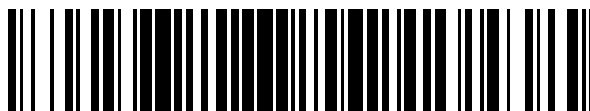


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 203**

51 Int. Cl.:
C23G 1/12 (2006.01)
C23G 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04704843 .4**
96 Fecha de presentación: **23.01.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1590503**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2005**

54 Título: **Composición limpiadora para objetos metálicos moldeados**

30 Prioridad:
23.01.2003 US 350965

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & CO. KGAA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**HATCH, Andrew, M.;
ROCHFORT, Gary, L. y
BANASZAK, Richard, D.**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 377 203 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

Composición limpiadora para objetos metálicos moldeados

5 Referencia cruzada con solicitudes afines

Esta solicitud es una divisoria de la solicitud US que lleva el número de serie 10/350,965, depositada el 23 de enero de 2003; cuya descripción se incorpora a la presente en su totalidad como referencia.

10 Antecedentes de la invención

1. Ámbito de la invención

15 En un aspecto, la presente invención se refiere a composiciones ácidas acuosas para limpiar superficies metálicas y, en particular, a soluciones ácidas acuosas para limpiar aluminio y aleaciones de aluminio.

2. Técnica anterior

20 Los recipientes fabricados con aluminio y sus aleaciones se producen en una operación de estirado y moldeo, denominada estampado y planchado, que se traduce en la deposición de lubricantes y aceites de moldeo en la superficie. Además, los finos residuales de aluminio, es decir, las partículas pequeñas de aluminio, se depositan sobre las superficies interior y exterior del recipiente durante la operación de moldeo. Normalmente, la superficie exterior del recipiente tendrá cantidades menores de finos de aluminio, ya que durante el paso de estampado y planchado se elimina cierta cantidad de finos de la superficie exterior.

25 Antes de efectuar cualquier paso de procesado, por ejemplo el recubrimiento de transformación o la deposición de barniz sanitario, las superficies de los recipientes de aluminio tienen que estar limpias y libres de roturas de agua, de modo que no haya contaminantes que impidan el procesado posterior y que hagan que los recipientes sean inaceptables para el uso. Las "roturas de agua" se entienden en la técnica como indicativas de superficie contaminada.

30 Ya se han empleado productos de limpieza ácidos para limpiar las superficies de aluminio y quitar los finos de aluminio depositados en las paredes interiores de los recipientes de aluminio. La limpieza con ácidos se realiza normalmente a una temperatura comprendida entre 130°F y 160°F con el fin de eliminar o disolver los finos de aluminio y quitar los lubricantes y aceites de moldeo (de encofrado), de modo que la superficie quede libre de roturas de agua. El grado de limpieza de la superficie de aluminio se mide por la capacidad de las superficies interior y exterior del recipiente de aluminio moldeado para soportar una película continua de agua, que no debe presentar roturas o interrupciones (discontinuidades) en la película, es decir que la película debe estar libre de roturas de agua.

35 El ácido crómico o sus sales se han utilizado para las tecnologías de limpieza de botes (latas) para minimizar la corrosión del equipo de procesado inhibiendo el ataque corrosivo de la composición ácida de limpieza contra el equipo de procesado. Un inconveniente importante que presentan los productos de limpieza de este tipo consiste en la toxicidad inherente de los compuestos de cromo hexavalente y trivalente que contienen y el consiguiente problema de deposición de los residuos generados por la presencia del cromo en el efluente (líquido vertido) del producto de limpieza.

40 Varias composiciones de limpieza de metales de la técnica anterior contienen nonilfenoles y etoxilatos de colofonia. Ambos productos químicos han sido investigados recientemente por los gobiernos y se utilización se ha regulado en diversos países. Se sospecha que los nonilfenoles son disruptores endocrinos y se cree que los etoxilatos de colofonia son difícilmente biodegradables. Además, los productos de limpieza de alta eficacia que incluyen a los etoxilatos de colofonia tienden a ser algo caros.

45 Se conocen otros productos de limpieza ácidos, que prescinden de los cromatos, nonilfenoles y colofonias, pero son deficientes en poder detergente, estabilidad del producto de limpieza concentrado y/o generan una espumación excesiva.

50 En GB 2121073 se describe una composición de limpieza apropiada para la superficie del aluminio, que consta de ácido sulfúrico, un derivado de ácido abiético y un tensioactivo de alcohol etoxilado que tiene la fórmula $R(ROR')_nOH$, en la que R es un grupo alquilo de 8-22 átomos de carbono y R' es un resto divalente elegido entre etilo, propilo o combinaciones de los mismos, mientras que n es un número entero de 7 a 22.

55 En US 5,584,943 se describe también un producto de limpieza ácido acuoso para superficie de aluminio, que consta de ácido sulfúrico, un tensioactivo no iónico y un alcohol etoxilado de la fórmula $R(OC_nH_{2n})_bOH$, en la que R es un grupo alquilo de 10-22 átomos de carbono, que puede ser ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, n es un

número entero de 2 a 4 y b es un número entero de 8 a 20.

En US 4,668,421 y US 3,635,826 se describen composiciones de base acuosa para la limpieza de superficie de aluminio, formadas por ácido sulfúrico, ácido fosfórico y tensioactivos no iónicos basados en ácidos y alcoholes etoxilados, que demuestran estar libres de roturas de agua por lo menos en un porcentaje del 50 % después del tratamiento de limpieza.

Por consiguiente, existe demanda en la técnica anterior de una composición de limpieza mejorada y de menor coste, que proporcione mejores características de ausencia de roturas de agua a los botes de aluminio.

Resumen de la invención

La presente invención permite superar los problemas existentes en la técnica anterior proporcionando en una forma de ejecución una composición de limpieza idónea para limpiar metal moldeado. La composición limpiadora es útil en particular para el aluminio y aleaciones que contengan aluminio para eliminar o disolver los finos de aluminio y para limpiar los aceites lubricantes del aluminio. La composición limpiadora de la presente invención contiene agua y:

A) un etoxilato de un alcohol que tiene la fórmula (I): R_1-OH (I), elegido entre el grupo formado por:

- un etoxilato de 12 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene 14 átomos de carbono;
- un etoxilato de 10 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 16 ó 18 átomos de carbono;
- un etoxilato de 12 a 13 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene 14 ó 15 átomos de carbono;
- un etoxilato de 11 a 12 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene de 12 a 15 átomos de carbono;
- un etoxilato de 22 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 12 átomos de carbono;
- un etoxilato de 30 ó 31 moles y R_1 es un alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono;
- un etoxilato de 40 ó 41 moles y R_1 es un alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono;
- un etoxilato de 20 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 16 átomos de carbono;
- un etoxilato de 20 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 18 átomos de carbono;
- un etoxilato de 30 ó 31 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 25 átomos de carbono;

B) un componente inorgánico para ajustar el pH; y

C) por lo menos un tensioactivo que sea diferente del componente A.

La composición limpiadora es capaz de limpiar una pared exterior de un bote de aluminio a una temperatura que es menor que el punto de enturbiamiento de la composición limpiadora, de modo que el porcentaje de área superficial total la pared exterior que soporta una película continua de agua es mayor que el 50% después de que el bote de aluminio se haya limpiado con la composición limpiadora (y enjuagado).

La composición de la presente invención contiene además opcionalmente uno o varios de los siguientes:

- D) un componente fluoruro; y
- E) agentes antiespumantes.

En otra forma de ejecución de la presente invención se proporciona un método para limpiar una superficie metálica con la composición limpiadora de la presente invención. Este método consiste en poner en contacto una superficie metálica con la composición limpiadora de la presente invención a una temperatura suficiente y durante un tiempo suficiente para limpiar la superficie metálica.

Opcionalmente, la superficie metálica tratada se enjuaga una o varias veces con agua y/o agua desionizada. Además, la superficie metálica tratada puede ponerse después en contacto con un recubrimiento de transformación o con otros tipos de acondicionadores superficiales.

Descripción detallada de la o las formas preferidas de ejecución

Ahora se describirán con detalle las composiciones o formas de ejecución y métodos de la invención actualmente preferidos, que constituyen el mejor método de puesta en práctica de la invención actualmente conocido por los inventores.

Excepto en las reivindicaciones y los ejemplos operativos, o en cualquier otro lugar en el que se indique explícitamente, todas las cantidades numéricas de esta descripción indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso que deben entenderse que están modificadas por la palabra "aproximadamente" cuando se describe el alcance más amplio de la invención. En general es preferida la práctica dentro de los límites numéricos establecidos. Además, a menos que se indique explícitamente lo contrario: porcentaje, "partes de" y valores de proporciones se refieren al peso; el término "polímero" incluye a "oligómero", "copolímero", "terpolímero" y similares; la descripción de un grupo o clase de materiales como idóneo o preferido para una finalidad determinada en relación

con la invención implica que las mezclas de cualesquiera dos o más de los miembros del grupo o clase sean igualmente apropiadas o proferidas; la descripción de los componentes en términos químicos se refiere a los componentes (constituyentes) en el tiempo de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción y no necesariamente excluye las interacciones químicas entre los componentes de una mezcla, una vez se ponen en contacto; la especificación de los materiales en fuerza iónica implica la presencia de contra-iones suficientes para producir la neutralidad de la composición en su conjunto (por lo tanto, cualquier contraión especificado implícitamente debería elegirse con preferencia entre otros componentes especificados explícitamente en forma iónica, en la medida posible; en los demás casos, dichos contraiones podrán elegirse libremente, excepto que se evitarán los contraiones que puedan actuarse adversamente para los objetos de la invención), y el término “moles” y sus variaciones pueden aplicarse a cualquier compuesto elemental, iónico o de cualquier otra forma química, definida por el número y tipo de átomos presentes, así como a los compuestos que tienen moléculas bien definidas.

El término “composición de trabajo” se emplea aquí para indicar una composición limpiadora empleada para el tratamiento presente de superficies metálicas. Normalmente, la composición de trabajo se prepara diluyendo una composición concentrada.

El término “composición concentrada” se emplea aquí para indicar una composición limpiadora que tiene componentes (excepto el agua) que están presentes en concentraciones de 5 a 100 veces mayores que la de la composición de trabajo.

El término “alifático” se emplea aquí para indicar un resto hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado. Alifático incluye a los grupos alquilo, grupos alqueno y grupos alquino.

El término “alquilo” se emplea aquí para indicar un resto hidrocarburo saturado, lineal o ramificado.

El término “alqueno” se emplea aquí para indicar un resto hidrocarburo lineal o ramificado que tiene por lo menos un doble enlace.

El término “alquino” se emplea aquí para indicar un resto hidrocarburo lineal o ramificado que tiene por lo menos un triple enlace.

El término “porcentaje de ausencia de roturas de agua” se emplea aquí para indicar el porcentaje del área superficial total, que soporta una película continua de agua. El porcentaje de ausencia de roturas de agua es un índice de la capacidad de una superficie limpia para soportar una cortina continua de agua sin roturas. El porcentaje de ausencia de roturas de agua se mide normalmente en las superficies interior y exterior de los botes (las latas) metálicos.

El término “reducción del porcentaje medio de ausencia de roturas de agua” significa la reducción del porcentaje medio de los porcentajes de ausencia de roturas de agua medidos en un primer grupo de superficies metálicas, que se han limpiado con una primera composición de trabajo, preparada a partir de una composición limpiadora por primera vez, comparada con un segundo grupo de superficies metálicas sustancialmente similares en el estado de la superficie y contenido de suciedad al primer grupo de superficies metálicas, que se ha limpiado con una segunda composición de trabajo de la misma dilución que la primera composición de trabajo preparada a partir de la composición limpiadora por segunda vez, posteriormente. La reducción del porcentaje promedio de ausencia de roturas de agua proporciona un índice de la estabilidad de la composición limpiadora. Por ejemplo, si la composición de trabajo limpiadora es completamente estable, entonces no habrá reducción del porcentaje promedio de ausencia de roturas de agua para el segundo grupo de superficie metálicas.

El término “punto de enturbiamiento” se emplea aquí para indicar la temperatura en la que y por encima de la cual una composición de trabajo de la composición limpiadora recién preparada se enturbia visiblemente, es decir, se vuelve traslúcida, turbia u opaca a simple vista.

Normalmente las superficies metálicas se limpian con composiciones limpiadoras a una temperatura ligeramente superior al punto de enturbiamiento de la composición. En el punto de enturbiamiento, las composiciones acuosas se enturbian. Por encima de esta temperatura, las composiciones se separan, formando dos fases. Esta separación tiene lugar dentro de un intervalo de temperaturas relativamente estrecho, dentro del cual hay un aumento de la agregación micelar y una disminución de las repulsiones intermicelares. Para muchas composiciones limpiadoras se encuentra que la detergencia es eficaz en las temperaturas que están por encima del punto de enturbiamiento. Además, dado que los puntos de enturbiamiento de las composiciones de la técnica anterior se sitúan normalmente por debajo de 120°F, los procesos de lavado se realizan normalmente a una temperatura comprendida entre 100°F y 150°F.

En una forma de ejecución de la presente invención se proporciona una composición limpiadora apropiada para limpiar artículos metálicos moldeados. La composición limpiadora de la invención incluye no solo las “composiciones de trabajo” sino también las “composiciones concentradas”. Además, los expertos entenderán por el contexto cuando se está hablando de una composición de trabajo o de una composición concentrada. La composición

limpiadora de esta forma de ejecución de la presente invención contiene agua y:

A) un etoxilato de un alcohol que tiene la fórmula (I): R_1-OH (I), elegido entre el grupo formado por:

- 5 - un etoxilato de 12 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene 14 átomos de carbono;
- un etoxilato de 10 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 16 ó 18 átomos de carbono;
- un etoxilato de 12 a 13 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene 14 ó 15 átomos de carbono;
- un etoxilato de 11 a 12 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene de 12 a 15 átomos de carbono;
- un etoxilato de 22 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 12 átomos de carbono;
- 10 - un etoxilato de 30 ó 31 moles y R_1 es un alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono;
- un etoxilato de 40 ó 41 moles y R_1 es un alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono;
- un etoxilato de 20 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 16 átomos de carbono;
- un etoxilato de 20 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 18 átomos de carbono;
- un etoxilato de 30 ó 31 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 25 átomos de carbono;

15

B) un componente inorgánico para ajustar el pH; y

C) por lo menos un tensioactivo que sea diferente del componente A.

20

La composición limpiadora es capaz de limpiar una pared exterior de un bote de aluminio a una temperatura que es inferior al punto de enturbiamiento de la composición limpiadora, de modo que el porcentaje del área superficial total de la pared exterior que soporta una película continua de agua es superior al 50% después de que el bote de aluminio se haya limpiado con la composición limpiadora (y enjuagado).

25

El etoxilato de un alcohol que tiene la fórmula I está opcionalmente bloqueado con óxido de propileno, cloro, alquilo o similares. En una composición de trabajo, el etoxilato está presente con preferencia en una cantidad de aprox. 0,05 gramos/litro a 15 gramos/litro de la composición de trabajo. Con mayor preferencia, en una composición de trabajo, el etoxilato está presente en un orden crecimiento de preferencia en una cantidad mayor que 0,05 gramos/litro, 0,1 gramos/litro, 0,15 gramos/litro, 0,2 gramos/litro, 0,25 gramos/litro y 0,3 gramos/litro; y el etoxilato está presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad inferior a 15 gramos/litro, 10 gramos/litro, 5 gramos/litro, 3 gramos/litro, 1 gramo/litro y 0,5 gramos/litro de la composición de trabajo. Con preferencia especial, en una solución de trabajo el etoxilato está presente en orden creciente de preferencia en una cantidad aprox. de 4 gramos/litro, 2 gramos/litro, 1,4 gramos/litro, 0,7 gramos/litro, 0,6 gramos/litro, 0,5 gramos/litro y 0,4 gramos/litro de la composición de trabajo. En una composición concentrada, la concentración del etoxilato que tiene la fórmula I es mayor que en una composición de trabajo. Normalmente la concentración será de 5 a 100 mayor en la composición concentrada. Con preferencia, el etoxilato está presente en una composición concentrada en una cantidad mayor que 5 gramos/litro y hasta aprox. 100 gramos/litro de la composición concentrada. Con mayor preferencia en una composición concentrada, el etoxilato está presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad mayor que 5 gramos/litro, 10 gramos/litro, 20 gramos/litro, 30 gramos/litro, 40 gramos/litro y 50 gramos/litro de la composición concentrada; y el etoxilato está presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad menor que 100 gramos/litro, 90 gramos/litro, 80 gramos/litro, 70 gramos/litro, 60 gramos/litro de la composición concentrada.

40

45

La composición limpiadora de la presente invención contiene además un componente inorgánico de ajuste del pH. El componente de ajuste del pH no contiene con preferencia flúor. En una variante de la presente invención se proporciona una solución limpiadora ácida. Según esta variante, el componente inorgánico de ajuste del pH es un ácido inorgánico. Los ácidos inorgánicos apropiados incluyen al ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y mezclas de los mismos. La cantidad de ácido inorgánico en una composición de trabajo viene determinada por lo menos parcialmente por los intervalos de pH que se definen a continuación. En una composición de trabajo, el ácido inorgánico estará presente con preferencia en una cantidad positiva, menor o igual a 20 gramos/litro de la composición de trabajo. Con mayor preferencia, en una composición de trabajo, el ácido inorgánico estará presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad mayor que 1 gramo/litro, 3 gramos/litro, 5 gramos/litro, 6 gramos/litro y 7 gramos/litro; y el ácido inorgánico estará presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad inferior a 20 gramos/litro, 15 gramos/litro, 12 gramos/litro, 10 gramos/litro y 8 gramos/litro de la composición de trabajo. En una composición concentrada, la concentración del ácido inorgánico será mayor que en la composición de trabajo. Normalmente la concentración será de 5 a 100 veces mayor en la composición concentrada. Con preferencia, el ácido inorgánico estará presente en una composición concentrada en una cantidad positiva, menor o igual a 600 gramos/litro de la composición concentrada. Con mayor preferencia en una composición concentrada, el ácido inorgánico estará presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad mayor que 1 gramo/litro, 20 gramos/litro, 50 gramos/litro, 100 gramos/litro, 150 gramos/litro, 175 gramos/litro, 200 gramos/litro, 225 gramos/litro, 250 gramos/litro, 275 gramos/litro, 300 gramos/litro, y 325 gramos/litro de la composición concentrada; y el ácido inorgánico estará presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad menor que 600 gramos/litro, 550 gramos/litro, 500 gramos/litro, 475 gramos/litro, 450 gramos/litro, 425 gramos/litro y 400 gramos/litro de la composición concentrada. En otra variante de la presente invención se proporciona una solución limpiadora alcalina. En esta variante, el componente inorgánico de ajuste del pH es una base. Las bases apropiadas son las bases alcalinas, que incluyen, pero no se limitan a: hidróxido sódico y hidróxido potásico. En esta variante se

65

añade una cantidad suficiente de una base de modo que la composición de trabajo tenga un pH comprendido entre 9 y 13. Con mayor preferencia se añade una cantidad suficiente de una base de modo que la composición de trabajo tenga un pH comprendido entre 10,5 y 12,5; y con preferencia especial se añade una cantidad suficiente de una base de modo que el pH de la composición de trabajo se sitúe entre 11 y 12.

Los inventores contemplan que una forma de ejecución de la composición limpiadora de la presente invención puede tener un pH entre 2 y 9. Para estas formas de ejecución, el componente de ajuste del pH puede contener un ácido y/o una base. En esta forma de ejecución se incluye con preferencia un agente antiespumante. Es adecuado cualquier agente antiespumante que no interfiera en la estabilidad y poder detergente de la composición limpiadora ni en el posterior procesado del metal.

La composición limpiadora de la presente invención contiene además un tensioactivo diferente del componente A. Este tensioactivo puede ser o no el descrito con la fórmula I. Tales materiales mejoran la capacidad limpiadora, ya que facilitan la humectación de la superficie metálica y la eliminación del lubricante y aceites. El tensioactivo que puede emplearse puede ser aniónico, catiónico o no iónico. El tensioactivo tiene con preferencia un bajo punto de enturbiamiento para controlar la espuma. Los ejemplos de agentes tensioactivos que pueden utilizarse son el Genapol TP-1454 (un alcohol alcoxilado), el Tergitol 08 (2-etilhexilsulfato sódico), el Triton OF-16 (un alcohol de cadena lineal polietoxilado), el Polytergent S-505 LF (un alcohol de cadena lineal polietoxilado modificado), el Surfonic Lop-17 (un éter de alquilo polietoxilado con bloqueo de propoxilato), el Plurafac RA-30 (un alcohol de cadena lineal oxietilado modificado), el Triton X-1 02 (un octilfenoxi-polietoxi-etanol), el Plurafac 0-25 (alcohol de cadena lineal oxietilado modificado), el Autarox BL 330 (un alcohol de cadena lineal polietoxilado modificado) y la línea de copolímeros Pluronic (copolímeros de bloques basados en el óxido de etileno y óxido de propileno), que son productos comerciales suministrados por la empresa BASF Corporation. El tensioactivo que está presente en la composición limpiadora puede ser una combinación de uno o varios tensioactivos concretos. Los tensioactivos preferidos son el Surfonic LF-17, un producto comercial de la empresa Huntsman, que es un alcohol de cadena lineal polietoxilado que tiene de 12 a 14 átomos de carbono y el Genapol TP-1454, un producto comercial de la empresa Clariant, que se ha descrito en la bibliografía técnica como alcohol alcoxilado.

La total cantidad de A y C (es decir, la suma de A y C) que están presentes en general en una composición de trabajo se situará en una cantidad de aprox. 0,1 gramos/litro a 30 gramos/litro de la composición limpiadora. El componente C estará presente con preferencia en una cantidad de 0,05 gramos/litro a 15 gramos/litro de la composición de trabajo. Con mayor preferencia, en una composición de trabajo el componente C estará presente en orden creciente de preferencia en una cantidad mayor que 0,05 gramos/litro, 0,1 gramos/litro, 0,15 gramos/litro, 0,2 gramos/litro, 0,25 gramos/litro y 0,3 gramos/litro de la composición de trabajo; y el componente C estará presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad inferior a 15 gramos/litro, 10 gramos/litro, 5 gramos/litro, 3 gramos/litro, 1 gramo/litro y 0,5 gramos/litro de la composición de trabajo. Con preferencia especial, el componente C estará presente en una cantidad en orden creciente de preferencia de aprox. 4 gramos/litro, 2 gramos/litro, 1,4 gramos/litro, 0,7 gramos/litro, 0,6 gramos/litro, 0,5 gramos/litro y 0,4 gramos/litro de la composición de trabajo. Las cantidades suficientes de los componentes A en la composición de trabajo se incluyen para que aporte un poder detergente apropiado. Es deseable que la proporción A:C en la composición de trabajo se sitúe lo menos en un orden creciente de preferencia en 1:1, 1,5:1, 2,2:1, 3,6:1 y 7:1. En una composición concentrada, la concentración de componente C es mayor que en una composición de trabajo. Normalmente la concentración será entre 5 y 100 veces mayor en la composición concentrada. Con preferencia, el componente C estará presente en una composición concentrada en una cantidad mayor que 5 gramos/litro hasta 100 gramos/litro de la composición concentrada. Con mayor preferencia en una composición concentrada, el componente C estará presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad mayor que 5 gramos/litro, 10 gramos/litro, 20 gramos/litro, 30 gramos/litro, 40 gramos/litro, 50 gramos/litro de la composición concentrada; y el componente C estará presente en un orden creciente de preferencia en una cantidad menor que 100 gramos/litro, 90 gramos/litro, 80 gramos/litro, 70 gramos/litro, 60 gramos/litro de la composición concentrada.

La composición limpiadora de la invención está caracterizada además por composiciones de trabajo que tiene un punto de enturbiamiento más alto que los productos de limpieza convencionales. En ciertas formas de ejecución de la invención, las composiciones de trabajo tienen un punto de enturbiamiento superior a 125°F. Con mayor preferencia, las composiciones de trabajo de la presente invención tienen un punto de enturbiamiento, en orden creciente de preferencia, superior a 140°F, 150°F, 160°F y 175°F; y con preferencia especial, las composiciones de trabajo de la invención tienen un punto de enturbiamiento mayor que 190°F.

La composición limpiadora de la presente invención puede combinarse opcionalmente con una composición que tenga fluoruro. Por consiguiente, la composición limpiadora contiene además opcionalmente un componente fluoruro (componente D). Con preferencia, el componente fluoruro se deriva del grupo formado por el ácido fluorhídrico y sus sales totales o parciales. Dichas sales incluyen, por ejemplo, fluoruro sódico y bifluoruro amónico. Aunque puede emplearse el fluoruro complejo, la concentración de fluoruro complejo tendrá que ser mayor para conseguir las cantidades deseables de fluoruro activo, ya que la hidrólisis de los fluoruros complejos no es tan completa como la del fluoruro simple, es decir, libera menos cantidad de fluoruro activo.

En una variante de la presente invención definida anteriormente, la solución limpiadora es muy ácida. Normalmente, tal solución limpiadora tendrá un pH inferior a 2,0. La cantidad de ácido inorgánico y, si está presente, de ácido fluorhídrico puede variar dentro de límites en función de los intervalos definidos anteriormente, con el fin de ajustar el pH de la solución limpiadora. Con preferencia, el pH de la solución limpiadora se ajusta entre 1,0 y 1,8, y los resultados óptimos, es decir, una limpieza excelente con un mordentado mínimo, se consiguen cuando el pH de la solución limpiadora se ajusta entre 1,2 y 1,5. Sin embargo, se da por supuesto que para las soluciones limpiadoras ácidas, la cantidad de ácido libre es un parámetro preferido para controlar el contenido de ácido de una solución. La acidez libre es un indicativo del contenido de ácido inorgánico en un baño de proceso, es distinta de la acidez resultante de la hidrólisis de iones metálicos. Se determina tomando una muestra de 10 ml de una composición de trabajo (o de un baño de proceso) y añadiendo fluoruro sódico o potásico para complejar cualquier ión metálico e impedir la hidrólisis de dichos iones metálicos. La muestra se valora hasta un punto final de fenoltaleína con NaOH 0,1 M. El resultado se indica como el número de ml que se necesitan para alcanzar el punto final. La acidez libre se emplea en combinación con el componente fluoruro para mantener la relación deseada de eliminación de suciedad metálica e inorgánica. Se hace el seguimiento de la acidez libre y se repone empleando un equipo automático de control. Dado que el material de reposición de ácido inorgánico contiene tensioactivos, esta medición es además una medida indirecta del contenido de tensioactivo. El contenido de ácido libre se sitúa con preferencia entre 4 ml y 18 ml. Con mayor preferencia, en composiciones de trabajo, la acidez libre se situará entre 7 ml y 12 ml, y con preferencia especial en torno a 9 ml.

Las composiciones de trabajo de la presente invención se caracterizan también por la "acidez total" y el "producto de reacción". La acidez total mide la acidez debida al contenido de ácido inorgánico del baño de proceso y la debida a la hidrólisis de los iones de aluminio. Se determina tomando una muestra de 10 ml de una composición de trabajo (o de un baño de proceso) y valorando hasta un punto final de fenoltaleína con NaOH 0,1 M. El resultado se indica como el número de ml que se necesitan para alcanzar el punto final. El producto de reacción es la diferencia aritmética entre la acidez total y la acidez libre. El producto de reacción es proporcional a grandes rasgos a la cantidad de aluminio soluble en el baño de proceso en una proporción aprox. de 90 ppm de Al por ml de producto de reacción. A menudo se considera como un indicador indirecto de la carga de suciedad de tipo aceite dentro del baño. Los productos de reacción elevados son más económicos, porque quedan más productos químicos dentro del baño. Sin embargo, si el producto de reacción es demasiado elevado, entonces resulta difícil enjuagar los residuos de producto limpiador de los botes y la acumulación de suciedades aceitosas empieza a provocar problemas de roturas de agua. El producto de reacción es con preferencia menor que 3,5x la acidez libre.

Debido a los equilibrios de formación y disociación del complejo, en los que puede participar el fluoruro en una composición líquida acuosa de trabajo según esta invención, que contenga ácido fluorhídrico y/o cationes polivalentes, por ejemplo de aluminio y titanio, que pueden formar aniones complejos de fluorometalato, las concentraciones preferidas de fluoruro en tales composiciones se especifican en términos de "fluoruro libre activo", medido mediante un electrodo sensible al fluoruro e instrumentación y métodos asociados, que los expertos ya conocen. Por ejemplo, un electrodo de este tipo se ha descrito en la patente US-3,431,182, que se incorpora a la presente como referencia.

El término "fluoruro libre activo" se emplea aquí para indicar el valor medido potenciométricamente relativo a una solución patrón 120 MC, producto comercial de la empresa Henkel Surface Technologies, empleando un electrodo sensible al fluoruro, que es un producto comercial de la empresa Orion Instruments. El potencial eléctrico desarrollado entre el electrodo sensible al fluoruro, inmerso dentro de la solución patrón, a temperatura ambiente y un electrodo estándar de referencia, p.ej. un electrodo de Ag/AgCl, se mide con un milivoltímetro de impedancia elevada. Después se enjuaga bien el mismo electrodo sensible al fluoruro, se seca cuidadosamente frotándolo con un papel absorbente y se sumergen en una muestra de una composición de esta invención a temperatura ambiente y se mide el potencial desarrollado entre este electrodo sensible al fluoruro y el mismo electrodo estándar de referencia, del modo indicado antes. Se resta el valor obtenido con el electrodo sensible al fluoruro inmerso en la solución patrón del valor obtenido con el electrodo sensible al fluoruro inmerso en la composición de la invención, obteniéndose los valores en milivoltios (que seguidamente se abrevian con "mv" o "mV"), con los que se mide el fluoruro libre activo de las composiciones según la invención.

Los valores de fluoruro libre activo preferidos para las composiciones de trabajo según la invención corresponden a los valores en milivoltios que son positivos con respecto a la solución patrón. Por consiguiente, los valores en milivoltios más negativos corresponden a actividades más fuertes del fluoruro y los valores en milivoltios más positivos corresponden a actividades más débiles del fluoruro. En una composición de trabajo según la invención, el valor mV se sitúa con preferencia entre 5 mV y 30 mV. Con mayor preferencia, el valor en mV se sitúa entre 10 y 20 mV; y con preferencia especial en torno a 15 mV. A medida que se emplea la solución limpiadora, se disuelve el aluminio de la superficie tratada, con una velocidad determinada. En general, las soluciones limpiadoras de la presente invención tendrán características operativas tales que inicialmente (es decir, en el arranque) la velocidad de disolución del aluminio se sitúa entre 8 y 25 miligramos por pie cuadrado (entre 0,009 y 0,027 mg/cm²) de superficie de aluminio tratada. Se ha observado que se consiguen los mejores resultados, con un mordentado mínimo de la superficie, cuando la velocidad de disolución del aluminio se sitúa entre 9 y 20 miligramos por pie cuadrado (entre 0,01 y 0,022 mg/cm²) de superficie de aluminio tratada. Esta velocidad de disolución se genera en el

momento inicial de una solución limpiadora que tenga de 0,005 a 0,1 gramos/litro de ácido fluorhídrico. Estableciendo un punto de potencial de referencia con un electrodo de tipo potenciométrico en el momento inicial de la solución limpiadora y registrando las mediciones de potencial a medida que se procesan y se limpian las superficies metálicas, la velocidad de disolución del aluminio se mantiene dentro del intervalo preferido con adiciones de fluoruro activo, con preferencia en forma de ácido fluorhídrico. Por consiguiente, el electrodo potenciométrico se emplea como guía para determinar cuando se tienen que ajustar las cantidades de fluoruro activo en solución y también para mantener una cantidad suficiente de fluoruro activo en ella para lograr la velocidad deseable de disolución del aluminio.

El fluoruro activo en la solución limpiadora facilita la eliminación de los finos de aluminio de la superficie metálica que se hayan formado durante la operación de moldeo. Un aspecto sorprendente de esta invención es que el proceso de limpieza puede efectuarse cuando la cantidad de ácido fluorhídrico presente en solución es muy bajo, del orden de 0,005 gramos/litro. La cantidad preferida de ácido fluorhídrico se traduce en la presencia de fluoruro activo suficiente para realizar la eliminación de los finos de aluminio sin que haya un ataque vigoroso contra la superficie subyacente de aluminio. Obviamente, si el fluoruro activo va desapareciendo de la solución limpiadora, tendrá que reponerse con preferencia por adición de más cantidad de ácido fluorhídrico.

Normalmente es preferido que las composiciones según la invención definidas anteriormente estén sustancialmente libre de muchos ingredientes empleados en la técnica anterior en las composiciones para fines similares. Estos ingredientes incluyen el cromo hexavalente, el cromo trivalente, el ferricianuro; el ferrocianuro; las colofonias etoxiladas; y los nonilfenoles. Las composiciones de la presente invención contienen con preferencia menos del 1,0% de tales ingredientes. Con mayor preferencia, Las composiciones de la presente invención incluyen menos del 0,35% de dichos ingredientes y con preferencia especial menos del 0,001 % de tales ingredientes.

Otra forma de ejecución de la invención es un proceso de limpieza de un metal con una composición descrita previamente. En esta forma de ejecución de la invención, el metal a limpiar se pone en contacto con una composición de la presente invención. La superficie metálica puede limpiarse empleando técnicas que permitan obtener una superficie totalmente libre de roturas de agua. La solución limpiadora puede aplicarse a la superficie del aluminio empleando cualquier método de puesta en contacto ya conocida en la técnica. Con preferencia, la temperatura con la que la composición entra en contacto con el metal se sitúa entre 60 y 160°F. Con mayor preferencia, la temperatura de contacto se sitúa entre 90 y 150°F, y con preferencia especial entre 120 y 150°F. Esta es una ventaja clara de la presente invención sobre los algunos procesos de la técnica anterior, ya que las temperaturas bajas de trabajo con buenos resultados de limpieza impiden la corrosión acelerada y el ataque del equipo de procesado. El tiempo de contacto de la composición de trabajo según la invención y el sustrato metálico a tratar se sitúa con preferencia entre 1 y 1800 segundos. Con mayor preferencia, el tiempo de contacto se sitúa entre 3 segundos y 180 segundos y con preferencia especial entre 30 y 120 segundos. De modo independiente es preferido que la superficie metálica tratada se enjuague seguidamente con agua en uno o varios pasos y después se seque. Normalmente se realizan uno o varios enjuagues acuosos de los botes después del paso de limpieza y antes del secado en el horno, la aplicación de la decoración y de barnices sanitarios. En una forma de ejecución de la presente invención, el proceso de enjuague consistirá en uno - tres enjuagues con agua del grifo y un enjuague final con agua desionizada. Por razones de economía y eficacia, estos pueden incluir el uso de enjuagues reciclados además de los enjuagues con agua limpia, con o sin ajuste del pH o de la conductividad del agua de enjuague. Los expertos ya conocen estos y muchos otros esquemas de enjuague.

En otra forma de ejecución, los botes que se han limpiado con arreglo a la presente invención pueden enjuagarse y después someterse a cualquier tratamiento posterior de modificación de la superficie, por separado o en combinación, con la finalidad de conferir a la superficie de los botes ciertas características deseables. Por ejemplo, los botes que se han limpiado con la composición de la presente invención pueden enjuagarse con agua reciclada y/o fresca, después pueden someterse a un tratamiento con un "recubrimiento de transformación" para mejorar su resistencia a la oxidación, o para mejorar la adhesión de los recubrimientos decorativos o de los barnices sanitarios que se apliquen posteriormente, o para reducir el coeficiente de fricción estática de los botes. Los ejemplos de estos tratamientos de modificación superficial se han descrito en las patentes US- 4,184,670; 4,370,177; 5,030,323; y 5,476,601; la descripción entera de cada una de estas patentes se incluye en la presente como referencia. Normalmente el recubrimiento de transformación se aplica a las botes en el paso 4 de los lavadores de pulverización de polvo de seis o siete pasos y a continuación se somete a enjuagues adicionales con agua reciclada y fresca del grifo y con agua desionizada antes de realizar el secado en el horno.

En otro forma adicional de ejecución de la invención aquí descrita, los botes pueden limpiarse con la composición de la presente invención y enjuagarse del modo descrito previamente con un agente modificador de la superficie disuelto en el enjuague final de agua desionizada virgen. Algunos tratamiento representativos de "enjuague final" de este tipo se han descrito en las patentes US-5,080,814 y 6,040,280; la descripción entera de cada una de estas patentes se incluye en la presente como referencia.

En otra forma adicional de ejecución de la invención aquí descrita se puede combinar el uso de la composición de la presente invención con los tratamientos superficiales de "recubrimiento de transformación" y con los tratamientos

superficiales de “enjuague final” descritos previamente.

En otra forma de ejecución de la presente invención, se proporciona una composición limpiadora concentrada. Esta composición limpiadora concentrada se combina con agua para formar la composición de trabajo ya definida previamente. La composición limpiadora concentrada incluye cada uno de los componentes descritos previamente de una composición de trabajo. Estos componentes son agua y:

- A) un etoxilato de un alcohol que tiene la fórmula R_1-OH , en la que R_1 es un hidrocarburo alifático saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, que tiene de 12 a 22 átomos de carbono;
- B) un compuesto inorgánico de ajuste de pH que no contiene flúor;
- C) por lo menos un tensioactivo diferente del componente A; y opcionalmente
- D) un componente fluoruro; y
- E) agentes antiespumantes.

Sin embargo, los componentes A, B, C están presentes en concentraciones mayores que en una composición de trabajo. Con preferencia, estos componentes están presentes en cantidades que son de 5 a 100 veces mayores que las existentes en una composición de trabajo.

La puesta en práctica de esta invención se ilustra seguidamente con los siguientes ejemplos de trabajo, que tienen carácter no limitante.

Métodos de ensayo

1. Porcentaje de ausencia de roturas de agua

El porcentaje de ausencia de roturas de agua es un índice de la capacidad de una superficie limpia de soportar una cortina de agua continua sin roturas. Los porcentajes de roturas de agua se miden por estimación visual realizada por un experto en forma de porcentaje del área superficial total que soporta una película continua de agua. El presente ensayo de porcentaje de ausencia de roturas de agua es una variante de la norma ASTM F22-02, que se incorpora a la presente como referencia, en la que se considera que una superficie está libre de contaminantes hidrófobos si una capa de agua de drenaje se mantiene en forma de película fina continua sobre la superficie metálica ensayada. El presente ensayo del porcentaje de ausencia de roturas de agua se ha diseñado para cuantificar los resultados del ensayo ASTM que era cualitativo (paso/caída). El presente ensayo indica la eficacia de los productos de limpieza evaluando cuantitativamente el área superficial de la superficie metálica libre de roturas de agua.

Ejemplo

La eficacia de la solución limpiadora se evalúa sometiendo los botes de aluminio a ensayar a un prelavado con ácido sulfúrico acuoso aprox. a 140°F durante aprox. 30 segundos, dicho prelavado tiene un pH de aprox. 2,0. Después se ponen los botes de ensayo en contacto con las composiciones de trabajo a una temperatura de aprox. 145°F durante 60 segundos. Después se ponen en contacto los botes de ensayo con una concentración más diluida de las composiciones de trabajo (50 ml de baño limpiador por litro de composición de trabajo) a temperatura ambiente durante 30 segundos. Esta composición de trabajo más diluida imita el paso a través de los lavadores comerciales de botes. A continuación se enjuagan los botes con agua del grifo durante 30 segundos y después con agua desionizada durante 90 segundos. Los botes se evalúan del modo siguiente.

Se evalúan las roturas de agua en las superficies del aluminio después de la limpieza.

En la tabla 1 se recogen los porcentajes promedio de ausencia de roturas de agua para las superficies de la pared exterior de los botes de aluminio limpiados con la composición de trabajo de una composición limpiadora que incluye un etoxilato que tiene la fórmula I, en la que R_1 que tiene de 10 a 50 átomos de carbono y de 5 a 40/41 etoxilatos. El número de átomos de carbono, el número de etoxilatos y las estructuras de la tabla 1 son descripciones nominal de los componentes proporcionados por los fabricantes correspondientes. Los expertos reconocerán que los alcoholes etoxilados normalmente son mezclas de productos que contienen un intervalo de números de átomos de carbono, grados de etoxilación y proporciones entre cadenas lineales y ramificadas. Se sabe también en la que técnica el modo de identificar tales sustancias por el número promedio de átomos de carbono, el número promedio de etoxilatos o por el intervalo de átomos de carbono de los componentes principales. Se ha observado además que las siguientes combinaciones proporcionan porcentajes satisfactorios o incluso mejores de ausencia de roturas de agua; el componente A es un etoxilado de 15 moles y R_1 es un alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono; el componente A es un etoxilato de 11-12 moles y R_1 es un alquilo 85% lineal que tiene 12-15 átomos de carbono; el componente A es un etoxilato de 10 moles y R_1 es un alquilo lineal que tiene 16 átomos de carbono; y el componente A es un etoxilato de 10 moles y R_1 es un alquilo lineal que tiene 18 átomos de carbono; el componente A es un etoxilado de 12-13 moles y R_1 es un alquilo 85% lineal que tiene 14-15 átomos de carbono. Sin asumir ninguna teoría particular, se cree que es deseable una mezcla de R_1 lineal y ramificado. Los datos indican que todas

ES 2 377 203 T3

las composiciones limpiadoras de la presente invención presentan un porcentaje de ausencia de roturas de agua superior al 50 %.

5 Tabla 1. Porcentajes promedio de ausencia de roturas de agua para las superficies de la pared exterior para las variantes de combinación de números de átomos de carbono en el alcohol y el número de etoxilatos.

átomos de carbono en el alcohol	número de etoxilatos	tipo de alcohol	% de ausencia de roturas de agua
10	8	85 % lineal, 15 % ramificado	2
11	7	85 % lineal, 15% ramificado	0
11	9	85 % lineal, 15 % ramificado	2
11	11	85 % lineal, 15 % ramificado	1
11	8	lineal	4
12	22	lineal	100
13	7	85 % lineal, 15% ramificado	8
13	3	ramificado	37
13	8	ramificado	0
13	9	ramificado	0
13	12	ramificado	1
13	15	ramificado	26
13	16	ramificado	11
13	20	ramificado	41
13	30/31	ramificado	67
13	40/41	ramificado	84
14	7	85 % lineal, 15 % ramificado	8
14	9	85 % lineal, 15% ramificado	16
14	12	85 % lineal, 15 % ramificado	53
14	6	lineal	1
14	7	lineal	5
14	8	lineal	0
14	9	lineal	0
14	12	lineal	15
14-15	12-13	85 % lineal, 15 % ramificado	88
16	10	lineal	95
16	20	lineal	100
18	10	lineal	52
18	20	lineal	100
25	30/31	lineal	96
50	16	lineal	11

REIVINDICACIONES

1. Una composición limpiadora ácida para artículos metálicos moldeados, la composición limpiadora consta de agua y:
- 5 A) un etoxilato de un alcohol que tiene la fórmula (I): R_1-OH (I), elegido entre el grupo formado por:
- un etoxilato de 12 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene 14 átomos de carbono;
 - un etoxilato de 10 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 16 ó 18 átomos de carbono;
 - 10 - un etoxilato de 12 a 13 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene 14 ó 15 átomos de carbono;
 - un etoxilato de 11 a 12 moles y R_1 es un alquilo lineal en un 85% que tiene de 12 a 15 átomos de carbono;
 - un etoxilato de 22 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 12 átomos de carbono;
 - un etoxilato de 30 ó 31 moles y R_1 es un alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono;
 - 15 - un etoxilato de 40 ó 41 moles y R_1 es un alquilo ramificado que tiene 13 átomos de carbono;
 - un etoxilato de 20 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 16 átomos de carbono;
 - un etoxilato de 20 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 18 átomos de carbono;
 - un etoxilato de 30 ó 31 moles y R_1 es un alquilo de cadena lineal que tiene 25 átomos de carbono;
- B) un componente inorgánico para ajustar el pH; y
- 20 C) por lo menos un tensioactivo que sea diferente del componente A.
2. La composición limpiadora de reivindicación 1, que incluye menos del 0,001 % de colofonias etoxiladas y nonilfenoles.
- 25 3. La composición limpiadora de una o de las dos reivindicaciones 1 y 2 en la que el por lo menos un tensioactivo diferente del componente A es un tensioactivo elegido entre el grupo formado por los alcoholes alcoxilados, 2-etilhexilsulfato sódico, alcoholes de cadena lineal polietoxilados, alcoholes de cadena lineal polietoxilados modificados, éteres de alquilo polietoxilados con bloqueo de propoxilato, alcoholes de cadena lineal oxietilados modificados, octilfenoxi-polietoxi-etanol, alcoholes de cadena lineal oxietilados modificados, alcoholes de cadena
- 30 lineal polietoxilados modificados y copolímeros de bloques basados en el óxido de etileno y óxido de propileno y mezclas de los mismos.
4. La composición limpiadora de una o más de las reivindicaciones de 1 a 3 en la que el etoxilato de alcohol que tiene la fórmula R_1-OH está presente en una cantidad de 0,05 gramos/litro a 15 gramos/litro de la composición
- 35 limpiadora.
5. La composición limpiadora de una o más de las reivindicaciones de 1 a 4 en la que el por lo menos un tensioactivo diferente del componente A está presente en una cantidad de 0,05 gramos/litro a 15 gramos/litro de la composición limpiadora.
- 40 6. La composición limpiadora de una o más de las reivindicaciones de 1 a 5 en la que el componente B) es un ácido inorgánico que está presente en una cantidad menor que o igual a 20 gramos/litro de la composición limpiadora.
- 45 7. La composición limpiadora de una o más de las reivindicaciones de 1 a 6 en la que la proporción entre el etoxilato de alcohol que tiene la fórmula R_1-OH y el por lo menos un tensioactivo diferente del componente A es por lo menos de 1:1.
- 50 8. Un método de limpiar una superficie metálica, este método consiste en: a) poner en contacto la superficie metálica con una composición limpiadora de una o más de las reivindicaciones de 1 a 7.
9. El método de la reivindicación 8 que consiste además en: enjuagar la superficie metálica con agua; y secar la superficie metálica.
- 55 10. El método de una o de las dos reivindicaciones 8 y 9 que consiste además en poner en contacto la superficie metálica con un agente modificador de superficie, con preferencia con un recubrimiento de transformación.