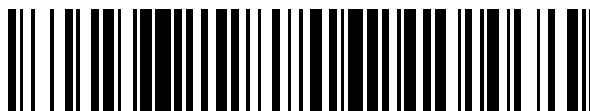


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 173**

51 Int. Cl.:

C23F 11/10	(2006.01)	C11D 3/28	(2006.01)
C23F 11/173	(2006.01)	C11D 3/33	(2006.01)
C23F 1/44	(2006.01)	C11D 3/34	(2006.01)
C23G 1/06	(2006.01)	C11D 3/37	(2006.01)
C23G 1/08	(2006.01)	C11D 11/00	(2006.01)
C23G 1/18	(2006.01)		
C23G 1/19	(2006.01)		
C11D 1/72	(2006.01)		
C11D 3/00	(2006.01)		
C11D 3/20	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2010** **E 10792646 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 2449152**

54 Título: **Formulaciones de inhibidor de pérdida de metal y procesos**

30 Prioridad:

25.06.2009 US 220331 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.04.2019

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

MCCORMICK, DAVID R. y
DUBS, RONALD F.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 708 173 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulaciones de inhibidor de pérdida de metal y procesos

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional estadounidense n.º 61/220.331, presentada el 25 de junio de 2009, que se incorpora en el presente documento a modo de referencia.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere a concentrados de inhibidor de pérdida de metal y soluciones preparadas a partir de los mismos que son útiles para el decapado y/o la limpieza de superficies de metal. Más particularmente, los inhibidores de pérdida de metal se usan en limpiadores de tipo quelante, que contienen normalmente ácidos orgánicos y/o sales de ácidos orgánicos a pH medio a alto.

Antecedentes de la invención

20 Los recipientes, las tuberías, los condensadores y los calentadores usados en las industrias de procesamiento de productos químicos y de alimentos, las centrales eléctricas y las operaciones de yacimientos petrolíferos se someten a la formación de incrustaciones, lo que interfiere con el funcionamiento. La palabra "incrustación", cuando se usa en el presente documento, incluye cualquier depósito sólido formado sobre una superficie de metal sólida, tal como las superficies de metal ferríferas, como resultado del contacto entre la superficie de metal y una solución acuosa en estado líquido o de vapor. Durante su uso, los tanques de almacenamiento de agua, los conductos, las tuberías, las torres de enfriamiento, los equipos de proceso, las membranas de electrólisis y otras unidades desarrollan incrustaciones que deben retirarse, preferentemente disolverse con el fin de mantener el flujo, la conductividad térmica, para evitar la corrosión debajo de los depósitos y los puntos calientes que pueden causar fallos en los tubos del calentador y mantener la mayor eficacia energética posible.

30 A lo largo de la historia, se han retirado estas incrustaciones usando una solución de ácido clorhídrico. A fin de acelerar el proceso de limpieza, el limpiador de HCl acuoso se calentaba a menudo hasta un máximo de 100 grados C, pero la limpieza todavía tardaba de 4 a 12 horas o más en lograrse. El ácido clorhídrico normalmente está presente en tales limpiadores en un intervalo de concentración del 2,5 - 15 % en peso, lo que, si se usa de manera repetida, puede ser bastante dañino para las partes de metal de las unidades mencionadas anteriormente.

35 Los limpiadores de HCl solos a menudo no retiraban de manera adecuada el sílice o el cobre, lo que requería normalmente aditivos o procesos adicionales. Los depósitos de cobre metálicos se retiraban en general en una etapa separada usando una solución de bromato de sodio amoniada. Ambas etapas dieron como resultado mayores costes de eliminación de desechos y productos químicos. La fase de bromato de sodio requería una carga química separada y una etapa de aclarado extra. Otra desventaja de los limpiadores de HCl es la alta concentración de iones de cloruro en la solución de limpieza. Las concentraciones de iones de cloruro por encima de 100 ppm o menos normalmente no son aceptables para su uso en plantas nucleares y en otras infraestructuras determinadas debido a los problemas con respecto a los daños de corrosión por tensión de cloruros posibles y difíciles de predecir.

45 Se conoce la utilización de determinados compuestos o mezclas de compuestos en soluciones basadas en HCl ácidas convencionales que se utilizan para la limpieza o el decapado de superficies de metal para retirar de las mismas los óxidos no deseados, las incrustaciones y otros productos de corrosión no deseables. Tales compuestos reducen la tendencia de la solución de limpieza ácida de disolver la superficie de metal sin interferir con la operación de limpieza realizada mediante la solución. Los compuestos que funcionan de esta manera se denominan, en general, "inhibidores de ácido". En ausencia de los inhibidores de ácido, una solución de limpieza o de decapado de metal ácida puede causar una pérdida de metal de base significativa y también daños que se pueden extender por debajo de la superficie de metal como resultado de una exposición excesiva al hidrógeno que se produce en ausencia de inhibidores de ácido.

55 Los métodos más nuevos de limpieza o decapado de superficies de metal para retirar de las mismas los óxidos no deseados, las incrustaciones y otros productos de corrosión no deseables buscan eliminar los limpiadores fuertemente ácidos basados en HCl y, en su lugar, usan ácidos orgánicos y/o sales de ácidos orgánicos a un pH medio a alto para lograr la limpieza. Un beneficio importante de estos limpiadores, denominados en lo sucesivo en el presente documento "limpiadores quelantes", es la eliminación de productos químicos separados para la retirada del cobre metálico. El cobre metálico y algunos depósitos que contienen cobre se retiran con la solución de limpieza en una segunda etapa a temperatura más baja; después de disminuir la temperatura a aproximadamente 66 °C (aproximadamente 150 °F) y disolver un sólido y/o al mismo tiempo que se inyecta un agente de oxidación gaseoso. Otros beneficios de estos limpiadores incluyen composiciones libres de cloruro, un pH menos ácido y una gestión de los desechos más fácil. Las superficies de acero se dejan en un estado de limpieza y pasivación.

65

La solución de limpieza quelante es eficaz en la retirada de depósitos no deseables de las superficies de metal, incluyendo aquellas que contienen sílice y cobre, e incluso el propio cobre metálico cuando se usa amoníaco y oxidante, pero, desafortunadamente, también tiende a atacar y corroer el metal de base, particularmente el acero laminado en frío. Tal corrosión es altamente no deseable. A fin de contrarrestar los efectos corrosivos de la solución de limpieza quelante, resulta deseable proporcionar "inhibidores de pérdida de metal" para su adición a la solución de limpieza quelante.

Asimismo, resulta deseable proporcionar un inhibidor de pérdida de metal que se disperse fácilmente de manera irreversible a través de las soluciones de limpieza quelantes, que suprima el ataque químico y la corrosión del metal de base con el que se pone en contacto, no interfiera con la retirada de sílice o cobre, suprima la formación de hidrógeno y sus daños y deje poca o ninguna carbonilla o película residual sobre la superficie del metal. Este también debe mantener la eficacia en un intervalo de pH y concentraciones de hierro y temperaturas, siendo tal eficacia lo suficientemente duradera como para que la solución de decapado o limpieza de metal no necesite desecharse o reponerse con frecuencia.

Adicionalmente, resulta deseable, por razones de coste y conveniencia, comercializar tales composiciones de inhibidor de pérdida de metal en forma de concentrados que se diluyen y combinan con soluciones de limpieza acuosas quelantes para preparar una solución de decapado o limpieza de metal. Como alternativa, tales concentrados se diluyen a concentraciones de trabajo con agua y, después, se mezclan diversos componentes adicionales para preparar las soluciones de decapado o limpieza de trabajo de metal. Los concentrados de inhibidor deben permanecer estables durante períodos prolongados de tiempo de tal manera que puedan almacenarse de manera segura hasta que se combinen con otros componentes para formar una solución de limpieza o decapado de metal. Es decir, el concentrado debe seguir siendo una solución homogénea (por ejemplo, sin separación de fases o precipitación de sólidos) y no debe deteriorarse o degradarse en cuanto a la eficacia en una medida significativa. Además, las soluciones preparadas a partir de tales concentrados deben cumplir con los estrictos requisitos del cliente con respecto al coste y el rendimiento (por ejemplo, la inhibición del ataque químico de metal), tanto de manera inmediata como con el paso del tiempo (por ejemplo, a medida que los niveles de hierro en la solución aumentan con el uso continuado de la solución).

En la técnica se conocen muchos tipos de composiciones de inhibidor de pérdida de metal, estando varias disponibles en el mercado. Un inhibidor de pérdida de metal que contiene una amina secundaria o terciaria, un compuesto de carbono-azufre, tal como tiourea, y un polioxietileno se conoce a través del documento US-B 6 344 090. Sin embargo, en muchos casos, tales formulaciones presentan una solubilidad insuficiente a los pH de trabajo altos y las concentraciones iónicas altas típicas de las mejores soluciones de limpieza quelantes, presentan un aclarado insuficiente, interfieren con la retirada de cobre o están afectadas por limitaciones de fabricación, por ejemplo, materias primas no deseables, peligrosas o escasas del medio ambiente. Por lo tanto, resultarían deseables mejoras adicionales en la técnica de los concentrados de inhibidor de pérdida de metal y las soluciones de limpieza y decapado de metal.

Breve resumen de la invención

Se ha hallado que, en particular, la inhibición de la pérdida de metal eficaz de las soluciones de limpieza quelantes se puede lograr mediante el uso de un inhibidor, tal como se define en la reivindicación 1.

Se debe entender que también se pueden usar otros componentes opcionales, tal como se conocen en la técnica, tales como un colorante y/o un antiespumante, etc.

En la realización anterior, el inhibidor se puede añadir a una solución limpiadora que puede tener o no un disolvente en la misma.

Los concentrados de la presente invención forman soluciones de limpieza y decapado de metal útiles cuando se combinan con una solución de limpieza quelante. Estas soluciones, cuando se ponen en contacto con una superficie de metal, tal como las superficies de aleaciones ferríferas o que contienen níquel y/o cobre, son eficaces en la retirada de incrustaciones y otros depósitos de la superficie de metal, al tiempo que presentan una tendencia notablemente reducida a atacar o someter a ataque químico el propio metal. Las soluciones de limpieza y decapado de metal de la presente invención presentan una protección particularmente buena frente al ataque químico de metal de base. De manera deseable, la composición de concentrado tiene un punto de congelación menor de 0, -7, -12 o -18 °C (32, 20, 10 o 0 °F).

Otro aspecto de la invención es un método de limpieza o decapado de un sustrato que tiene una superficie de metal de acuerdo con la reivindicación 12.

Excepto en los ejemplos operativos, o en los casos en los que se indique expresamente de otra manera, todas las cantidades numéricas en la presente indicación que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente" al describir el alcance más amplio de la invención. En general, se prefiere la práctica dentro de los límites numéricos indicados. Además, a menos que se

indique expresamente lo contrario: los valores de porcentaje, "partes de" y de relación son en peso; el término "polímero" incluye "oligómero", "copolímero", "terpolímero" y similares; la descripción de un grupo o una clase de materiales como adecuados o preferidos para un fin dado en relación con la invención implica que las mezclas de dos cualquiera o más de los elementos del grupo o la clase son igualmente adecuadas o se prefieren; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción y no excluye necesariamente las interacciones químicas entre los constituyentes de una mezcla una vez que se mezclan; la especificación de los materiales en forma iónica implica la presencia de suficientes contraiones para producir neutralidad eléctrica para la composición en su conjunto (por tanto, cualquier contraión especificado de manera implícita se debe seleccionar preferentemente de entre otros constituyentes especificados de manera explícita en forma iónica, en la medida de lo posible; de otra manera, tales contraiones se pueden seleccionar de manera libre, excepto que se evitan los contraiones que actúan de manera adversa a los objetos de la invención); la primera definición de un acrónimo u otra abreviatura se aplica a todos los usos posteriores en el presente documento de la misma abreviatura y se aplica con las modificaciones pertinentes a las variaciones gramaticales normales de la abreviatura definida inicialmente; el término "mol" y sus variaciones se puede aplicar a las especies químicas elementales, iónicas o de cualquier otro tipo definidas por el índice y el tipo de átomos presentes, así como a los compuestos con moléculas bien definidas.

Descripción detallada de determinadas realizaciones de la invención

El Componente (A) se selecciona del grupo que consiste en etilen glicol, propilen glicol y polioxialquilenos en los que al menos el 50, 60, 70, 75, 80, 85, 90, 95 o 99 % de la masa de los polioxietilenos consiste en residuos de óxido de etileno. Cualquier parte restante consiste preferentemente en residuos de óxidos de alquileno que tienen no más de, con preferencia creciente en el orden dado, 5, 4, o 3 átomos de carbono por molécula. De manera independiente a otras preferencias, el peso molecular promedio en peso de las moléculas seleccionadas para el Componente (A) preferentemente es de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 65, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 o 575 Da y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, 10.000, 5.000, 4.000, 3.000, 2.000, 1.500, 1.000, 900, 800, 700, 650 o 625 Da. Una desventaja importante de los polímeros de mayor peso molecular para el Componente (A) es la excesiva viscosidad de las composiciones, mientras que los polímeros de menor peso molecular y los dos glicoles son al menos parcialmente volátiles, tal como define la EPA. El disolvente orgánico ayuda a proporcionar las propiedades deseadas, lo que incluye la adición de únicamente cantidades negligentes de contenido orgánico volátil a la mezcla. Este material también puede ayudar a prevenir el precipitado que a veces se observa con algunos otros disolventes de uso común.

En una composición de concentrado de inhibidor de pérdida de metal de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención, el porcentaje de peso del Componente (A) es preferentemente de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, el 25,0, 27,0, 30,0, 32,0, 34,0, 36,0, 38,0 o 39,0 % de la composición total y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, el 60,0, 55,0, 52,0, 50,0, 48,0, 46,0, 44,0, 42,0 o 41 % de la composición total.

La tiourea (es decir, el Componente B) puede ser cualquier compuesto de tiourea adecuado. En al menos una realización, el compuesto de tiourea es una tiourea sustituida con N. En una variación, el compuesto de tiourea es un compuesto de tiourea disustituida en el que los grupos sustituyentes son grupos alquilo. Los ejemplos de compuestos de tioureas adecuados incluyen, por ejemplo, dietiltiourea, diisopropiltiourea, dibutiltiourea y similares. En al menos una realización, la tiourea comprende 1,3-dietiltiourea.

En una composición de concentrado de inhibidor de pérdida de metal de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención, el porcentaje de peso del Componente (B) es preferentemente de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, el 1,0, 1,75, 2,0, 2,50, 3,0, 4,5, 5,25 o 6,0 % de la composición total y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, el 20,0, 17,5, 15,0, 12,5, 10,0, 8,5, 7,5, 7,0 o 6,5 % de la composición total.

Además, la cantidad de Componente (A) tiene preferentemente una relación respecto a la cantidad de Componente (B), medida en las mismas unidades de masa o peso, que es de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 0,5:1,0, 1,0:1,0, 1,5:1,0, 2,0:1,0, 3,0, 0:1,0, 3,5:1,0, 4,0:1,0 o 6,0:1,0 y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, 20,0:1,0, 17,5:1,0, 15,0:1,0, 12,5:1,0, 10,0:1,0, 7,5:1,0 o 7,0:1,0.

El componente disuelto que contiene restos de arilo y amonio cuaternario (es decir, el Componente (C)) puede ser cualquier compuesto adecuado que contenga restos de arilo y amonio cuaternario. En al menos una realización, el componente que contiene restos de arilo y amonio cuaternario comprende un compuesto de aril amonio cuaternario, tal como un haluro de aril quinolinio. En al menos determinadas realizaciones, el haluro de aril quinolinio comprende haluro de 1-bencilquinolinio. Los ejemplos adecuados incluyen cloruro de 1-bencilquinolinio, bromuro de 1-bencilquinolinio y similares. En al menos una realización, también se pueden usar compuestos libres de halógeno. En al menos una realización, el material del Componente (C) se puede suministrar de manera económica en una solución de agua y una sal de aril amonio cuaternario.

En una composición de concentrado de inhibidor de pérdida de metal de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención, el porcentaje de peso del Componente (C) es preferentemente de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, el 1,0, 1,75, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0 o 5,5 % de la composición total y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, el 20,0, 15,0, 12,5, 10,0, 7,5, 6,0 o 5,7 % de la composición total.

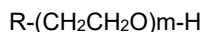
Además, la cantidad de Componente (A) tiene preferentemente una relación respecto a la cantidad de Componente (C), medida en las mismas unidades de masa o peso, que es de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 1,0:1,0, 3,0:1,0, 4,5:1,0 o 7,0:1,0 y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, 15,0:1,0, 12,0:1,0, 9,0:1,0 o 7,2:1,0.

En una realización de la invención, el concentrado de inhibidor de pérdida de metal incluye uno o más agentes humectantes (es decir, el Componente D), que ayuda en general a mejorar el rendimiento de las soluciones de limpieza y decapado preparadas a partir del concentrado. Tales agentes humectantes normalmente son tensioactivos, incluyendo, en particular, tensioactivos no iónicos y catiónicos. El agente humectante, en caso de que se desee, se puede seleccionar para conferir propiedades de formación de espuma a las soluciones de limpieza y decapado de metal preparadas a partir de los concentrados de inhibidor de pérdida de metal de la presente invención. En una realización de la invención, sin embargo, se seleccionan uno o más agentes humectantes de tal manera que la solución resultante sea esencialmente no espumosa (es decir, no presente sustancialmente ninguna propensión a formar espuma cuando se esté usando la solución para someter a tratamiento sustratos de metal).

Los alcoholes grasos etoxilados representan una clase de agentes humectantes especialmente preferidos, ya que al menos algunos elementos de esta clase parecen conferir mejoras de rendimiento sinérgicas a los concentrados de inhibidor de pérdida de metal y las soluciones preparadas a partir de los mismos. En particular, se ha descubierto de manera inesperada que las soluciones de decapado o limpieza que contienen al menos determinados alcoholes grasos etoxilados son particularmente eficaces en la inhibición de pérdida de metal de base ferrífero (es decir, la disminución de la tasa de ataque químico), especialmente en grietas, cuando las soluciones contienen EDTA de tetraamonio en presión de vapor y a temperaturas de 150 grados C. Por otro lado, determinados disolventes de limpieza que contenían sales de sodio de EDTA y se sometieron a ensayo a temperaturas más bajas, tales como entre 66 y 93 grados C, funcionaron mejor sin tensioactivo añadido.

Los alcoholes grasos etoxilados ilustrativos incluyen alcoholes sustituidos con uno o más grupos alifáticos C₆-C₂₂ lineales, así como ramificados (incluyendo los grupos alquilo, así como los grupos alquileo que contienen uno o más enlaces dobles de carbono-carbono por grupo alquileo), que se han hecho reaccionar (etoxilar) con entre aproximadamente 2 y aproximadamente 50 moles de óxido de etileno por mol de alcohol también. El alcohol graso etoxilado se puede basar en un glicol (por ejemplo, un compuesto que contiene dos grupos OH por molécula). Los ejemplos específicos de alcoholes grasos etoxilados útiles incluyen alcoholes de coco etoxilados, alcoholes de dodecilo etoxilados, alcoholes de octadecilo etoxilados, alcoholes de soja etoxilados, alcoholes de oleílo etoxilados, alcoholes esteáricos etoxilados. En al menos una realización, se prefieren los alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados que contienen un promedio de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 (por ejemplo, de aproximadamente 10 a aproximadamente 25) moles de óxido de etileno reaccionado por molécula de alcohol. Otros tipos de agentes humectantes que se pueden utilizar incluyen, por ejemplo, nonilfenoles etoxilados, aminas etoxiladas, ácidos grasos etoxilados, fluorotensioactivos y similares.

Los alcoholes grasos etoxilados adecuados pueden tener la Fórmula:



en la que R es un grupo alifático saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, m es al menos 1 y hasta aproximadamente 50. También se pueden utilizar mezclas de tales compuestos.

En al menos una realización, el agente humectante (D) comprende un etoxilato de un alcohol que tiene la Fórmula I: R₁-OH en la que R₁ es un grupo alifático saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tienen de 12 a 80 átomos de carbono. El etoxilato de un alcohol que tiene la Fórmula I es un etoxilato de 5 mol a 80 mol. En al menos una realización, el etoxilato de un alcohol que tiene la Fórmula I es un etoxilato de 5 a 30 mol. En al menos otra realización, el etoxilato de un alcohol que tiene la Fórmula I es un etoxilato de 10 a 25 mol. En al menos otra realización más, el etoxilato de un alcohol que tiene la Fórmula I es un etoxilato de 20 mol. En otra variación de la invención, el Componente D es un etoxilato de 5 a 80 mol y R₁ es un alquilo saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tiene de 20 a 70 átomos de carbono. Además, también se ha hallado que son útiles las siguientes combinaciones que caracterizan el Componente D: el Componente D es un etoxilato de 15 mol y R₁ es un alquilo saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tiene 13 átomos de carbono; el Componente D es un etoxilato de 12 mol y R₁ es un alquilo saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tiene 14 átomos de carbono; el Componente D es un etoxilato de 10 mol y R₁ es un alquilo saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tiene 16 átomos de carbono; y el Componente D es un etoxilato de 10 mol y R₁ es un alquilo saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tiene 18 átomos de carbono. El etoxilato de un alcohol que tiene la

Fórmula I está opcionalmente protegido con óxido de propileno, cloro, alquilo y similares. En al menos una realización, un etoxilato particularmente preferido es un etoxilato de 20 mol de alcohol de oleílo. El alcohol de oleílo es un alcohol primario con la Fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$.

5 En una composición de concentrado de inhibidor de pérdida de metal de acuerdo con determinadas realizaciones de la invención, el porcentaje de peso del Componente (D) es preferentemente de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, el 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75, 2,0 o 2,25 % de la composición total y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, el 10,0, 7,5, 6,0, 5,0, 4,0, 3,5, 3,0 o 2,75 % de la composición total.

10 Además, la cantidad de Componente (A) tiene preferentemente una relación respecto a la cantidad de Componente (D), medida en las mismas unidades de masa o peso, que es de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 1,0:1,0, 3,0:1,0, 5,0:1,0, 7,5:1,0, 10,0:1,0, 12,0:1,0, 13,0:1,0 o 15,0:1,0 y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, 30,0:1,0, 27,5:1,0, 25,0:1,0, 22,5:1,0, 20,0:1,0, 17,5:1,0 o 17,0:1,0.

15 Tal como apreciarán aquellos expertos en la materia, sin embargo, la concentración y las cantidades de los componentes descritos en el presente documento pueden variar tal como se desee o sea necesario en función de, entre otros factores, la medida en la que se diluirá el concentrado para formar una solución de limpieza o decapado de metal, así como la concentración deseada de los componentes en la solución de limpieza o decapado de metal.

Los componentes de los concentrados de inhibidor de pérdida de metal se pueden combinar de cualquier manera adecuada para formar los concentrados de inhibidor de pérdida de metal de la presente invención.

25 La concentración de sales de ácidos quelantes o amoniaco en sí en la solución de limpieza o decapado de metal se puede ajustar tal como sea necesario con el fin de lograr el nivel deseado de actividad de limpieza. A medida que aumenta la cantidad de metal disuelto, la concentración "libre, sin formación de complejos" de sales de ácidos quelantes puede descender por debajo de un mínimo deseado para una limpieza eficaz y para mantener la estabilidad de la solución. Las pérdidas de amoniaco a través de la evaporación tienen efectos similares y también se pueden reemplazar para devolver el pH a los niveles adecuados. Normalmente, los componentes seleccionados y la concentración de los componentes en la solución de limpieza o decapado de metal son eficaces para proporcionar una solución que tiene un pH de 3 hasta 10 y, de manera deseable, en el intervalo de 4-9,5.

30 Los concentrados de inhibidor de pérdida de metal descritos en el presente documento se pueden utilizar para obtener una ventaja particularmente buena en las aplicaciones que implican el decapado de superficies ferrosas para dar un aspecto brillante, sin picaduras, sin pérdida visible de metal y una superficie que es resistente a la oxidación rápida.

35 En general, los concentrados de inhibidor de pérdida de metal de la presente invención se incorporan en las soluciones de limpieza quelantes en cualquier cantidad eficaz para reducir la tendencia del limpiador a atacar y corroer sin interferir de manera significativa con la operación de limpieza realizada por la solución quelante acuosa. La cantidad óptima de concentrado de inhibidor de pérdida de metal que se va a combinar con una solución quelante acuosa variará en función de varios factores, incluyendo los componentes activos particulares presentes en el concentrado (por ejemplo, la tiourea particular, el compuesto de amonio cuaternario orgánico particular, el agente humectante particular, si está presente, etc.), la constitución del limpiador quelante, el tipo de metal que se limpia, así como las condiciones de limpieza (por ejemplo, el tiempo de contacto, el pH, la temperatura).

40 Sin embargo, normalmente, una parte en volumen de los concentrados de inhibidor de pérdida de metal de la presente invención se diluye, con preferencia creciente en el orden dado, con 100, 250, 500, 700, 850 o 950 partes en volumen del limpiador quelante acuoso y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, 10.000, 8.000, 6.000, 5.000, 3.000, 1.500, 1.250 o 1.050 partes en volumen del limpiador quelante acuoso. Es decir, el concentrado de inhibidor de pérdida de metal se combina normalmente con una solución limpiadora quelante acuosa a una concentración de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 2 % (por ejemplo, de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,5 %) sobre una base en volumen/volumen.

45 La cantidad real de inhibidor deseada se determina a menudo de manera experimental usando tubos de calentador reales y sus depósitos retirados de la unidad que se va a limpiar en la simulación de laboratorio. El concentrado se puede combinar, en primer lugar, con una solución limpiadora quelante relativamente concentrada y la presente invención permite que tal mezcla sea estable debido a su alta solubilidad en soluciones de alto pH y resistencia iónica, en comparación con los productos actualmente usados basados en aminas. A continuación, la mezcla resultante se puede diluir de manera conveniente con agua en el sitio para producir la solución de trabajo que se usará para limpiar y/o decapar una superficie de metal. Tal mezcla también se puede usar de manera conveniente para reponer una solución de decapado existente en la que las concentraciones de limpiador quelante y/o sustancias de inhibición de pérdida de metal han descendido por debajo de los niveles deseados. Como alternativa, el concentrado se puede combinar directamente con una solución acuosa que tiene la concentración de limpiador

50

55

60

65

quelante deseada para los fines de la solución de limpieza y decapado.

En determinadas realizaciones, la solución de limpieza o decapado de metal puede contener concentraciones de componentes dentro de los siguientes intervalos:

Componente	Determinadas realizaciones (% en peso)	Otras determinadas realizaciones (% en peso)	Aún otras determinadas realizaciones (% en peso)
A	0,001 % al 1,0 %	0,01 % al 0,50 %	0,04 %
B	0,00001 % al 1	0,0001 % al 0,1 %	0,0063 %
C	0,00001 % al 1 %	0,0001 % al 0,1 %	0,0056 %
D	0,0001 % al 0,2 %	0,001 % al 0,05 %	0,0025 %
Sal de ácido	0,01 % al 50 %	1,0 % al 30 %	4,5 %
Agua	Resto	Resto	Resto

- 5 Los intervalos de concentración indicados anteriormente se basan en las cantidades de los componentes individuales cargados inicialmente en la solución.

Se debe entender que otros componentes opcionales, tal como se conocen en la técnica, tales como colorantes, desespumantes, soluciones de sal de sodio y otro tipo, agentes espumantes, bifluoruro de amonio y oxidantes también se pueden usar.

En términos generales, las soluciones de limpieza y decapado que contienen los concentrados de inhibidor de pérdida de metal de la presente invención se pueden utilizar para someter a tratamiento cualquiera de una diversidad de metales. Los ejemplos de superficies de metal incluyen tanto metales puros como aleaciones, tales como, por ejemplo, aluminio (incluyendo aleaciones de aluminio), magnesio, zinc, titanio, hierro, cobre, acero (incluyendo, por ejemplo, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero galvanizado, acero de aleación, acero de carbono), bronce, acero inoxidable, latón y similares. Por ejemplo, el sustrato que se va a poner en contacto con la solución puede estar compuesto de al menos el 50 por ciento en peso de aluminio, zinc o hierro. El sustrato que comprende la superficie de metal que se va a someter a tratamiento de acuerdo con la presente invención puede adoptar cualquier forma, incluyendo, por ejemplo, alambre, malla de alambre, láminas, tiras, paneles, placas, componentes de vehículos, carcasas, cubiertas, componentes de muebles, componentes de aeronaves, componentes de electrodomésticos, perfiles, moldes, tuberías, bastidores, componentes de herramientas, pernos, tuercas, tornillos, resortes o similares. El sustrato de metal puede contener un solo tipo de metal o diferentes tipos de metales unidos o sujetos entre sí de alguna manera. El sustrato que se va a someter a tratamiento de acuerdo con el proceso de la presente invención puede contener partes metálicas en combinación con partes que son no metálicas, tales como partes de plástico, resina, vidrio o cerámica.

Las soluciones de limpieza o decapado de metal preparadas a partir de los concentrados de inhibidor de pérdida de metal de la presente invención presentan una buena inhibición consistente del ataque químico de metal incluso cuando la solución se opera a temperaturas relativamente altas durante un período de tiempo prolongado y/o contiene un alto nivel de carga de hierro. Por ejemplo, la solución se puede mantener a temperaturas de ambiente (es decir, 20 grados C (aproximadamente 68 grados F)) a aproximadamente 149 grados C (300 grados F). La superficie de metal con incrustaciones u otro material depositado o adherido sobre la misma que ha de limpiarse y/o decaparse se pone en contacto con la solución durante un tiempo y a una temperatura eficaz para retirar la cantidad deseada de incrustaciones u otro material de la superficie de metal, dejando una superficie limpia y/o descalsificada y/o decapada con una pérdida reducida (ataque químico) del propio metal, en comparación con el contacto con el mismo tipo de solución que no contiene un concentrado de inhibidor de pérdida de metal de acuerdo con la presente invención. La solución se puede poner en contacto con la superficie de metal usando cualquier método adecuado o conocido, tal como, por ejemplo, carga y drenaje con o sin mezclado o aspersion, flujo continuo, espumado, sumersión (inmersión), cepillado, pulverización, recubrimiento con rodillo, frotado y similares. Una vez que se ha puesto en contacto la solución con la superficie de metal durante el período de tiempo deseado, se puede retirar el sustrato que tiene la superficie de metal del contacto con la masa de la solución (por ejemplo, mediante la extracción del sustrato de un tanque o cuba que contiene la solución). La solución residual que se adhiere a la superficie de metal se puede dejar que se retire por drenaje de la superficie o retirar mediante otro medio, tal como frotado. La superficie de metal se puede aclarar con agua u otra solución para retirar cualquier solución restante y/o neutralizar cualquier sal de ácido residual y/o evitar la "oxidación rápida" de la superficie de metal recién expuesta.

La invención se puede aplicar de manera particularmente ventajosa al uso con soluciones de limpieza que, además del inhibidor y el agua, comprenden, o consisten preferentemente en esencialmente, sales de ácido etilén diamino tetraacético (en lo sucesivo en el presente documento abreviado normalmente como "EDTA") con amoniaco, hidrazina o aminas en cantidades del 0,5 al 20 % de la solución de limpieza de trabajo total. Además del EDTA, otros ácidos, tales como ácido cítrico, ácido acético, hidroxiacético (ácido glicólico), ácidos fórmicos, ácidos fosfónicos y similares pueden ser ácidos adecuados para su uso. Más preferentemente, el porcentaje de tales sales en una

composición de limpieza de trabajo de acuerdo con la presente invención es al menos, con preferencia creciente en el orden dado (como EDTA), el 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 o 4,0 % y, de manera independiente, preferentemente no es mayor de, con preferencia creciente en el orden dado, el 15, 10, 8,0, 7,5, 7,0, 6,5, 6,0, 5,0 o 4,5 %. Oros constituyentes comunes de las composiciones de trabajo que no cambian la naturaleza básica y fundamental de las invenciones descritas en el presente documento incluyen iones de fluoruro, que a menudo aceleran la disolución de las incrustaciones de magnetita y sílice.

El cobre metálico y las incrustaciones que contienen cobre a menudo se encuentran incluso sobre superficies que se van a limpiar que no contienen ninguna cantidad significativa de cobre, debido a que el agua que circula a través de un calentador o equipo similar a menudo disuelve el cobre procedente de otras partes del equipo con el que se pone en contacto durante tal circulación. Cuando tal agua se pone en contacto con una superficie ferrífera más electroquímicamente activa, al menos parte del contenido de cobre se puede depositar sobre la superficie ferrífera mediante "chapado por desplazamiento", es decir, la disolución de una cantidad de hierro como cationes para equilibrar la carga eléctrica de los cationes de cobre convertidos en la superficie en forma elemental. Una vez que se ha depositado, el cobre elemental puede reaccionar por sí mismo para formar óxidos y otros tipos de incrustaciones que pueden disolverse de nuevo y chaparse de nuevo. Si está presente el cobre, los agentes oxidantes se pueden añadir para facilitar y/o acelerar la retirada de cobre que contiene incrustaciones en una etapa de retirada de cobre metálico posterior. Se puede usar cualquier agente oxidante adecuado. Por ejemplo, el gas de oxígeno y/o aire se podría inyectar (por ejemplo, por aspersión) en la solución. Otro ejemplo podría ser la introducción de una solución de nitrito de sodio en la solución. La cantidad y la duración del uso del oxidante pueden variar tal como sea necesario, pero normalmente se añaden agentes oxidantes hasta que se retira la mayor parte o todo el cobre.

Un proceso de acuerdo con la invención comprende, como mínimo, poner en contacto una pieza de trabajo de metal que se va a limpiar con una solución de limpieza de trabajo de acuerdo con la invención, tal como se ha descrito anteriormente. Las condiciones operativas en general son preferentemente las mismas que con otras composiciones de limpieza similares inhibidas con los inhibidores de la técnica anterior. En cuanto a la limpieza de tubos de calentador y otras piezas de trabajo que están diseñadas para operar a presión, las condiciones preferidas incluyen una temperatura por encima del punto de ebullición del agua, a fin de acelerar el proceso de disolución. Por ejemplo, en cuanto a la retirada de depósitos en los que el principal constituyente metálico es el hierro usando EDTA tetraamoniado, la temperatura es preferentemente de, con preferencia creciente en el orden dado, al menos 103, 108, 113, 118, 123, 128 o 133 grados C y, de manera independiente, es preferentemente de, con preferencia creciente en el orden dado, no más de 149, 145, 141 o 138 grados C. Sin embargo, cuando se usa EDTA di o triamoniado u otras sales quelantes, las composiciones de acuerdo con la invención también se pueden usar a una temperatura más baja, particularmente una por debajo del punto de ebullición de la composición, y tal uso puede ser más económico, aunque normalmente se requerirán tiempos de contacto más largos, y para la limpieza de objetos que no sean adecuados por sí mismo para contener presiones superiores a la presión atmosférica. El gas en equilibrio con la composición de limpieza líquida se suministra preferentemente solo mediante la vaporización de los constituyentes suficientemente volátiles de la solución de limpieza, sin la adición de ningún otro gas.

El tiempo durante el que se pone en contacto la pieza de trabajo con una composición de limpieza de acuerdo con la presente invención durante un proceso de acuerdo con la presente invención es preferentemente el suficiente como para retirar las incrustaciones y otros recubrimientos de óxido en masa de la superficie de la pieza de trabajo, un tiempo que varía naturalmente de manera considerable con la influencia de factores, tales como la composición exacta de las incrustaciones que se vayan a retirar, el espesor de las incrustaciones y de cualquier otra suciedad que se vayan a retirar, la/s temperatura/s mantenida/s durante el contacto y la/s naturaleza/s química/s específica/s de la/s incrustación/incrustaciones y/u otra suciedad que se vayan a retirar. En muchas condiciones de operación comunes, el tiempo de contacto a una temperatura preferida es preferentemente de al menos, con preferencia creciente en el orden dado, 1,0, 2,0, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0 o 5,5 horas y, de manera independiente, es preferentemente no mayor de 24, 16, 13, 10, 8,0, 7,5, 7,0, 6,5 o 6,0 horas. El contacto entre la pieza de trabajo y la composición de limpieza de trabajo es, en general, mediante inmersión o, si la superficie que se va a limpiar define un espacio hueco que puede funcionar como recipiente de líquido, mediante la carga de este recipiente con la composición de limpieza hasta al menos un nivel lo suficientemente alto como para ponerse en contacto con todas las incrustaciones y/o la otra suciedad que se desean retirar. Se puede usar cualquier proceso de establecimiento del contacto requerido, tal como aquellos por sí conocidos en la técnica, tal como el muestreo y análisis continuo del contenido de metal de la solución y los valores casi constantes que indican la finalización.

La práctica y los beneficios de la invención se pueden apreciar, adicionalmente, mediante la consideración de los siguientes ejemplos no limitantes. La eficacia de las soluciones de decapado o limpieza de la presente invención en la reducción de la cantidad de pérdida de metal de base cuando se usan las soluciones para someter a tratamiento superficies de metal se demuestra en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos simulan la limpieza típica (la primera etapa de retirada de hierro y, en algunos casos, la segunda etapa de retirada de cobre metálico) de un gran calentador de utilidad usando ácido etilendiaminotetraacético tetra-amoniado o $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ al 4 % en p/v (como EDTA)

Etapa 1

Se utilizan un autoclave agitado de 3,8 litros (1 galón) con cierre empernado (eje acoplado magnéticamente) equipado con un soporte de panel de politetrafluoroetileno diseñado para sostener hasta cuatro paneles de 5x10 cm (2x4") unidos al eje de agitación para simular el flujo de líquido, un sistema de calentamiento y enfriamiento, sensores de temperatura (se registraron sondas internas tanto de recipiente como de horno) y presión y registradores de datos. Se emplean 2 litros de la solución de limpieza de ensayo mantenidos en un revestimiento de vidrio de borosilicato (se pesa en seco antes del ciclo y, a continuación, con y sin líquido después del ciclo¹) para separar el líquido de la construcción 316 SS del recipiente de reactor durante el ensayo. La solución a temperatura ambiente se prepara, los paneles se frotan 2 veces con IPA, se secan y se pesan hasta 0,1 mg, se montan y, a continuación, se inicia el agitador y se ajusta su velocidad a 20 RPM.

¹ Al final de cada ciclo, se observó un flóculo de SiO₂ (un volumen sedimentado de aproximadamente el 5 % del líquido a granel) de color blanco que parecía representar la pérdida de revestimiento. El revestimiento se reemplaza de manera periódica después de varios ciclos a medida que disminuye el espesor. Esto demuestra que la retirada de los depósitos que contienen sílice es probable incluso sin aditivos de fluoruro. Es probable que los depósitos disueltos se reprecipiten de la solución a temperaturas más bajas en ausencia de aditivos. Sin embargo, este precipitado es de muy baja densidad y se suspende fácilmente y se vuelve móvil en un flujo de líquido. Las últimas trazas de esta forma de sílice resultante deben aclararse fácilmente durante los lavados con agua limpia rutinarios. Ninguno de los inhibidores sometidos a ensayo parece interferir con la supuesta propiedad deseada de corrosión para el vidrio que contiene silicato o su reprecipitación.

La temperatura se eleva con el uso de un programa de rampa informatizado para preservar la repetibilidad y se enfría mediante la retirada de la unidad de horno y el empleo de un ventilador montado ajustado en alto. El tiempo de calentamiento de aproximadamente 21 a 150 °C (70-300 °F) de temperatura de operación es de 2,0 horas, mientras que el tiempo de enfriamiento a menos de 38 °C (100 °F) es de 3,0 horas.

Aunque los valores de pérdida indicados se refieren a 24 horas a una temperatura de 150 °C (300 °F) en los siguientes ejemplos, el tiempo real mantenido en 3 a 150 °C (300 °F) durante un ciclo convencional es 23,0 horas, con la falta de 1,0 hora que se estima que se produce durante los tiempos de calentamiento y enfriamiento. Esto se debe a la dificultad en la retirada de las muestras para ensayo del recipiente cerrado empernado si la temperatura no es cercana a ambiente. Además, la presión del gas se puede medir de manera fácil a temperaturas cercanas a ambiente. Por tanto, si está presente, el propio gas se captura y el volumen se mide antes de la apertura después del enfriamiento.

La inhibición inadecuada siempre da como resultado cantidades medibles de gas inflamable (sometidas a ensayo mediante el método de encendedor de butano). Todos los sistemas de inhibición adecuados sometidos a ensayo no muestran fácilmente cantidades medibles de gas (mayores de aproximadamente 2 ml/2 l). Un registrador de datos documenta el ciclo, lo que indica en cualquier momento el fallo, y conserva la integridad del ciclo. El sistema de recipiente de presión agitado y soporte de panel (nominal de 3,8 litros (1 galón) sin revestimiento o soporte de panel) fue fabricado a medida por Autoclave Engineers (un departamento de Snap-Tite Inc) de Erie, PA. N.º de serie 96104234-1. El sistema de adquisición de datos fue un módulo de adquisición Personal Daq 56 USB comercializado por IOtech Inc de Cleveland OH conectado y controlado por su software suministrado en un ordenador IBM® T23 ThinkPad®. La temperatura, presión y RPM del líquido/horno² se registraron a lo largo del ciclo. Al final de un ciclo, el gráfico se imprimió y se adjuntó a un cuaderno de laboratorio.

² El registro de las temperaturas del horno es valioso ya que su lectura y, por tanto, su salida de alimentación es sensible y, por tanto, indicativa de cualquier fuga en el sistema y cuando estaban presentes. El peso del líquido final también indica la presencia de cualquier fuga durante un ciclo, pero no determina la duración.

Los paneles sometidos a ensayo para determinar la inhibición en la fase de retirada de hierro a alta temperatura se obtuvieron a través de METASPEC LCC San Antonio TX número de pieza 202-1020-8 ANSI-1020 5x10x0,06 cm (2x4x1/16") como acero laminado en frío laminado. Se evaluaron dos paneles por ciclo en los extremos opuestos del soporte de panel. Cada uno de los paneles se frotó dos veces con una superficie frotadora nueva (Kimwipes® 119 Kimberly-Clark Roswell GA doblada), cada vez después de aplicar aproximadamente 1 ml de alcohol de isopropilo. A continuación, los paneles se frotaron en seco y se pesaron hasta 0,0001 g. Después de la exposición, los paneles se aclararon durante 30 segundos en agua corriente fría y el frotado con isopropilo se repitió antes de la evaluación visual y se pesó nuevamente para determinar la pérdida de peso.

En todos los ciclos experimentales del 4 % como EDTA en agua y amoniaco a pH 9,2-9,4 y temperatura de 150 °C (300 °F) durante un tiempo indicado de 24 horas, el revestimiento de vidrio de borosilicato perdió un promedio de 1,2 g (parte superior abierta y parte inferior plana, con dimensiones internas humedecidas de 22,9 cm de alto x 12,0 cm de ancho (9,0+ alt. x 4,74" anc.)). Antes de colocar el revestimiento en el cierre empernado, se colocó un volumen de agua desionizada en el recipiente debajo del revestimiento (volumen requerido típico 165 ml) para aumentar la transferencia de calor de las paredes del autoclave al revestimiento y a la solución de limpieza. Esto también ayuda a evitar la concentración parcial de la solución de limpieza durante el ciclo que resulta de la condensación de vapor a líquido y la carga de este hueco durante el ensayo.

Etapa 2

Simulación de la oxidación y disolución de cobre metálico en la solución de limpieza usada que contiene incrustaciones disueltas de la Etapa 1. (Se debe tener en cuenta que, en la práctica, si se usan niveles más bajos de amoníaco (menos de pH ~9,2) para la primera etapa o se pierde algo por la evaporación, se añade amoníaco adicional después de que la solución se enfríe y antes de añadir el oxidante. Se requieren altos niveles de amoníaco para formar complejos el cobre.):

Al vaso de precipitados de vidrio equipado con una cubierta de condensador de tipo vidrio de reloj enfriada con agua, un manto de calentamiento y un control de temperatura, se añaden 2 litros de la solución de limpieza nueva que consiste en $(\text{NH}_4)_4\text{EDTA}$ al 4 % en p/v como EDTA, pH ~9,3, mezclando durante todo el ensayo con una barra de agitación magnética, se añaden 2,00 ml (0,10 % en v/v) de inhibidor, se cuelga una muestra para ensayo de CRS de aleación 1020 de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") y de cobre 110 de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") pesada y frotada con IPA en ganchos de plástico separados en los extremos opuestos de los vasos de precipitados. Se añaden 57,1 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al 99+% de Aldrich, que es suficiente para formar un complejo con el 75 % del EDTA, lo que deja el 1 % libre (como EDTA), tal como es típico en una limpieza industrial. A continuación, las soluciones se calientan a 66 °C (150 °F) y, cuando se alcanza la temperatura, se toma una pequeña muestra, se inicia un flujo de aire a través de un burbujeador en la parte inferior del taque a 100 ml/min y se inicia un temporizador. Se toman muestras adicionales a las 1,0 y 3,0 h, momento en el que se añaden 10,0 g (0,5 %) de nitrito de sodio (oxidante auxiliar). Se continúa la inyección de aire y a 66 °C (150 °F) y, después de una hora adicional, se toma una muestra final. A continuación, se analizan las soluciones mediante ICP para determinar el contenido de cobre.

Ejemplo comparativo 1

Un control del 4 % en p/v como EDTA tetra amoniado a pH ~ 9,3 (sin inhibidor añadido). Los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 6,5105 g = 5,48 g/m²/día (0,130 libras/pie²/día). No se midió la cantidad de gas generado.

Ejemplo 1

(Se halló que este inhibidor era útil para una solución al 10 % de un limpiador de sal de quelato en seco comercial que consistía en EDTA de tetrasodio (pH ~ 4,5), ácido cítrico, gluconato de sodio y ácido fosfónico, (1-hidroxietiliden)bis-, sal de tetrasodio CAS 3794-83-0).

A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 0,25 g de una mezcla en bruto que consistía en el 37,5 % de cloruro de 1-(bencil)quinolinio 15619-48-4, el 5-10 % de cloruro de quinolinio 530-64-3, el 45 % de etilen glicol, el 10-13 % de agua y 0,50 g de 1,3 dietiltiurea. La solución de limpieza se mantuvo transparente y cristalina.

Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,5105 g, 0,5143 g, promedio = 0,5124 g = 0,429 g/m²/día (0,0102 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 50 ml.

La solución era transparente y cristalina antes y después del ensayo. Los paneles, después del ensayo, estaban limpios y brillantes, sin que se observara ninguna línea de ataque químico con muchos otros inhibidores de ensayo. Sin embargo, hubo una pérdida significativa de metal en los extremos de los paneles en los que encajan en las aberturas ranuradas (corrosión de la grieta).

Fórmula de trabajo sin tensioactivo: después de un considerable trabajo de formulación para producir un concentrado estable que incluya los componentes del Ejemplo 1, se preparó el siguiente concentrado de trabajo: 100,0 g de polietilen glicol 600, 47,5 g de agua desionizada, 30,0 g del cloruro de 1-(bencil) quinolinio en bruto 15619-48-4 (es decir, 11,25 g del producto puro) descrito en el Ejemplo 1, 12,50 g de dietiltiurea para 190,0 g de peso total.

Se halló que la adición de un etoxilato de alcohol de oleílo mejoraba de manera notable el rendimiento en el EDTA tetraamoniado, pero su uso aumentó de manera significativa la viscosidad de la fórmula de trabajo anterior. Los niveles >5 % en p/v serían demasiado altos en viscosidad (a temperaturas frías por encima de su punto de congelación) para algunas aplicaciones comerciales sin protección contra bajas temperaturas.

Ejemplo 2

A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 2,21 g (0,100 % en v/v) de una solución que consistía en el 95 % de concentrado + 5 % de etoxilato de alcohol de oleílo. La solución de limpieza se mantuvo transparente y cristalina.

ES 2 708 173 T3

5 Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,0822 g, 0,0779 g, promedio = 0,0801 g = 0,0670 g/m²/día (0,00159 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 0 ml.

5 Ejemplo 3

10 A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 2,21 g (0,100 % en v/v) de una solución que consistía en el 95 % de concentrado + 2,5 % de etoxilato de alcohol de oleílo + 2,5 % de agua desionizada. La solución de limpieza se mantuvo transparente y cristalina.

15 Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,0710 g, 0,0790 g, promedio = 0,0750 g = 0,0628 g/m²/día (0,00149 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 0 ml.

20 Resultados de la extracción de cobre: concentración de Cu (ppm) inicial = 20, 1 hora de aire = 183, 3,0 h de aire = 909, + NaNO₂ y 1,0 h adicional de exposición = 1480.

20 Ejemplo 4

25 A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 2,21 g (0,100 % en v/v) de una solución que consistía en el 95 % de solución de trabajo + 1,5 % de etoxilato de alcohol de oleílo + 3,5 % de agua desionizada. La solución de limpieza se mantuvo transparente y cristalina.

30 Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,1003 g, 0,1038 g, promedio = 0,1021 g = 0,0851 g/m²/día (0,00202 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 0 ml.

30 Ejemplo 5

35 A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 2,21 g (0,100 % en v/v) de una solución que consistía en 2,5 g de polietilén glicol 600, 1,7125 g de agua desionizada, 0,375 g de cloruro de 1-(bencil) quinolinio puro CAS 15619-48-4, Aldrich Rare Organic n.º S605956, 0,3125 g de 1,3 dietiltiourea y 0,100 g de etoxilato de alcohol de oleílo. La solución de limpieza se mantuvo transparente y cristalina.

40 Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,0737 g, 0,0746 g, promedio = 0,0742 g = 0,0619 g/m²/día (0,00147 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 0 ml.

40 Ejemplo 6

45 A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 2,21 g (0,100 % en v/v) de una solución que consistía en 2,5 g de polietilén glicol 600, 1,6475 g de agua desionizada, 0,440 g de bromuro de 1-(bencil) quinolinio puro CAS 26323-01-3, Aldrich Rare Organic n.º S395285, 0,3125 g de 1,3 dietiltiourea y 0,100 g de etoxilato de alcohol de oleílo. La solución de limpieza se mantuvo transparente y cristalina.

50 Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,0699 g, 0,0777 g, promedio = 0,0738 g = 0,0615 g/m²/día (0,00146 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 0 ml.

55 Ejemplo comparativo 2

60 A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 2,06 g (0,100 % en v/v) del inhibidor de la corrosión disponible en el mercado Cronox 240®. La solución de limpieza era de color marrón claro y moderadamente turbia. Después del ensayo, estaban presentes sólidos de color marrón insolubles en agua que flotaban y se depositaban en el vidrio, el soporte de la muestra y los paneles, especialmente al nivel del líquido. El IPA disolvió estos depósitos que contenían alquil piridina.

65 Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,1446 g, 0,1278 g, promedio = 0,1362 g = 0,114 g/m²/día (0,00270 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 0 ml.

Resultados de la extracción de cobre: concentración de Cu (ppm) inicial = 1, 1 hora de aire = 6, 3,0 h de aire = 43, + NaNO₂ y 1,0 h adicional de exposición = 57.

Ejemplo comparativo 3

A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 2,28 g (0,100 % en v/v) del inhibidor de la corrosión disponible en el mercado Rodine 31A®. La solución de limpieza era de color marrón claro y moderadamente turbia. Después del ensayo, estaban presentes sólidos de color marrón insolubles en agua que flotaban y se depositaban en el vidrio, el soporte de la muestra y los paneles, especialmente al nivel del líquido. El IPA disolvió estos depósitos que contenían alquil piridina.

Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,2092 g, 0,2163 g, promedio = 0,2128 g = 0,178 g/m²/día (0,00422 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 0 ml.

Resultados de la extracción de cobre: concentración de Cu (ppm) inicial = 2, 1 hora de aire = 8, 3,0 h de aire = 66, + NaNO₂ y 1,0 h adicional de exposición = 171.

Ejemplo comparativo 4

A los 2 litros de la solución de limpieza descrita en el Ejemplo comparativo 1, se añadieron 2,06 g (0,100 % en v/v) del inhibidor de la corrosión disponible en el mercado Rodine 2002®. La solución de limpieza se mantuvo transparente y cristalina.

Siguiendo el mismo protocolo de ensayo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1, los paneles de ensayo presentaron la siguiente cantidad de pérdida de metal de base: Pérdida promedia para dos muestras para ensayo de 5 x 10 x 0,06 cm (2 x 4 x 1/16") de CRS de aleación 1020 = 0,1153 g, 0,1347 g, promedio = 0,1250 g = 0,105 g/m²/día (0,00248 libras/pie²/día). La cantidad de gas generado = 0 ml.

Resultados de la extracción de cobre: concentración de Cu (ppm) inicial = 1, 1 hora de aire = 1, 3,0 h de aire = 4, + NaNO₂ y 1,0 h adicional de exposición = 6.

Estos resultados demuestran que: las soluciones de limpieza de la invención pueden funcionar muy bien en términos de inhibición y solubilidad en la solución limpiadora, en comparación con determinados productos comerciales. La adición de tensioactivo aumenta de manera notable el rendimiento en esta aplicación. Se evaluaron varios niveles de tensioactivo en el concentrado de trabajo, incluyendo 1,0, 1,5, 2,5, 4,0, 5 y 10. Se formula una composición particularmente útil con el 2,5 %, ya que también proporcionó un muy buen perfil de viscosidad a temperaturas frías y toleraría una pérdida parcial de la actividad del tensioactivo que podría resultar de la contaminación que pudiera estar presente, tal como suciedades, grasas o aceites.

Los Ejemplos también demuestran que el componente que contiene restos de arilo y amonio cuaternario (fracción cuaternaria de 1-bencil quinolinio) es el componente activo que proporciona características inhibitorias y de alta solubilidad de productos a la presente invención y no otros componentes de la fuente de compuesto de amonio cuaternario comercial en bruto patentada. Se cree que el anión de este compuesto de amonio cuaternario es un espectador y que el hidroxilo o las sales de EDTA correspondientes de 1-bencil quinolinio funcionarían tan bien como la sal de cloruro o bromuro, con el beneficio añadido de la formulación libre de halógeno. También se puede usar el intercambio iónico de la fuente en bruto u otros medios adecuados de retirada de halógeno que se conocen en la técnica. Se determinó que la propia quinolina pura no tiene el rendimiento deseado en combinación con 1, 3 dietiltiourea basándose en el rendimiento, la solubilidad y la prevención de ataques localizados (es decir, picaduras).

Quizás la característica nueva más sorprendente y valiosa de la invención es la reducida tendencia a inhibir la oxidación y disolución del cobre metálico. Se debe indicar que la retirada del cobre metálico es altamente deseada en esta etapa. La opinión popular de los expertos en la industria de la limpieza de calentadores es que el aire solo no es adecuado para retirar de manera eficaz todo el cobre metálico y que se requieren oxidantes auxiliares. Estos datos sugieren que el aire solo puede ser todo lo que se requiere cuando se usa el inhibidor descrito en la presente invención. Tal como se hace a través de la concentración de hierro en la primera fase, la retirada de cobre en la segunda fase se controla mediante muestreo y análisis de cobre de la solución de limpieza. Aparentemente, la limpieza ahora se puede realizar de manera más segura, más barata y más rápida que la que se realiza actualmente como resultado del trabajo, el uso del equipo y el tiempo reducidos, el uso y la eliminación de sustancias químicas peligrosas reducidos (oxidantes fuertes, tales como nitrito, oxígeno, peróxido de hidrógeno), la inhibición más fiable y eficaz hacia el acero (Etapa 1), la retirada del cobre metálico (Etapa 2) y la retirada de los componentes de la solución de limpieza (es decir, el aclarado final).

Además, se ha hallado que el coste de esta formulación se compara muy bien con los actuales productos comerciales de inhibidores de quelatos. Además, una ventaja clave sobre los limpiadores disponibles en el mercado

es su solubilidad en una solución de EDTA de tetraamonio concentrada (38 % como EDTA) o EDTA de diamonio concentrada (40 % como EDTA), tal como se suministra normalmente al sitio de limpieza. Rodine® 2002, Rodine® 31A y Cronox® 240 parecen extraer el aceite quizás en el 50 % de su contenido en soluciones concentradas de EDTA, mientras que la invención (como el Ejemplo 3) solo extrae el aceite en el <5 %. Aparentemente, el material que extrae el aceite no es uno de los componentes de inhibidor principales (es probable que sea la quinolina residual sin reaccionar y no el derivado de amonio cuaternario). De hecho, cuando el Ejemplo 3 se añade al 38 % concentrado como EDTA tetraamoniado con EDTA en la misma relación que en el Ejemplo 3, se mezcla, se coloca a 38 °C (100 °F) durante 2 h, se deja reposar a temperatura ambiente 24 h, se filtra (sin ningún mezclado adicional) y se deja envejecer 10 días, el filtrado transparente se diluye al 4 % como EDTA y se somete a ensayo en el autoclave como en el Ejemplo 3, la inhibición aún era muy aceptable a 0,105 g/m²/día (0,00248 libras/pie²/día) y cero gas generado.

REIVINDICACIONES

1. Un concentrado de inhibidor de pérdida de metal que comprende agua,
- 5 (A) una cantidad de un componente de compuestos orgánicos disueltos y polímeros seleccionados del grupo que consiste en etilen glicol, propilen glicol y polioxialquilenos en los que al menos el 50 % de la masa de los polioxietilenos consiste en residuos de óxido de etileno;
- (B) una cantidad de un componente de tiourea; y
- 10 (C) una cantidad de un componente disuelto que contiene restos de arilo y amonio cuaternario; y, opcionalmente,
- (D) una cantidad de un agente humectante, tal como un componente de un etoxilato de un alcohol que tiene la Fórmula R1-OH en la que R1 es un grupo alifático saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tiene de 12 a 80 átomos de carbono.
2. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 1, en el que la masa del Componente (A) tiene una relación respecto a la masa del Componente (B) que es de 0,5:1,0 a 20,1:1,0 en peso.
- 15 3. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 2, en el que al menos el 50 % en peso de la masa del Componente (A) se selecciona de polioxietilenos.
- 20 4. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 2, en el que la masa del Componente (B) de tiourea es del 1 % al 20 % en peso de la masa total del concentrado de inhibidor de pérdida de metal.
5. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 4, en el que el Componente (B) de tiourea comprende un compuesto de tiourea disustituida en el que los grupos sustituyentes son grupos alquilo.
- 25 6. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 4, en el que el Componente (B) de tiourea comprende 1,3-dietiltiourea.
- 30 7. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 1, en el que la masa del Componente (A) tiene una relación respecto a la masa del Componente (C) que es de 1,0:1,0 a 15,0:1,0 en peso.
8. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 7, en el que el componente que contiene restos (C) de arilo y amonio cuaternario comprende un compuesto de aril amonio cuaternario.
- 35 9. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 8, en el que el compuesto de aril amonio cuaternario comprende haluro de 1-bencilquinolinio.
10. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 1, en el que la masa del Componente (A) tiene una relación respecto a la masa del Componente (D) que es de 1,0:1,0 a 30,0:1,0.
- 40 11. El concentrado de pérdida de metal de la reivindicación 10, en el que el agente humectante (D) comprende de 10 a 25 mol de etoxilato de alcohol de oleilo.
- 45 12. Un método de limpieza o decapado de un sustrato que tiene una superficie de metal, comprendiendo dicho método:
- a) formar una solución mediante la combinación de una solución de limpieza quelante acuosa con un concentrado de inhibición de pérdida de metal que comprende:
- 50 (B) una cantidad de un componente de tiourea; y
- (C) una cantidad de un componente disuelto que contiene restos de arilo y amonio cuaternario;
- y, opcionalmente:
- 55 (A) una cantidad de un componente de compuestos orgánicos disueltos y polímeros seleccionados del grupo que consiste en etilen glicol, propilen glicol y polioxialquilenos en los que al menos el 50 % de la masa de los polioxietilenos consiste en residuos de óxido de etileno; y
- (D) una cantidad de un agente humectante, tal como un componente de un etoxilato de un alcohol que tiene la Fórmula R1-OH en la que R1 es un grupo alifático saturado o insaturado y de cadena lineal o ramificada que tiene de 12 a 80 átomos de carbono;
- 60 y
- b) poner en contacto dicha superficie de metal con dicha solución.
- 65

13. El método de la reivindicación 12, en el que una parte en volumen del concentrado de inhibidor de pérdida de metal se diluye con 100 a 10.000 partes de la solución quelante acuosa.

5 14. El método de la reivindicación 12, en el que la solución quelante acuosa comprende sales de ácido etilén diamino tetra acético, el Componente (B) de tiourea comprende 1,3-dietiltiourea y los restos (C) de arilo y amonio cuaternario comprenden haluro de 1-bencilquinolinio.