies interiores de barcos. El procedimiento no trata, ni es capaz de, quitar simultáneamente capas de óxido de hierro de esas superficies, o dejarlas  
5 en condiciones satisfactorias para aplicarles un revestimiento protector.

Las patentes estadounidenses 2.326.837, 2.428.364, 2.933.664 y 3.162.547 son algunas de las muchas patentes que tratan de procedimientos para limpiar superficies metálicas. Esos, y otros procedimientos conocidos, tienen el  
10 inconveniente serio de no quitar completamente grasas ni materiales aceitosos, ni tampoco proveen la pasivación necesaria para el subsiguiente tratamiento de la superficie. Este es problema crítico, cuando superficies escrupulosamente  
15 limpias, libres de aceite, pasivas, son esenciales para la aplicación de pinturas o acabados epoxídicos protectores.

Vagones tanque, camiones tanque, y buques tanque, que transportan cargas tales como aceites minerales, aceites  
20 vegetales, petróleo y productos de petróleo, y tanques de almacenaje de estos materiales, presentan problemas serios y complejos en cuanto a la limpieza y la eliminación de la herrumbre. La limpieza y la remoción del óxido superficial de las bodegas de buques petroleros es problema de importancia  
25 internacional.



12 FEB 1975

En los buques petroleros, la formación de capas de óxido es problema serio y constante, porque transportan el petróleo sólo de ida, y de vuelta van en lastre, a menudo total o parcialmente con agua de mar. Por ello, enfrentan no sólo los problemas normales de la corrosión, sino también el problema de la corrosión acelerada por el agua de mar.

Actualmente, la herrumbre y la pintura deteriorada se eliminan de la sentina, la sala de máquinas y las bodegas de petroleros por limpieza con chorro de arena o con solución cáustica. La proyección de arena destruye el metal de base y las piezas de la máquina, y es muy costosa porque los buques deben quedar en puerto varios días. Los riesgos del manipuleo de soluciones cáusticas de fluconato son bien conocidos.

Los problemas de la acumulación de capas de óxido de hierro en las bodegas de petroleros se pueden mitigar, y la vida útil de los mismos se puede alargar, dando a los tanques un acabado de pintura. Actualmente no se conoce ningún procedimiento económico, conveniente para quitar el óxido superficial y limpiar superficies metálicas aceitosas lo suficiente como para pintarlas.

Una finalidad de esta invención consiste en proveer un nuevo procedimiento para desoxidar, limpiar y pasivar superficies metálicas, especialmente las bodegas de



petroleros, para aplicarles un revestimiento protector.

En terminos generales, esta invención trata de un procedimiento para preparar superficies metálicas a fin de aplicarles un revestimiento protector, el cual  
5 procedimiento comprende (a) hacer entrar en contacto las superficies metálicas con una solución acuosa que contiene al menos un 1% p/y de ácido orgánico (con preferencia, ácido cítrico), ajustada a pH 2,4-6,0 con una base nitrogenada (con preferencia, amoníaco), y una composición  
10 emulsionante que contiene un solvente orgánico y un agente tensioactivo, hasta que las superficies carezcan sustancialmente de costrar de óxido de hierro y otros materiales extraños, y (b) ajustar el pH de la solución a 5,5-7,5 por adición de un agente oxidante (con preferencia, nitrito sódico), y aireación hasta estar las superficies metálicas sustancialmente libres de magnetita y  
15 quedar en estado pasivo, antiherrumbroso, apropiado para pintura.

El limpiar superficies metálicas, especialmente las bodegas de petroleros, antes de aplicarles un revestimiento protector, presenta varios problemas. Para preparar superficies metálicas escrupulosamente limpias, hay que quitar toda la costra de óxido metálico y todos los materiales aceitosos y demás materiales extraños. Da  
20 do que el subsiguiente acabado por pintura insume mucho  
25

10 FEB 1975

tiempo, las superficies metálicas deben tener pasividad, para no volver a herrumbrarse. La pasividad es la inercia de los metales en condiciones en que se espera actividad química.

5                   Un problema, que se puede presentar durante la desoxidación, es la formación de una delgada capa de magnetita ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en las superficies metálicas limpias. Esta delgada capa de magnetita inhibe la ligazón eficaz del revestimiento protector aplicado, y, por  
10                   tanto, debe quitarse antes de aplicarlo.

                  La costra o capa de óxido de hierro se quita eficientemente de superficies metálicas por contacto con solución acuosa de un ácido orgánico que se puede elegir, sin que ello signifique limitar la selección, de entre el  
15                   grupo consistente en los ácidos cítrico, glucónico, tartárico, oxálico, glicólico, glucoheptónico, málico, fórmico, acético, etilenodiaminatetraacético, y sus mezclas. El ácido preferido es el cítrico. El pH de la solución  
20                   ácida se ajusta a un valor entre 2,5 y 6, con preferencia 3,0-4,5, con una base nitrogenada; ésta puede ser amoníaco, etanolamina, dietanolamina, o trietanolamina. También se puede emplear una hidrocarbureamida alifática  
                  primaria, secundaria o terciaria, con tal que sea hidrosoluble. Estas aminas incluyen la trimetilamina, la dietilamina, las diversas butilaminas y amilaminas primarias,  
25



la etilamina, la propilamina, la dimetilamina, la trietilamina, y similares. La base nitrogenada preferida es el amoníaco, por su bajo costo y gran eficacia.

5 El ácido cítrico amoniacal, que es el agente desoxidante preferido en este procedimiento, reacciona con el óxido de hierro en la superficie a limpiar, para formar complejos de citrato amónico de hierro, solubles; a la vez, su ataque al metal de base es insignificante.

10 Para limpieza rápida y de gran capacidad, el ácido se emplea en una concentración de aproximadamente un 1% p/v, por lo menos. Se puede usar cualquier concentración superior al 1%, pero concentraciones superiores al 10% p/v no ofrecen ninguna ventaja adicional y, por tanto, son innecesarias. Por lo general se prefieren con  
15 centraciones entre un 1,0 y 5,0% p/v. El ácido se puede disolver o diluir en agua dulce o en agua de mar. Se puede usar convenientemente agua de mar.

Con preferencia se agrega a la solución un corrosífugo, a razón de aproximadamente un 0,5 hasta un  
20 5,0%, con preferencia un 0,5-1,0%, basado sobre el peso del ácido. Se puede elegir cualquier corrosífugo comercial, recomendado para usarlo con estas soluciones ácidas; por ejemplo los Rodine 115, 31A y 95 (de la firma Amchem Products, Ambler, Pa. EE. UU.), o los Armhib 31  
25 y 31S ( de la firma Armak Chemical Co., Chicago III.,



EE.UU.) El Rodine 68-286 es un corrosífugo particularmente conveniente.

5 Cuando, como en el caso de las bodegas de petroleros, hay que quitar depósitos aceitosos durante la desoxidación, hay que agregar un sistema emulsionante a la solución desoxidante. Con preferencia, este sistema contiene un solvente orgánico hidrosoluble, y agentes tensioactivos iniónicos y/o aniónicos. Según la naturaleza del material aceitosos a quitar, la fórmula puede variar; quiere decir que se pueden omitir uno o más de estos ingredientes, y se puede hacer variar la proporción y la concentración de cada ingrediente. Pero, por lo común, la fórmula contendrá un solvente orgánico hidrosoluble y al menos un agente tensioactivo. La concentración total del sistema emulsionante, un 0,01-6,0% (basado sobre el volúmen de la solución), es independiente de los componentes presentes, y la concentración empleada depende de la cantidad de material aceitoso a quitar de las superficies metálicas.

15 El solvente orgánico se puede elegir de entre un amplio grupo de alcoholes mono- y dihidricos hidrosolubles, quetonas, y ésteres glicolotílicos de alquilos.

20 Una composición particularmente eficaz para emulsionar aceites, y que contiene solventes orgánicos y agentes tensioactivos, es la Rapid Kleen (de la firma Maritec Corp., Edgewater, Nueva Jersey, EE.UU.). Si así se desea,

10 FEB 1975

se puede idear una preparación especial para cada uno de materiales aceitosos tales como petróleo combustible para buques, petróleo para motores Diesel, petróleo para calefacción, petróleo crudo, aceite mineral, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de semilla de girasol, etc., en base de equilibrio hidrófilolipófilo (HLB); ("The Atlas HLB System", 4a. edición, Atlas Chemical Industries Inc., Wilmington, Del. EE.UU.).

Además de quitar la costa de óxido de hierro y las materias extrañas de la superficie de metales, antes de aplicarle un revestimiento protector, la superficie metálica debe carecer de magnetita y estar en estado pasivo, antiherrumbroso. Esta es una particularidad crítica de esta invención, la que se logra mediante un procedimiento que se efectúa después de quitar la herrumbre y las materias extrañas, por contacto con una solución ácida amoniacal acuosa. El pH de la solución se ajusta in situ a un valor entre 5,5 y 7,5 agregando a ésta más base nitrogenada. Se agrega un 0,1 hasta un 5% p/p de un agente oxidante, tal como el permanganato potásico, el ácido crómico y sus sales, la sal sódica del ácido nitrofenilsulfónico, las sales sódicas, potásicas y amónicas de persulfatos, percloratos y bromatos, o el nitrito sódico, potásico y amónico, y seguidamente la solución se airea hasta llevar a cabo la remoción de la magnetita (unas 4 horas). El agente oxidante preferido es el



12 FEB 1973

nitrito sódico.

Al limpiar bodegas de barcos y tanques de almacenaje, se introduce solución ácida amoniacal suficiente para llenar substancialmente la bodega o el tanque, a fin de asegurar el contacto con todas las superficies herrumbradas. La solución se hace circular entonces lentamente, por bombas, o se agita con burbujas de aire. Para esta operación de limpieza son convenientes temperaturas moderadas. Si la capa de óxido es delgada, o recientemente depositada, es adecuada temperatura ambiente. Cuando la costra de óxido de hierro es gruesa o vieja, por lo común se prefiere calentar la solución para acelerar la limpieza. En tal caso son sumamente eficaces temperaturas desde aproximadamente 333°K hasta el punto de ebullición de la solución. Es conveniente seguir el progreso de la limpieza, retirando periódicamente muestras del líquido y analizándolas con respecto al hierro mediante cualquiera de los procedimientos convencionales. Cuando el contenido de hierro de la solución se mantiene substancialmente constante, se puede considerar como completada la desoxidación. La temperatura de la solución se reduce (de modo que no exceda 339°K), su pH se ajusta, y se le agrega el agente oxidante para quitar la magnetita y efectuar la pasivación de acuerdo con el presente procedimiento.

Para operaciones en gran escala, de limpieza y desoxidación de las bodegas de buques petroleros, los tanques se lavan primero, mediante el dispositivo de lavado



12 FEB 1975

del buque, con una solución detergente disolvente puesta en venta comercial para tal fin. La solución desoxidante y la composición emulsionante se pueden preparar a bordo del buque. Se puede usar agua dulce o agua de

5 mar. Dado que, con preferencia, el procedimiento se lleva a cabo a alta temperatura, es conveniente precalentar la solución mientras se la introduce en los tanques, haciéndola pasar por los termopermutadores del buque. Para llevar la solución de limpieza a la deseada temperatura

10 elevada se puede usar vapor de agua del barco, o de las instalaciones portuarias. La agitación se puede mantener mediante el uso de dispositivos conectados con una fuente de aire comprimido, y que introducen en la solución burbujas de aire. Alternativamente, la solución de limpieza se puede pulverizar contra las superficies metálicas hasta lograr los resultados deseados.

15

Después de quitar la capa de óxido de hierro, se procede a quitar la magnetita y efectuar la pasivación. Inmediatamente después de desagüar la bodega, se

20 pueden usar máquinas soplantes de gran capacidad para secar las superficies y reducir la humedad ambiental. Las superficies se encuentran entonces en condiciones de recibir un revestimiento de pintura u otro material protector.

25 Los siguientes ejemplos son tan sólo ilustra-

12 FEB 1975

tivos, y no limitan la invención, cuyo alcance está de finido en las reivindicaciones.

EJEMPLO 1

5                   Una muestra de acero ligeramente herrumbra-  
                  (1), de 5 x 10 cm., y una muestra de acero fuertemente  
                  herrumbra (2), de 10 x 10 cm. se introducen juntas en  
                  un recipiente de vidrio que contiene solución de ácido  
                  cítrico al 5% p/v., ajustada a pH 3,5 con amoníaco acu-  
10                   so, y Rodine 68-286 (a razón de un 0,05% p/p del ácido  
                  cítrico). La solución se calienta hasta 355°K. aproxima-  
                  damente, se agita neumáticamente, y las muestras se ins-  
                  peccionan regularmente para seguir el progreso de la de-  
                  soxidación. Después de unas tres horas, la muestra (1)  
15                   está completamente desoxidada y su superficie se encuen-  
                  tra en excelentes condiciones para pintura. La muestra  
                  se enjuaga con agua, se seca y se observa. La superficie  
                  empieza a oxidarse nuevamente en menos de una hora, des-  
                  pués de secada.

20                   Después de 24 horas, la muestra (2) está com-  
                  pletamente desoxidada, pero tiene en su superficie una  
                  película negra de magnetita. El pH de la solución se ajus-  
                  ta entonces a 6 por adición de amoníaco acuoso, la tem-  
                  peratura se reduce a 339°K, y se agrega un 1,0% p/p de  
25                   nitrito sódico. Se continúa agitando neumáticamente. Des



pués de 4 horas, la película de magnetita ha desapare-  
cido completamente, y la superficie de encuentra en ex  
celentes condiciones para pintura. La muestra se enjua  
ga con agua, se seca al aire, y se observa. Después de  
5 7 días de exposición a la atmósfera, no se observa en  
la superficie ninguna formación incipiente de herrumbre.

EJEMPLO 2

Una muestra de acero fuertemente herrumbada,  
10 de 10 x 10 cm. impregnada con petróleo crudo, se intro-  
duce en un recipiente que contiene solución de ácido cí-  
trico al 1% ajustada a pH 2,5 con amoníaco acuoso, un  
0,06% de Rapid Kleen, y Rodine 68-286 (a razón de un  
0,05% p/p del ácido cítrico). La solución se calienta  
15 hasta 355°K aproximadamente, con agitación neumática,  
durante unas 24 horas. Al término de este tiempo, la  
muestra está totalmente libre de óxido superficial y de  
petróleo, pero se observa una película negra de magneti-  
ta.

20 El pH de la solución se ajusta a 5,5-7,5 con  
amoníaco acuoso, la temperatura se reduce a 339°K., y se  
agrega un 1,0% p/p de nitrito sódico. Se continúa agitan-  
do neumáticamente durante 4 horas; al término de este  
tiempo, la película de magnetita ha desaparecido comple-  
25 tamente. La muestra se enjuaga con agua y se seca al aire;



12 FEB 1975

se encuentra en excelentes condiciones para pintura. Después de 7 días de exposición a la atmósfera, no se observa ninguna formación incipiente de herrumbre.

EJEMPLO 3

5

Una muestra de acero fuertemente herrumbrada, de 10 x 10 cm. impregnada con petróleo para motores Diesel, se introduce en un recipiente de vidrio que contiene una solución de ácido etilendiaminatetraacético al 3% p/v, ajustada a pH 6,0 con amoníaco acuoso, y calentada durante unas 3 horas a 355°K. La solución se enfría hasya 339°K. y se le agregan un 0,01% p/p de Rapid Kleen y un 0,1% de nitrito amónico. Después de agitar la solución con aire durante 4 horas, la muestra se saca de la misma, se enjuaga con agua y se seca al aire. La muestra carece totalmente de herrumbre, petróleo y magnetita. Se encuentra en excelentes condiciones para aplicarle un revestimiento protector.

10

15

20

EJEMPLO 4

El procedimiento del ejemplo 2º se puede repetir, con resultados comparables, reemplazando el ácido cítrico con un ácido orgánico elegido de entre el grupo consistente en los ácidos tartárico, oxálico, glicólico, glucoheptónico, málico, fórmico, acético, glucónico, o

25

12 FEB 1975

sus mezclas.

EJEMPLO 5

5 El procedimiento del ejemplo 2 se puede repetir, con resultados comparables, reemplazando el nitrito sódico con un agente oxidante elegido de entre el grupo consistente en permanganato potásico, ácido crómico, persulfato potásico, perclorato sódico, bromato amónico, y nitrito potásico.

10

EJEMPLO 6

15 El procedimiento del ejemplo 2 se puede repetir, con resultados comparables, reemplazando el amoníaco con una base nitrogenada elegida de entre el grupo consistente en etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, trimetilamina, dietilamina, butilamina, etilamina, y trietilamina.

20 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 27 de Febrero de 1974, bajo el nº 446.527, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



12 FEB 1975

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar superficies metálicas, a fin de aplicarles un revestimiento protector, caracterizado por (a) hacer entrar en contacto dichas superficies metálicas con una solución acuosa que contiene al menos un 1,0% p/v, aproximadamente, de un ácido orgánico elegido de entre el grupo consistente en los ácidos cítrico, glucónico, tartárico, oxálico, glicólico, glucoheptonico, málico, fórmico, acético, etilenodiaminatetracético, y sus mezclas, dicha solución acuosa del ácido orgánico estando ajustada con base nitrogenada suficiente para proveer un pH entre 2,5 y 6, y una composición emulsionante que contiene un solvente orgánico hidrosoluble y un agente tensioactivo, hasta carecer dichas superficies metálicas substancialmente de costra de óxido de hierro y otras materias extrañas, y (b) ajustar el pH de la solución a 5,5-7,5 por adición de un agente oxidante, y airear

15

20

25

7-3-75

- 16 -



hasta que dichas superficies metálicas estén substancialmente libres de magnetita.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho ácido orgánico es el ácido cítrico.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque dicha base nitrogenada es amoníaco.


10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque dicho agente oxidante es el nitrito sódico.

5ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR SUPERFICIES METALICAS.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 FEB. 1975  
P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.  


20

7-2-75  
jui

