



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 826**

51 Int. Cl.:
C23C 16/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02745713 .4**

96 Fecha de presentación : **15.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1412551**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

54 Título: **Método de preparación de una superficie pasivada.**

30 Prioridad: **17.07.2001 US 306014 P**
29.05.2002 US 157466

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2011

73 Titular/es: **L'Air Liquide, Société Anonyme pour
l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges
Claude**
75, quai d'Orsay
75007 Paris, FR

72 Inventor/es: **Jacksier, Tracey y
Benesch, Robert**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 361 826 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

Método de preparación de una superficie pasivada

5 Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

10 La invención se refiere generalmente al campo de los gases y el envasado y al uso de los mismos. Más específicamente, la invención se refiere a gases reactivos de baja concentración y estabilidad aumentada, a productos que incluyen los mismos y a métodos de preparación de los mismos.

2. Técnica relacionada

15 Se conoce que la humedad reacciona con los denominados "gases ácidos", tales como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono y mercaptanos (a los mercaptanos también se les denomina tioles) para formar un compuesto complejo (la expresión "gas ácido" se usa en el presente documento para indicar o bien una fase gaseosa, o bien una fase líquida, o bien una mezcla de fases gaseosa y líquida, a menos que la fase se mencione específicamente).

20 Se presenta un problema: si se está interesado en producir composiciones patrón de gas ácido, en otras palabras gases ácidos que tienen una concentración conocida de uno de estos gases en un fluido portador o matriz, entonces debe considerarse cómo reducir o eliminar la humedad. Los patrones de gas pueden, y preferiblemente deben, tener una vida útil de almacenamiento larga, ya que el gas ácido patrón puede que no se requiera inmediatamente después de su producción. Una fuente de gas ácido y/o gas de matriz puede contener una cantidad considerable de humedad. Por tanto, la reducción o eliminación de humedad del gas ácido es de importancia primordial si ha de mantenerse la estabilidad del gas ácido en el gas patrón.

30 Las patentes de EE.UU. nº 5.255.445 y nº 5.480.677 describen procedimientos para el secado y la pasivación de una superficie metálica para mejorar la estabilidad de mezclas de gases que contienen uno o más hidruros gaseosos en bajas concentraciones en contacto con la misma. El procedimiento comprende purgar el gas en contacto con la superficie metálica con gas inerte para eliminar el gas purgado, exponer la superficie metálica a una cantidad de un agente gaseoso de pasivación o secado que comprende una cantidad eficaz de un hidruro de silicio, germanio, estaño o plomo gaseoso y durante un tiempo suficiente para pasivar la superficie metálica, y purgar el agente gaseoso de pasivación usando un gas inerte. Opcionalmente, se aplica un agente oxidante después de la tercera etapa para estabilizar al agente estabilizador adsorbido. La patente también menciona procedimientos conocidos anteriores, tales como la pasivación de saturación, en los que el recipiente se somete a varios ciclos de evacuación y llenado con una concentración mucho mayor del mismo hidruro gaseoso, antes de llenarse con la mezcla de hidruro de baja concentración de interés. Las dos patentes ni mencionan ni describen procedimientos para pasivar recipientes adaptados para almacenar gases que contienen azufre, ni mencionan las técnicas de pasivación en las que un primer agente de pasivación se aplica a la superficie, seguido por el contacto con una concentración mayor del gas que va a almacenarse.

45 El documento US 6752852 B1 describe el uso de determinados tamices moleculares resistentes a gases ácidos para reducir o eliminar la humedad de composiciones de fluido que comprenden un compuesto que contiene azufre. Sin embargo, no existe ninguna descripción ni sugerencia para la pasivación de recipientes adaptados para contener composiciones con humedad reducida. Tales recipientes pueden tener humedad adherida a sus superficies internas, que pueden y de hecho reaccionan con gases ácidos, que reduce su estabilidad y vida útil de almacenamiento.

50 Dado el problema de que la humedad reacciona con gases ácidos y gases reactivos en general, sería ventajoso que los métodos de pasivación pudieran proporcionar que aumentase la vida útil de almacenamiento durante el almacenamiento de estos compuestos.

55 Sumario de la invención

Según la presente invención, se emplean métodos de pasivación de superficies internas de recipientes que se han limpiado para aumentar la vida útil de almacenamiento de composiciones gaseosas, especialmente productos gaseosos de baja concentración. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "vida útil de almacenamiento" significa el tiempo durante el cual la concentración inicial de un gas almacenado en un recipiente se mantiene sustancialmente a la concentración pretendida o deseada. En este contexto, la expresión "se mantiene sustancialmente" significa que para concentraciones de aproximadamente 1000 partes por billón (ppb), la concentración no varía en más del +/- 10 por ciento; para concentraciones de aproximadamente 500 ppb, la concentración no varía en más del +/- 15 por ciento; para concentraciones de aproximadamente 100 ppb, la concentración no varía en más del +/- 20 por ciento. "Baja concentración" significa que los gases tienen una concentración en otro gas, tal como gas inerte, de 1000 ppb o menos.

Los gases que se benefician de las técnicas de pasivación de la presente invención incluyen a óxido nitroso, óxido nítrico, cloruro de hidrógeno, cloro, tricloruro de boro, y cualquier gas ácido excepto aquéllos que reaccionarían con un compuesto que contiene silicio.

5 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "gas ácido" significa compuestos que contienen azufre, que incluyen disulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo, y compuestos con la fórmula (I):



10 en la que:

S es azufre,

X e Y son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, oxígeno, hidroxilo, amina, aminosilano, oxígeno y alcohol.

15 Los ejemplos de compuestos que contienen azufre preferidos con la fórmula (I) incluyen sulfuro de hidrógeno, metiltiol, etiltiol, n-propiltiol, i-propiltiol, benciltiol, y similares.

20 Un primer aspecto de la invención se refiere a un producto fabricado que comprende:

a) un recipiente con un espacio interno y una superficie metálica interna pasivada;

25 b) una composición que comprende un gas reactivo contenido dentro del espacio interno y en contacto con la superficie metálica interna pasivada, teniendo el gas reactivo una concentración pretendida que se mantiene sustancialmente; y

c) comprendiendo la superficie metálica interna pasivada:

30 1) el producto de reacción de un material que contiene silicio y un material que contiene oxígeno (preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en humedad, oxígeno molecular, óxidos metálicos, y mezclas de los mismos), y

2) una cantidad eficaz del gas reactivo, siendo la cantidad eficaz muchas veces la concentración de gas reactivo pretendida ha de mantenerse sustancialmente.

35 Productos fabricados preferidos de la invención son aquéllos en los que el gas reactivo se selecciona del grupo que consiste en cloro y un ácido, tal como se selecciona del grupo que consiste en disulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo y compuestos con la fórmula (I). Otros productos fabricados preferidos incluyen productos en los que la superficie interna pasivada es un metal pasivado. Preferiblemente, el metal se selecciona del grupo que consiste en aluminio, aleaciones de aluminio, acero, hierro y combinaciones de los mismos. Aún otros productos fabricados

40 preferidos de la invención son aquéllos en los que el material que contiene silicio se selecciona del grupo que consiste en compuestos con la fórmula general (II):



45 en la que R¹, R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amina, alquilo, arilo, alquilo halogenado y arilo halogenado; y productos fabricados en los que el compuesto es silano o un silano que contiene metilo, más preferiblemente en los que el silano que contiene metilo se selecciona del grupo que consiste en metilsilano, dimetilsilano, trimetilsilano y tetrametilsilano.

50 Productos fabricados preferidos de la invención son aquéllos en los que la composición comprende un gas reactivo que tiene una concentración de aproximadamente 1000 ppb y que no varía en más del +/- 10 por ciento; productos en los que la composición comprende un gas reactivo que tiene una concentración de aproximadamente 500 ppb y que no varía en más del +/- 15 por ciento; productos en los que la composición comprende un gas reactivo que tiene una concentración de aproximadamente 100 ppb y que no varía en más del +/- 20 por ciento. Se consideran dentro de la invención los productos en los que la composición comprende una mayor o menor concentración de gas reactivo, y correspondientemente una mayor o menor variación en concentración.

55 Los productos fabricados preferidos de la invención comprenden sólo un único gas reactivo con un gas inerte como nitrógeno, argón, helio, y similares. La composición puede comprender una mezcla de dos o más gases reactivos. Además, el resto de la composición del fluido es, en algunas realizaciones preferidas, un hidrocarburo, tal como etileno, propileno, y similares.

60 Un segundo aspecto de la invención es un método de preparación de un producto fabricado de la invención, comprendiendo el método las etapas de:

5 i) exponer una superficie metálica interna de un recipiente a una primera composición de fluido que comprende un compuesto que contiene silicio durante un tiempo suficiente para permitir que al menos parte del compuesto que contiene silicio reaccione con los compuestos que contienen oxígeno presentes (preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en humedad, oxígeno molecular, óxidos metálicos, y mezclas de los mismos) para formar una superficie tratada con silicio en al menos parte de la superficie metálica interna, seleccionándose el compuesto que contiene silicio del grupo que consiste en compuestos con la fórmula general (II):



10 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, amina, alquilo halogenado y arilo halogenado;

15 ii) evacuar el recipiente durante un tiempo suficiente para eliminar sustancialmente todos el/los compuesto(s) que contiene(n) silicio que no ha(n) reaccionado con el compuesto que contiene oxígeno para formar la superficie tratada con silicio;

20 iii) exponer la superficie tratada con silicio a una segunda composición de fluido, comprendiendo la segunda composición de fluido un gas reactivo que tiene una concentración que es superior a una concentración de gas pretendida reactivo del producto fabricado;

iv) evacuar el recipiente durante un tiempo suficiente para eliminar lo suficiente de la segunda composición de fluido que permita el mantenimiento de un gas reactivo de baja concentración y vida útil de almacenamiento aumentada, a la concentración pretendida en el recipiente; y

25 v) llenar el recipiente con una tercera composición de fluido que tiene la concentración de gas reactivo pretendida para el producto fabricado.

30 Los métodos preferidos en este aspecto de la invención son aquéllos en los que el compuesto que contiene silicio es silano o un organosilano que contiene metilo; particularmente aquéllos en los que el organosilano que contiene metilo se selecciona del grupo que consiste en silano, metilsilano, dimetilsilano, trimetilsilano y tetrametilsilano. También se prefieren los métodos en los que la segunda composición de fluido tiene una concentración de gas reactivo al menos 10 veces la concentración de gas reactivo pretendida del producto fabricado; métodos en los que se repiten las etapas i) y ii) antes de la etapa iii); métodos en los que la superficie metálica se limpia antes de la etapa i); métodos en los que la concentración del compuesto que contiene silicio usado en la etapa i) oscila entre aproximadamente 100 ppm y el 100 por ciento; métodos en los que durante la etapa i) el compuesto que contiene silicio se calienta hasta una temperatura no superior a 74°C, y métodos en los que durante la etapa iii) la segunda composición se calienta hasta una temperatura no superior a 74°C. Otros métodos preferidos son aquéllos en los que el recipiente es un cilindro de gas que tiene una válvula de cilindro conectada, y la válvula de cilindro se retira antes de la etapa i). Después de que se completan todas las etapas, preferiblemente a temperaturas muy altas para las etapas i) y iii), se vuelve a conectar la válvula de cilindro, y se repiten las etapas de procedimiento i) - v), pero las etapas i) y iii) tienen lugar a no más de 74°C.

45 Un tercer aspecto de la invención es un método de pasivación de una superficie metálica, comprendiendo el método las etapas de:

50 i) exponer la superficie metálica a la primera composición que comprende de un compuesto que contiene silicio durante un tiempo suficiente para permitir que al menos parte del compuesto que contiene silicio reaccione con los compuestos que contienen oxígeno presentes para formar una superficie tratada con silicio en al menos parte de la superficie metálica, seleccionándose el compuesto que contiene silicio del grupo que consiste en compuestos con la fórmula general (II):



55 en la que R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, amina, alquilo, arilo, alquilo halogenado y arilo halogenado;

ii) evacuar la superficie durante un tiempo suficiente para eliminar sustancialmente todo el compuesto que contiene silicio y que no ha reaccionado con el compuesto que contiene oxígeno para formar la superficie tratada con silicio;

60 iii) exponer la superficie tratada con silicio a una segunda composición de fluido, comprendiendo la segunda composición de fluido un gas reactivo que tiene una concentración que es superior a la concentración de gas reactivo pretendida que va a estar en contacto con la superficie tratada con silicio;

iv) evacuar la superficie durante un tiempo suficiente para eliminar lo suficiente de la segunda composición de fluido

para permitir el mantenimiento de una baja concentración de gas reactivo a una concentración pretendida; y

v) exponer la superficie metálica tratada a una tercera composición de fluido que tiene una concentración de gas reactivo a la concentración de gas reactivo pretendida.

5 Preferiblemente, la superficie metálica es parte de un conducto, colector de conducción, tubería, colector de tubería, unidad de toneladas, remolque para tubos, remolque para tanques, cilindro, regulador de flujo, regulador de presión, válvula, válvula de cilindro, u otro dispositivo reductor de presión. La superficie metálica se limpia preferiblemente antes de la etapa i) tal como se describe adicionalmente en el presente documento.

10 Aspectos y ventajas adicionales de la invención resultarán evidentes al revisar la descripción de las realizaciones preferidas que siguen.

15 Breve descripción del dibujo

La figura 1 es un diagrama lógico que ilustra los métodos de la invención;

20 la figura 2 ilustra que un procedimiento de la técnica anterior de "cocción a vacío" de un cilindro de aluminio a 65°C a un vacío de 1 micrómetro de Hg durante 3 días no fue suficiente para proporcionar la estabilidad de una mezcla de 150 ppb de nitrógeno y el resto H₂S para un cilindro que se expuso previamente a humedad;

25 la figura 3 ilustra que un procedimiento de la técnica anterior de pasivación de un cilindro y válvula después de cocción a vacío con una alta concentración de la mezcla de gas que va a prepararse, que también se ha usado para ampliar la vida útil de almacenamiento de una mezcla de alta pureza, no demostró ser satisfactorio; y

las figuras 4 y 5 ilustran la estabilidad de productos gaseosos preparados según la invención.

Descripción de realizaciones preferidas

30 Aunque la siguiente discusión se centra en un recipiente que tiene una superficie interna metálica, la descripción no se limita al mismo, y podría aplicarse a un sistema de conducción o tubería, un colector, un cilindro de gas que tiene una válvula de cilindro, una unidad de toneladas, y similares.

35 Se sabe que los compuestos que contienen silicio de la fórmula general (II) reaccionan con compuestos que contienen oxígeno, tales como H₂O, N₂O, CO₂ y similares, para producir SiO₂, especialmente cuando los compuestos que contienen silicio están en estado gaseoso o de vapor. Se aprovecha este hecho en la práctica de los diversos aspectos de la invención. El producto de reacción de un compuesto que contiene silicio y un compuesto que contiene oxígeno tal como agua forma un material vítreo cristalino o amorfo sobre las superficies sobre las que se deposita. El material vítreo cristalino o amorfo puede incluir siliciuro de aluminio, si el recipiente o superficie que está tratándose comprende aluminio. Aunque se hace referencia anteriormente en el presente documento al material depositado como "recubrimiento", se entenderá fácilmente el hecho de que el material puede depositarse de manera no uniforme, o nada en absoluto en determinadas zonas de la superficie que está tratándose. Este recubrimiento sirve entonces para la función de desactivar una superficie para la adsorción de moléculas del gas que estará contenido en última instancia en el recipiente o sistema de conducción a baja concentración. En otras palabras, el recubrimiento sirve para disminuir el número de sitios reactivos en la superficie metálica que está tratándose. Para mayor simplicidad, se hará referencia a los compuestos que contienen silicio con la fórmula (II) como organosilanos, aunque su nombre formal según la convención de la IUPAC pueda diferir.

50 La reacción de un organosilano con la fórmula general (II) con materiales que contienen oxígeno tales como agua avanza sin un catalizador a temperatura ambiente (25°C); sin embargo, se prefiere llevar a cabo la reacción a temperaturas moderadamente elevadas, tales como una temperatura que oscila entre 25°C y 100°C, con el fin de producir los recubrimientos en un tiempo razonable. La presión de la reacción de un organosilano con vapor de agua generalmente también avanzará a presión atmosférica, sin embargo, la presión en el recipiente, o cerca de la superficie que está tratándose, puede ser o bien a vacío o bien superior a la presión atmosférica. Esto dependerá por supuesto de las velocidades de reacción del organosilano con el compuesto que contiene oxígeno, la velocidad de deposición del recubrimiento, y el espesor del recubrimiento deseado. Por supuesto, está dentro de la invención preparar recubrimientos en capas de dos o más productos de reacción de organosilano/compuesto que contiene oxígeno. También se considera dentro de la invención emplear dos o más organosilanos simultáneamente para preparar un recubrimiento "mezclado". En efecto, es posible que el organosilano pueda emplearse junto con un compuesto distinto de organosilano para formar recubrimientos o bien en capas o bien mezclados.

60 Los silanos y organosilanos son materiales tóxicos, y, dependiendo del organosilano, pirofóricos. Se justifica un especial cuidado al manejar estos materiales, preferiblemente campanas extractoras bien ventiladas. Está disponible comercialmente silano (SiH₄) de calidad electrónica en cilindros de Air Liquide America Corporation, Houston, Texas. Está disponible comercialmente trimetilsilano de Dow Corning Corporation.

Los compuestos que contienen silicio preferidos incluyen silano y organosilanos que contienen metilo; particularmente aquéllos en los que el organosilano que contiene metilo se selecciona del grupo que consiste en metilsilano, dimetilsilano, trimetilsilano y tetrametilsilano. Los compuestos de organosilano preferidos incluyen los compuestos de metilsilano que tienen la estructura $\text{SiH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$, en la que $n =$ de 1 a 3, es decir metilsilano, dimetilsilano o trimetilsilano o la estructura $\text{Si}_2\text{H}_m(\text{CH}_3)_{6-m}$, en la que $m =$ de 1 a 5. El compuesto de organosilano más preferido es metilsilano, CH_3SiH_3 . Los compuestos de organosilano se hidrolizan mediante reacción con agua, oxígeno o gases que contienen agua tales como aire húmedo y/o otros gases que contienen oxígeno tales como aire húmedo y/u otros gases que contienen oxígeno, de manera que el contenido en carbono de la película depositada es de desde el 1 hasta el 50% en peso atómico, preferiblemente de aproximadamente el 20%.

Es concebible el empleo de adyuvantes durante la reacción de un organosilano con agua. En la práctica de la invención, "adyuvante" incluye adyuvantes físicos y químicos, y combinaciones de los mismos. Los adyuvantes físicos adecuados incluyen descarga electrostática, descarga de plasma, excitación por láser, y similares, a temperaturas y presiones adecuadas para cada uno de estos procedimientos. Por ejemplo, los plasmas se emplean mejor preferiblemente a vacío moderado. Un adyuvante químico podría incluir un gas oxidante tal como oxígeno, ozono, dióxido de cloro, combinaciones de los mismos y similares. Cuando se emplea una combinación de adyuvantes físicos y químicos, por ejemplo descarga de ozono y plasma, el producto de reacción puede describirse como similar a las películas producidas mediante el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. nº 6.054.379, que se incorpora al presente documento como referencia por su enseñanza de la producción de tales películas.

El recipiente o la superficie que va a tratarse puede seleccionarse del grupo que consiste en hierro, acero inoxidable (por ejemplo 301, 316, 401), aluminio, aleación de aluminio, aleaciones de acero y similares. La superficie interna del recipiente, o la superficie que va a tratarse, puede someterse a abrasión antes de la reacción del organosilano con vapor de agua con el fin de mejorar la adhesión del producto de reacción al metal. Los residuos pueden eliminarse mediante una variedad de medios mecánicos tales como depuración, amolado y granallado. La depuración puede realizarse con abrasivos no tejidos. Se conoce bien el uso de productos abrasivos esponjados, fibrosos, no tejidos para el decapado de superficies tales como las superficies sucias de ollas y sartenes. Estos productos son normalmente esteras esponjadas, no tejidas, abiertas formadas por fibras cortadas que se unen entre sí en puntos donde se cortan y entran en contacto unas con otras. Las fibras cortadas de productos abrasivos de baja densidad de este tipo pueden unirse entre sí, y normalmente lo están, en puntos de contacto con un ligante que puede contener o no partículas abrasivas. Las fibras cortadas normalmente están plegadas, y tienen una longitud de aproximadamente 3,8 cm, un diámetro que oscila entre aproximadamente 25 y aproximadamente 250 micrómetros, y se forman en bandas abiertas esponjadas mediante equipo tal como equipo "Rando-Webber" y "Rando-Feeder" (comercializados por the Curlator Corporation, de Rochester, N.Y. y descrito en las patentes de EE.UU. nº 2.451.915; nº 2.700.188; nº 2.703.441 y nº 2.744.294). Una realización comercial muy exitosa de un producto abrasivo de este tipo es la que se vende con la designación comercial "Scotch-Brite" por Minnesota Mining and Manufacturing Company de St. Paul, Minn. ("3M"). Pueden prepararse productos abrasivos de baja densidad de este tipo mediante el método dado a conocer por Hoover *et al.* en la patente de EE.UU. nº 2.958.593, incorporada al presente documento como referencia.

Los productos abrasivos de baja densidad esponjados también pueden formarse de bandas o esteras de filamentos continuos. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 4.227.350, Fitzer, incorporada al presente documento como referencia, da a conocer un producto abrasivo de baja densidad que comprende una banda esponjada de sección transversal uniforme, generalmente de superficie plana, abierta, porosa de filamentos interconectados, ondulados, continuos, unidos de manera autógena. La banda de Fitzer se forma extruyendo de manera descendente una pluralidad de filamentos orgánicos termoplásticos (por ejemplo, poliamida, poliéster) desde una tobera para hilar en un baño de enfriamiento brusco. A medida que los filamentos entran en el baño de enfriamiento brusco, se empiezan a enrollar y ondular, estableciendo de ese modo un grado de resistencia al flujo de los filamentos fundidos, lo que provoca que los filamentos fundidos oscilen justo por encima de la superficie del baño. La separación de las aberturas de extrusión desde las que se forman los filamentos es tal que, a medida que los filamentos fundidos se enrollan y ondulan en la superficie del baño, filamentos adyacentes se tocan entre sí. Los filamentos que se enrollan y que se ondulan son lo suficientemente pegajosos mientras esto ocurre, y, donde los filamentos se tocan, la mayoría se adhieren unos a otros provocando que una unión autógena que produce una banda de filamentos manejable, porosa, abierta y esponjosa. La banda, así formada, se impregna entonces con una resina ligante fuerte que une de manera adherente los filamentos de la banda entre sí y también une una multitud de gránulos abrasivos, dispersos uniformemente en toda la banda, a la superficie de los filamentos. Pueden prepararse materiales fibrosos de pulido y/o abrasión a partir de filamentos sintéticos continuos o sustancialmente continuos mediante el método dado a conocer por Zimmer *et al.*, en la patente de EE.UU. nº 3.260.582, que se incorpora al presente documento como referencia. En este método, los filamentos continuos plegados o rizados se enderezan bajo tensión en una relación sustancialmente paralela unos con otros, se recubren uniformemente mientras están bajo tensión con un adhesivo que puede contener o no partículas abrasivas, se interbloquean unos con otros liberando tal tensión y luego se fijan en un estado tridimensional permanentemente entrelazado y esponjado, abierto mediante curado o solidificación del adhesivo. Se han fabricado artículos de decapado no tejidos, porosos, abiertos, esponjados y de baja densidad de manera más fácil y económica a partir de filamentos continuos mediante el método dado a conocer por Heyer *et al.*, en las patentes de EE.UU. nº 4.991.362 y nº 5.025.596, que se incorporan al presente documento como referencia. Las almohadillas de decapado descritas en estas patentes comprenden una multiplicidad de

filamentos orgánicos termoplásticos, continuos, ondulados o plegados que están unidos entre sí (por ejemplo, mediante fusión o un adhesivo) en extremos opuestos. La almohadilla se fabrica disponiendo una multiplicidad de filamentos orgánicos termoplásticos, ondulados o plegados, continuos, en una disposición abierta esponjada, con un punto de cada filamento en la disposición correspondiente a un primer sitio de unión de filamentos y un segundo punto de cada filamento, alejado del primer punto, que corresponde a un segundo sitio de unión de filamentos. Se forma una almohadilla en la disposición de filamentos uniendo sustancialmente todos los filamentos orgánicos termoplásticos entre sí al primer y segundo sitios de unión. Cuando se desea una almohadilla que tiene mayor abrasividad, pueden unirse partículas abrasivas de manera adherente a los filamentos de la almohadilla, preferiblemente antes de que la almohadilla individual se corte de la disposición de filamentos. Estas almohadillas también han disfrutado de éxito comercial y son económicas de fabricar. La patente de EE.UU. nº 5.363.604, incorporada como referencia, describe artículos de decapado no tejidos que comprende una banda no tejida, porosa, abierta, esponjada, de baja densidad, comprendiendo la banda una multiplicidad de filamentos orgánicos termoplásticos preformados, continuos, plegados u ondulados, al menos parcialmente recubierta con un ligante termoestable orgánico que se une a los filamentos al menos en una parte de puntos en la que entra en contacto. Los filamentos orgánicos termoplásticos continuos, preferiblemente en forma de cinta de filamentos continuos, se enmarañan entre sí en una multiplicidad de puntos a lo largo de su longitud para proporcionar una resistencia a la tracción en la dirección transversal de la banda de al menos aproximadamente 0,02 kg/cm, más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,03 kg/cm, antes del recubrimiento de la banda con una disolución de precursor de ligante termoendurecible. Los filamentos continuos se "enmarañan", preferiblemente mediante punzonado de una pluralidad de direcciones perpendiculares a la dirección de la máquina. Otras referencias de antecedentes incluyen las patentes de EE.UU. nº 3.688.453, nº 4.622.253, nº 4.669.163, nº 4.902.561, nº 4.927.432, nº 4.931.358 y nº 4.935.295; la solicitud internacional de patente nº WO 92/01536, publicada el 6 de febrero de 1992; la solicitud de patente europea número 0492868 A1, publicada el 1 de julio de 1992, cuyas descripciones se incorporan al presente documento como referencia.

Otros medios para eliminar residuos de superficies metálicas incluyen amolado, tal como usando los denominados abrasivos ligados. Los abrasivos ligados consisten normalmente en una masa conformada de granos abrasivos mantenidos juntos por un ligante. La masa conformada puede estar en cualquier número de formas convencionales tales como ruedas, puntas, discos y cilindros, pero está preferiblemente en forma de una muela abrasiva. Un producto abrasivo ligado preferido útil en la presente invención comprende entre aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso de granos abrasivos dispersos y adheridos con un ligante. Los productos abrasivos ligados se fabrican preferiblemente con un procedimiento de moldeo, y se preparan con grados variables de porosidad para controlar la ruptura. Los abrasivos ligados que pueden usarse para este fin son tal como los descritos en las patentes de EE.UU. nº 5.250.085, nº 5.269.821 y nº 5.273.558, todas incorporadas al presente documento como referencia. Los productos abrasivos que comprenden una matriz polimérica orgánica sólida o espumada que tiene gránulos abrasivos dispersos en su totalidad y ligados en la misma se conocen bien y se usan ampliamente. Normalmente, la matriz polimérica se compone o bien de una resina termoestable dura, tal como un fenol-formaldehído catalizado, o bien un elastómero elástico, tal como un poliuretano o un caucho vulcanizado.

Los abrasivos ligados se diferencian de los abrasivos recubiertos en su construcción y modo de funcionamiento. Los abrasivos ligados (por ejemplo, las muelas abrasivas) son estructuras tridimensionales de ligante y granos abrasivos que se basan en la ruptura continua y eliminación de los granos abrasivos en la superficie cortante para presentar continuamente puntos cortantes afilados al material que se está amolando. Los abrasivos recubiertos, por otra parte, normalmente tienen sólo una única capa de granos abrasivos. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 5.011.512, incorporada al presente documento como referencia.

Cuando se usan matrices de ligante elastomérico en abrasivos ligados, generalmente producen un artículo abrasivo que tiene cierto grado de flexibilidad y elasticidad. Estos artículos abrasivos normalmente proporcionan una acción abrasiva más suave y un acabado de superficie más fino que los proporcionados por un artículo abrasivo ligado compuesto por resina termoestable dura. Como resultado de esto, los artículos abrasivos ligados elastoméricos han encontrado una amplia gama de aplicaciones industriales, tales como desbarbado, acabado y lijado en las industrias dedicadas al trabajo en metal y madera. Sin embargo, a menudo estos artículos abrasivos ligados elastoméricos muestran una pérdida prematura de partículas abrasivas y, en algunos casos, un manchado no deseado o la transferencia de partes del ligante elastomérico a la superficie de la pieza de trabajo.

Los artículos abrasivos ligados flexibles convencionales normalmente emplean un poliuretano elastomérico como la matriz de ligante. La matriz de ligante de poliuretano puede ser una espuma, tal como se dio a conocer en las patentes de EE.UU. nº 4.613.345, nº 4.459.779, nº 2.972.527, nº 3.850.589; la memoria descriptiva de la patente británica nº 1.245.373 (publicada el 8 de septiembre de 1971); o el ligante de poliuretano puede ser un sólido, tal como se dio a conocer en las patentes de EE.UU. nº 3.982.359, nº 4.049.396, nº 4.221.572 y nº 4.933.373, todas incorporadas al presente documento como referencia.

Para recipientes muy grandes, tales como unidades de toneladas, balas y esferas, puede usarse granallado con éxito para eliminar los residuos, incrustaciones y otros depósitos sobre superficies internas de estos recipientes. Las patentes de EE.UU. nº 3.638.464 y nº 3.834.200 (incorporadas al presente documento como referencia) dan a conocer una construcción de aleta de granallado de alta intensidad que incluye una correa alargada de un material

resistente al desgarrar, flexible, y al menos una base de soporte de partícula de granallado metálica ajustada a la correa alargada. Una pluralidad de partículas de granallado, resistentes a la fractura por impacto, refractarias duras se unen de manera metalúrgica a una cara expuesta del base de soporte. En uso, se montan una o más de las aletas en un cubo, y el cubo se hace rotar mientras que las aletas se fuerzan contra la pieza de trabajo que es granalla. Las partículas de granallado en cada base de soporte golpean a su vez a la pieza de trabajo, provocando de este modo que las partículas de granallado realicen su función de granallado normal, pero impidiendo la dispersión incontrolable normal que se produce en un chorreado por granalla convencional. Se describen mejoras de estos artículos en las patentes de EE.UU. nº 5.179.852 y nº 5.203.189, incorporadas al presente documento como referencia cuando sea necesario entender su uso en la eliminación de residuos.

Una vez que se limpia la superficie metálica interna del recipiente, o la superficie metálica que va a tratarse, y se completa la reacción del organosilano con los compuestos que contienen oxígeno, o bien con o bien sin adyuvantes, para formar un recubrimiento, los procedimientos de la invención comprenden evacuar el recipiente durante un tiempo y al vacío suficientes para eliminar sustancialmente todo el organosilano que no ha reaccionado con los compuestos que contienen oxígeno. Esta primera etapa de evacuación incluye preferiblemente la evacuación hasta un vacío de aproximadamente 1 torr, más preferiblemente de hasta 0,01 torr. La temperatura durante este procedimiento de evacuación no es crítica, pero temperaturas superiores pueden tender a aumentar la tasa de eliminación del organosilano. Esto se equilibrará con cuestiones de seguridad, porque temperaturas superiores pueden ser más peligrosas. Por tanto, se prefiere la temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), o ligeramente inferior o ligeramente superior que la temperatura ambiente.

Después de esta primera etapa de evacuación, la siguiente etapa es exponer el recubrimiento a una composición gaseosa, teniendo la composición gaseosa una concentración de gas reactivo que es superior a la concentración de gas reactivo pretendida de un producto fabricado. Se hace que el gas reactivo entre en contacto con el recubrimiento y desactive la superficie incluso adicionalmente. El gas reactivo tiene preferiblemente una concentración de al menos 10 veces la concentración del gas reactivo que se almacenará en última instancia en el recipiente o se expondrá a la superficie, y más preferiblemente tiene una concentración 500 veces superior a la concentración final, incluso más preferiblemente 50.000 veces la concentración del gas reactivo que se almacenará en el recipiente o se expondrá a la superficie.

El grado de adsorción del gas reactivo sobre el recubrimiento depende manera complicada de la composición y las propiedades físicas del recubrimiento, la temperatura y presión empleadas durante esta etapa, así como de las propiedades químicas y físicas del gas reactivo particular que está adsorbiéndose sobre el mismo. Estos parámetros vienen dictados a su vez por la concentración final del gas reactivo que va a almacenarse en el recipiente. Una discusión de adsorción de especies gaseosas sobre superficies que es útil a este respecto se incluye en Daniels, F. *et al.*, "Experimental Physical Chemistry", séptima edición, McGraw-Hill, páginas 369-374 (1970). Aunque los inventores no están seguros, se cree que la atracción del gas reactivo por el recubrimiento es de naturaleza física, implicando una interacción de dipolos o dipolos inducidos, pero puede ser de naturaleza química implicando enlaces químicos, como cuando se adsorbe oxígeno sobre carbón. Una combinación de fuerzas físicas y químicas puede estar funcionando también. Por tanto, el área superficial del recubrimiento producido mediante la práctica de la presente invención puede determinarse mediante el método B.E.T., y es preferiblemente de al menos aproximadamente 1 m²/gramo, más preferiblemente al menos 10 m²/gramo. Si el recubrimiento es algo poroso, puede determinarse el volumen de poro mediante métodos de isoterma de adsorción de nitrógeno, y es preferiblemente de al menos 0,1 ml/gramo. El método B.E.T. se describe en detalle en Brunauer, S. Emmet, P. H. y Teller, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309-16 (1938). El método de isoterma de adsorción de nitrógeno se describe en detalle en Barrett, E. P., Joyner, L. G. y Helenda, P. P., J. Am. Chem. Soc., 73, 373-80 (1951), incorporado como referencia al presente documento. En general, si la concentración del gas reactivo que va a almacenarse en el recipiente es de 100 ppb, entonces para el mismo gas reactivo, la misma temperatura y presión, y el mismo recubrimiento, la concentración del gas reactivo usada en esta etapa será superior que si la concentración final del gas reactivo fuera de sólo 50 ppb, suponiendo que la adsorción es la ruta predominante. Un aumento de temperatura tenderá a requerir un aumento en la concentración de gas reactivo, un aumento de presión, o ambos, para lograr el mismo grado de adsorción. En contraposición, una disminución de temperatura tenderá a requerir una concentración de gas reactivo disminuida, una disminución de presión, o ambas para lograr el mismo grado de adsorción.

Después de que se haya desactivado adicionalmente la superficie mediante la exposición al gas reactivo a alta concentración, se lleva a cabo una segunda etapa de evacuación para eliminar el gas reactivo en exceso. En esta etapa, la evacuación del recipiente se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para eliminar sustancialmente todo el gas reactivo no adsorbido, dejando el gas reactivo adsorbido sobre el recubrimiento. El recipiente se llena entonces con una composición gaseosa que comprende la baja concentración pretendida del gas reactivo.

Haciendo referencia ahora a la figura 1, se ilustra esquemáticamente un diagrama lógico para llevar a cabo los procedimientos de la invención. Se selecciona un recipiente que tiene una superficie metálica interna en 12. Se expone la superficie metálica a un material de pasivación que contiene silicio, 14, durante un tiempo y a una temperatura y presión suficientes para que reaccione la mayor parte del material que contiene silicio con compuestos que contienen oxígeno presentes en la superficie metálica. Se evacua entonces el recipiente durante un

tiempo suficiente para eliminar la masa de material que contiene silicio sin reaccionar, en 16. A continuación, se expone la superficie metálica a una alta concentración de gas reactivo o líquido del producto final deseado que va a estar contenido en el recipiente, en 18. Se evacua de nuevo el recipiente en 20 durante un tiempo suficiente para eliminar sustancialmente todo el gas reactivo no adsorbido, luego se llena el recipiente con la composición que tiene el material deseado a la concentración deseada, en 22. En este punto, se permite que se equilibre el recipiente y se somete a prueba la concentración del gas en el recipiente en diversos momentos para determinar la concentración del gas reactivo en el recipiente. Si la vida útil de almacenamiento es aceptable en 24, se prepara el producto según el procedimiento seguido, en 26. Si la concentración del gas aumenta o disminuye más allá de las tolerancias aceptadas, entonces se repiten los procedimientos de las etapas 20, 22 y 24. Opcionalmente, pueden repetirse las etapas 14 y 16, tal como se indica en 26.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se midieron las concentraciones de sulfuro de hidrógeno usando un detector de quimioluminiscencia.

Ejemplo comparativo 1. La cocción a vacío se ha empleado desde hace mucho tiempo para reducir la humedad en cilindros para impedir y/o disminuir la corrosión debida a ácido como reacciones con humedad y la pared del cilindro (y válvula de cilindro). Sin embargo, tal como se ilustra en la figura 2, cocer a vacío un cilindro de aluminio a 65°C a un vacío de 1 micrómetro de Hg durante 3 días no fue suficiente para proporcionar la estabilidad de una mezcla de nitrógeno y el resto H₂S de 150 ppb para un cilindro que se expuso previamente a humedad.

Ejemplo comparativo 2. También se ha usado la pasivación del cilindro y la válvula después de la cocción a vacío con una alta concentración de la mezcla gaseosa que va a prepararse para ampliar la vida útil de almacenamiento de mezclas de alta pureza. Sin embargo, esto no ha demostrado ser satisfactorio. Después de una cocción a vacío inicial como en el ejemplo comparativo 1, se llenó posteriormente el cilindro con 5000 ppm de nitrógeno y el resto H₂S y se calentó a 80°C durante 3 días. Después de 3 días, se vació el contenido y se aplicó un vacío en el cilindro para eliminar todo el H₂S residual. El cilindro se llenó posteriormente con 150 ppb de nitrógeno y el resto H₂S. Tal como se ilustra en la figura 3, aunque se mejoró la estabilidad de la mezcla, todavía se observó una rápida descomposición.

Ejemplo 1. Se sabe que el silano, un material que contiene silicio que tiene la fórmula SiH₄, reacciona con humedad y otros compuestos que contienen oxígeno e hidrógeno. También se ha notificado que SiO₂ puede unirse a aluminio, y se tienen datos que indican la formación de enlaces Si-Al débiles cuando se trata un cilindro de aleación de aluminio conocido con la designación comercial "Calgaz 3003". En este ejemplo, se introdujo una mezcla de nitrógeno y el resto silano al 1 por ciento en un cilindro de aluminio (nota: este no era un cilindro conocido con la designación comercial "Calgaz 3003") y se dejó en el cilindro toda la noche. Posteriormente se aplicó al resto un vacío y se llenó el cilindro con una mezcla de 250 ppb de nitrógeno y el resto H₂S. Tal como se ilustra en la figura 4, la señal de descomposición para la curva etiquetada como "sin pasiv. de H₂S" fue más lenta que la observada previamente, indicando que la reacción de humedad con H₂S no fue la única responsable de la pérdida de estabilidad del H₂S. Se evacuó posteriormente el cilindro y se pasivó con una mezcla de 5000 ppm de H₂S a 62°C. Se evacuó el cilindro y se llenó con 150 ppb de H₂S. Se observó que la señal aumentaba con el tiempo, indicando que sustancialmente toda la mezcla de pasivación no se había eliminado antes del llenado.

Ejemplo 2. Aplicando el mismo tratamiento de silano seguido por la pasivación con H₂S como en el ejemplo 1, pero usando un periodo de tiempo de vacío más largo para eliminar el silano residual, fue posible lograr una mezcla de H₂S estable, tal como se ilustra en la figura 5 mediante la curva etiquetada como "pasivación de H₂S."

Aunque la descripción del presente documento está destinada a ser representativa de la invención, no está destinada a limitar el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un producto fabricado que comprende un gas que tiene una vida útil de almacenamiento extendida, comprendiendo el producto:
- a) un recipiente que tiene un espacio interno y una superficie metálica interna limpia y pasivada;
- 10 b) una composición que comprende un gas reactivo contenido dentro del espacio interno y en contacto con la superficie metálica interna limpia pasivada, teniendo el gas reactivo una concentración que se mantiene sustancialmente; y
- c) comprendiendo la superficie metálica interna limpia y pasivada:
- 15 1) el producto de reacción de un material que contiene silicio y un material que contiene oxígeno, y
- 2) una cantidad del gas reactivo, resultando la cantidad de una exposición previa de dicho producto de reacción a una alta concentración del gas reactivo antes de la evacuación del gas reactivo de alta concentración del espacio interno y antes de llenar el espacio interno con la composición, siendo la alta concentración superior a la concentración del gas reactivo que se mantiene sustancialmente.
- 20 2. El producto según la reivindicación 1, en el que dicho gas reactivo se selecciona del grupo que consiste en óxido nitroso, óxido nítrico, cloruro de hidrógeno, cloro, tricloruro de boro, y gases ácidos que no reaccionarán con un material que contiene silicio.
- 25 3. El producto según la reivindicación 2, en el que dicho gas ácido se selecciona del grupo que consiste en disulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo, y compuestos con la fórmula (I):
- $$Y-S-X \quad (I)$$
- 30 en la que:
- S es azufre, y
- 35 X e Y son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, oxígeno, hidroxilo, amino y aminosilano.
4. El producto según la reivindicación 1, en el que dicha superficie interna pasivada es un metal pasivado.
- 40 5. El producto según la reivindicación 4, en el que dicho metal se selecciona del grupo que consiste en aluminio, aleaciones de aluminio, acero, hierro y combinaciones de los mismos.
6. El producto según la reivindicación 1, en el que dicho material que contiene silicio se selecciona del grupo que consiste en compuestos con la fórmula general:
- $$SiR^1R^2R^3R^4 \quad (II)$$
- 45 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, amina, alquilo halogenado y arilo halogenado.
- 50 7. El producto según la reivindicación 6, en el que dicho compuesto es un silano que contiene metilo.
8. El producto según la reivindicación 7, en el que dicho silano que contiene metilo se selecciona del grupo que consiste en metilsilano, dimetilsilano, trimetilsilano y tetrametilsilano.
- 55 9. El producto según la reivindicación 1, en el que la composición tiene una concentración de gas reactivo de aproximadamente 1000 ppb y que no varía en más del +/-10 por ciento.
10. El producto según la reivindicación 1, en el que la composición tiene una concentración de gas reactivo de aproximadamente 500 ppb y no varía en más del +/-15 por ciento.
- 60 11. El producto según la reivindicación 1, en el que la composición tiene una concentración de gas reactivo de aproximadamente 100 ppb y no varía en más del +/-20 por ciento.
12. El producto según la reivindicación 1, en el que la composición comprende un único gas reactivo mezclado con

un gas seleccionado del grupo que consiste en un gas inerte, un gas hidrocarbonado, y mezclas de los mismos.

13. Un mtodo de preparaci3n del producto fabricado de la reivindicaci3n 1 a partir de un recipiente limpio, comprendiendo el m3todo las etapas de:

- 5
10
- i) exponer una superficie met3lica interna de un recipiente a una primera composici3n de fluido que comprende un compuesto que contiene silicio durante un tiempo suficiente para permitir que al menos parte del compuesto que contiene silicio reaccione con un compuesto que contiene ox3geno presente para formar una superficie tratada con silicio en al menos parte de la superficie met3lica interna, seleccion3ndose el compuesto que contiene silicio del grupo que consiste en compuestos con la f3rmula general:



15 en la que, R¹, R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidr3geno, hal3geno, alquilo, arilo, amina, alquilo halogenado y arilo halogenado;

- 20
25
- ii) evacuar el recipiente durante un tiempo suficiente para eliminar sustancialmente todo el compuesto que contiene silicio que no reaccion3 con el compuesto que contiene ox3geno para formar la superficie tratada con silicio;
- iii) exponer la superficie tratada con silicio a una segunda composici3n de fluido, comprendiendo la segunda composici3n de fluido un gas reactivo que tiene una concentraci3n que es superior a la concentraci3n de gas reactivo pretendida del producto fabricado;
- iv) evacuar el recipiente durante un tiempo suficiente para eliminar sustancialmente toda la segunda composici3n de fluido, formando por tanto dicha superficie met3lica interna pasivada en el recipiente; y
- v) llenar el recipiente con una tercera composici3n de fluido que tiene la concentraci3n de gas reactivo pretendida del producto fabricado.

30 14. El m3todo seg3n la reivindicaci3n 13, en el que el compuesto que contiene silicio se selecciona del grupo que consiste en silano y silano que contiene metilo.

15. El m3todo seg3n la reivindicaci3n 14, en el que dicho silano que contiene metilo se selecciona del grupo que consiste en metilsilano, dimetilsilano, trimetilsilano y tetrametilsilano.

35 16. El m3todo seg3n la reivindicaci3n 13, en el que la segunda composici3n de fluido tiene una concentraci3n de gas reactivo al menos 10 veces la concentraci3n de gas reactivo pretendida.

17. El m3todo seg3n la reivindicaci3n 13, en el que se repiten las etapas i) y ii) antes de la etapa iii).

40 18. El m3todo seg3n la reivindicaci3n 13, en el que la composici3n del gas que contiene silicio usada en la etapa iii) oscila entre aproximadamente 100 ppm y el 100 por ciento.

19. El m3todo seg3n la reivindicaci3n 13, en el que durante la etapa i) la primera composici3n de fluido se calienta hasta una temperatura no superior a 74°C.

45 20. El m3todo seg3n la reivindicaci3n 13, en el que durante la etapa iii) la segunda composici3n de fluido se calienta hasta una temperatura no superior a 74°C.

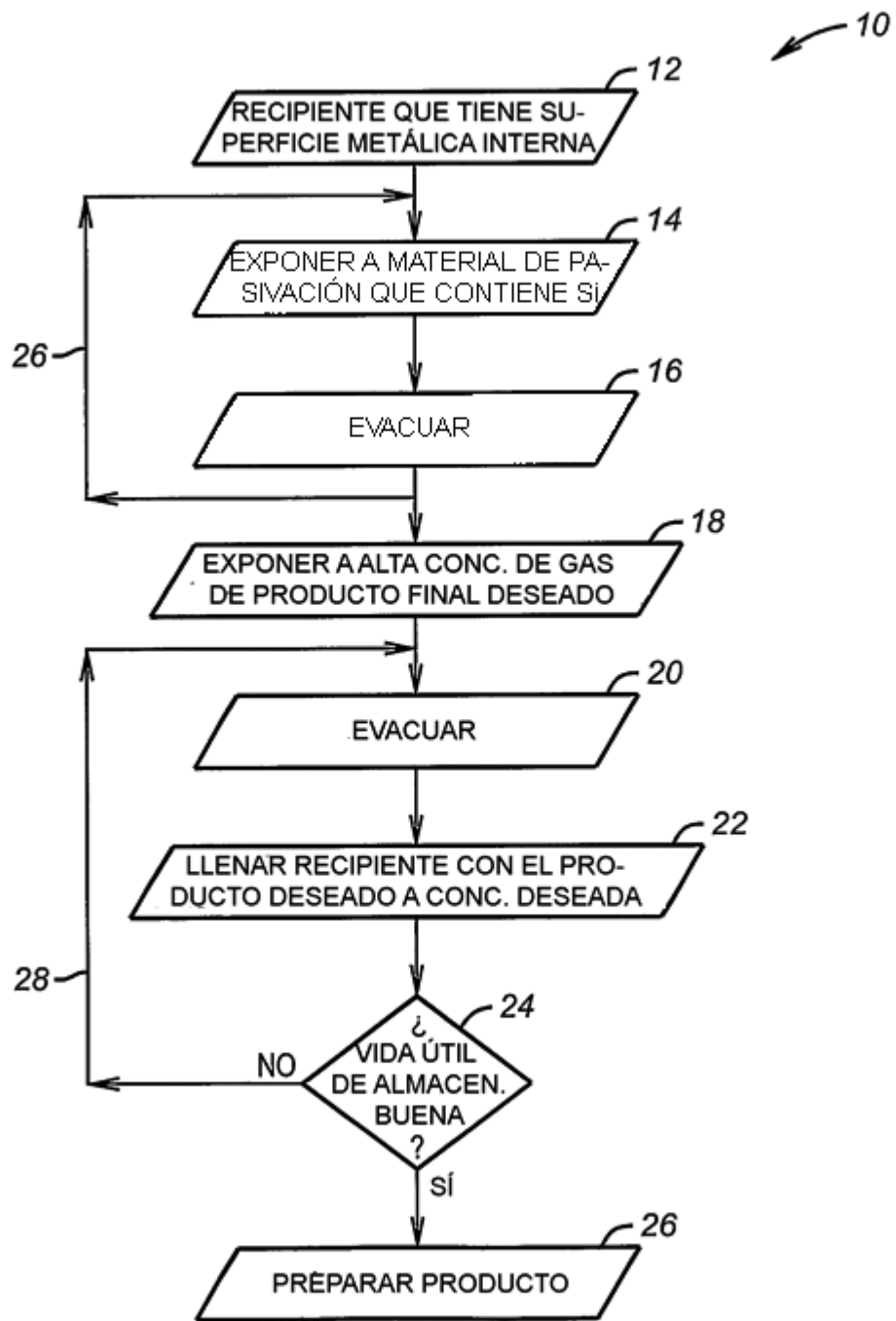


FIG. 1

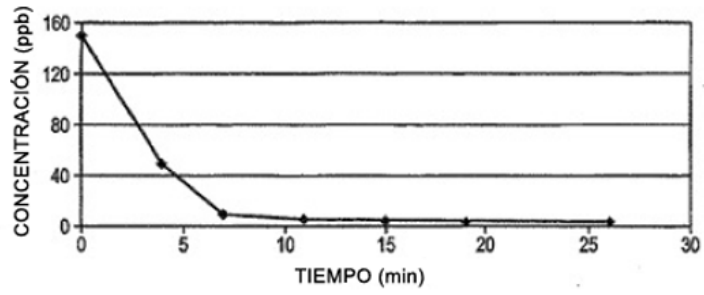


FIG. 2

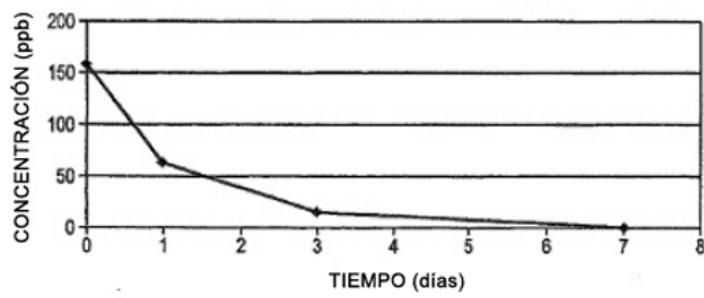


FIG. 3

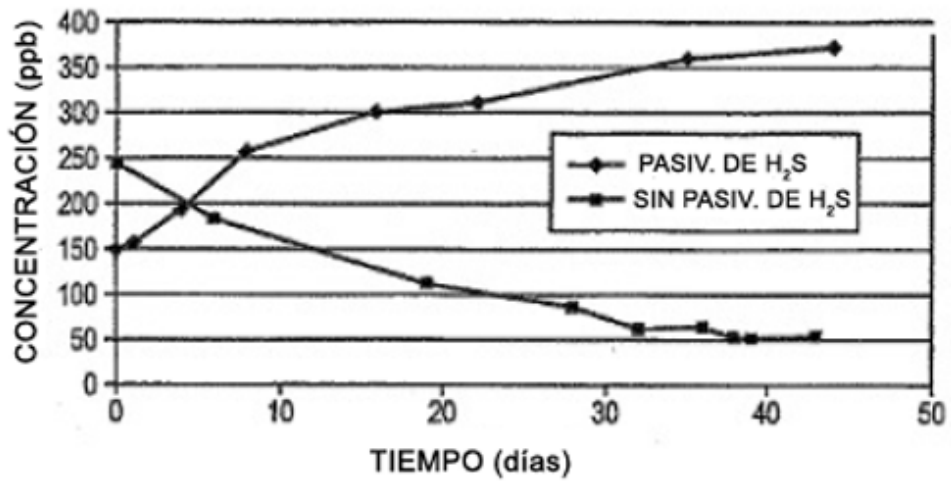


FIG. 4

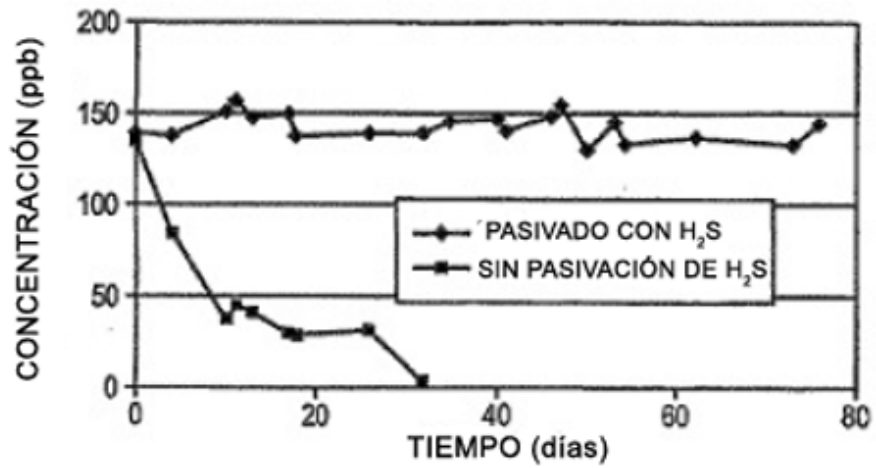


FIG. 5