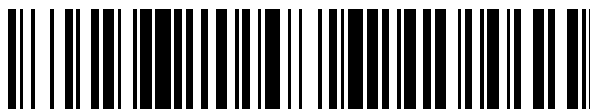


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 683**

51 Int. Cl.:

C11D 3/02 (2006.01)
C11D 3/14 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/43 (2006.01)
C23G 1/06 (2006.01)
C23G 1/10 (2006.01)
C09G 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2003 E 10179250 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2275523**

54 Título: **Agente de limpieza y método de limpieza para librar de la decoloración al titanio y a las aleaciones de titanio**

30 Prioridad:

30.09.2002 JP 2002287468

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

21.09.2016

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**KANEKO, MICHIO;
TOKUNO, KIYONORI;
SHIMIZU, HIROSHI y
DEKURA, TAKATERU**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 583 683 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

Agente de limpieza y método de limpieza para librar de la decoloración al titanio y a las aleaciones de titanio

La presente invención se refiere a un agente limpiador que exhibe un efecto de suprimir secciones decoloradas que hay sobre las superficies de materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, usados durante periodos prolongados en aplicaciones al aire libre, tales como tejados, paredes, monumentos, y similares, con el fin de restaurar las superficies hasta una condición anterior a la decoloración, mientras que potencia también la resistencia a la decoloración después de la limpieza.

El titanio se usa como un material para la construcción de estructuras tales como tejados y paredes en áreas costeras debido a su excelente resistencia a la corrosión frente a los cloruros. Han pasado aproximadamente 10 años desde la introducción del titanio para ser usado en tejados y similares, y no se ha informado de un solo caso de corrosión.

No obstante, dependiendo del ambiente que las rodean, las superficies de titanio usadas durante periodos prologados de tiempo, con frecuencia exhiben decoloración dando un color dorado oscuro. Esta decoloración, ocurre debido al crecimiento de una capa de óxido de titanio, de aproximadamente 10 nm de espesor, sobre la superficie de titanio, produciendo la decoloración un efecto amortiguador que limita la decoloración únicamente a la capa superficial más exterior y, por lo tanto, no perjudica el efecto anticorrosión del titanio. Sin embargo, plantea un problema desde un punto de vista estético.

Ya que tal decoloración se produce por el crecimiento de una capa de óxido de titanio, sobre la superficie de titanio por una lluvia ácida que da como resultado un efecto amortiguador, la supresión de la capa de óxido de titanio puede restaurar la superficie a su estado anterior a la decoloración.

Sin embargo, como el óxido de titanio es un compuesto químicamente estable, únicamente se puede disolver químicamente recubriendo las secciones decoloradas con una solución mixta de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, tal como se usa habitualmente para los pasos de limpieza con ácido en los procedimientos de producción de titanio. La restauración a la condición de la superficie anterior a la decoloración es, sin embargo, difícil debido a que la capa base de titanio también se disuelve considerablemente. También existen métodos mecánicos, e incluyen métodos de pulido de las secciones decoloradas usando materiales pulidores, pero debido a que la capa de óxido de titanio, que es responsable de la decoloración, tiene únicamente unas pocas decenas de nanómetros de espesor, la superficie de la capa base de titanio también sufre el pulido, y el aspecto exterior de la superficie se puede, por ello, alterar. Los métodos de la técnica anterior han realizado la supresión de capas decoloradas mediante pulido o limpieza con ácido, con la aceptación de un cierto grado de alteración del aspecto exterior de la base metálica (por ejemplo, Materials and Process, 144th Fall Conference (Materiales y procedimientos, 144ª Conferencia de otoño), CAMP-ISIJ Vol. 15 (2002) -1306).

Además, también está presente una capa de carburo de titanio en la superficie de titanio, que es otra causa de decoloración, sobre la capa superficial del sustrato base de titanio que hay bajo la decoloración de la capa base de óxido de titanio. Por lo tanto, como el carburo de titanio permanece sobre la capa superficial de titanio, incluso después de suprimirlo de la capa de óxido de titanio, puede ocurrir todavía la redoloración tras el uso prolongado, después de la limpieza.

Por eso, la supresión de las secciones decoloradas de los materiales de construcción, de titanio y de aleación de titanio, sigue siendo una tarea difícil, aunque es incluso más difícil potenciar la resistencia a la decoloración después de suprimirlas.

Los documentos US 5.741.770 A y US 5.723.431 A describen una composición detergente de cristal líquido que contiene un abrasivo usado para la mejora de la limpieza de las superficies duras tales como superficies de plásticos, vítreas y metálicas que tienen un acabado brillante, suelos ensuciados por aceites, motores de automoción, y otros motores. Particularmente, la composición detergente descrita en el documento US 5.741.770 A esencialmente consiste en: (a) un tensioactivo no iónico, (b) una sal soluble en agua de un tensioactivo tipo alquilo de C8-18-éter etoxilado, (c) un abrasivo de sílica abrasiva, (d) un co-tensioactivo tipo glicol éter soluble en agua, (e) un compuesto orgánico insoluble en agua, y (f) agua.

El documento US 3.957.529 A describe un método para limpiar y pasivar una superficie metálica, el cual se usa para suprimir los residuos de hidrocarburos y la materia particulada de una superficie metálica, por ejemplo de una aleación de hierro y níquel.

El documento JP-A-8-283970 describe un método para decapar una lámina fina de titanio, en el cual una disolución mixta de ácido nítrico y ácido fluorhídrico, preferiblemente con peróxido de hidrógeno, se usa para suprimir la costra formada durante el recocido.

A la luz de estas circunstancias, es un objeto de la presente invención proporcionar un agente limpiador para suprimir secciones decoloradas producidas sobre las superficies de materiales de construcción, de titanio y de

aleaciones de titanio, sin afectar al aspecto exterior de las capas base, así como un agente limpiador para suprimir la decoloración y un método de limpieza para suprimir la decoloración, que inhibe la decoloración después de la supresión.

- 5 Como resultado de una investigación muy concienzuda dirigida hacia el objeto de hacer que se supriman las capas de óxido de titanio causantes de la decoloración y las capas de depósito de carburo de titanio sobre las superficies de titanio, sin afectar al aspecto exterior de las capas base de titanio, y potenciar la resistencia a la decoloración después de suprimirla, los presentes inventores han hecho el siguiente descubrimiento.

- 10 Los presentes inventores han descubierto que, preparando un agente limpiador, como un líquido débilmente ácido con una viscosidad apropiada, es posible suprimir las secciones decoloradas de materiales de construcción, de titanio y aleación de titanio, sin su dispersión durante la aplicación del recubrimiento y limpieza. Los inventores han hallado también que la sequedad de después de efectuar el recubrimiento se puede ajustar añadiendo a la solución limpiadora un hidrocarburo hidrófilo que contenga oxígeno, que tenga la función de controlar el vapor de agua. Se descubrió, además, que incluso se pueden suprimir secciones con decoloración extrema ajustando el tiempo de envejecimiento después de aplicar el recubrimiento. Finalmente, se descubrió que es posible formar una película protectora sobre la superficie de los materiales de construcción de titanio y de aleaciones de titanio mediante una operación de pulido después de aplicar el recubrimiento, y que la decoloración se puede, por ello, inhibir.

- 15 Específicamente, basándose en este conocimiento adquirido, los presentes inventores han tenido éxito en el desarrollo de un agente limpiador que exhibe los efectos deseados, que comprende una combinación de una sal de ácido inorgánico soluble en agua, un ácido orgánico o sal de ácido orgánico, un agente tensioactivo y un hidrocarburo hidrófilo que contiene oxígeno y, si es necesario, un espesante, un inhibidor de la decoloración, una resina fluorocarbonada y un material pulidor, así como un método de limpieza que usa el agente limpiador.

La presente invención se ha completado basándose en los descubrimientos anteriormente mencionados.

El objeto anterior puede conseguirse mediante las características definidas en las reivindicaciones.

- 25 El agente limpiador supresor de la decoloración, para secciones decoloradas de materiales de construcción de titanio y de aleaciones de titanio, según la invención (de aquí en adelante denominado simplemente "agente limpiador supresor de la decoloración"), exhibe un poderoso efecto de suprimir la decoloración en los materiales de construcción, de titanio y de aleaciones de titanio, mediante la interacción entre múltiples componentes limpiadores, y la supresión de las secciones decoloradas de los materiales de construcción, de titanio y de aleaciones de titanio, se lleva a cabo mediante la combinación de la sal de ácido inorgánico soluble en agua, un ácido orgánico o sal de ácido orgánico con las secciones decoloradas del material de construcción de titanio y también mediante el poder limpiador del agua y del agente tensioactivo.

- 30 El agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, comprende una sal de ácido inorgánico, un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico, un agente tensioactivo, un hidrocarburo (disolvente) hidrófilo que contiene oxígeno, un material pulidor, una resina fluorocarbonada y agua. La acidez del agente limpiador tiene un pH de 4,0 – 5,5 debido a que el efecto limpiador y de supresión de las secciones decoloradas de los materiales de construcción, de titanio o aleaciones de titanio, se maximiza en este intervalo. Si es necesario, la acidez del agente limpiador se puede ajustar para que esté dentro de este intervalo usando una solución acuosa alcalina. Se prefiere agua amoniacal como solución acuosa alcalina, pero también se puede usar sosa cáustica, bicarbonato de sodio y soluciones alcalinas similares.

- 40 Los componentes del agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, se explicarán ahora.

- Una sal de ácido inorgánico usada en el agente limpiador, supresor de la decoloración, tiene la función de suprimir la decoloración en los materiales de construcción, de titanio o aleaciones de titanio, y es preferiblemente una sal de compuesto inorgánico de flúor (sal de sodio, sal de potasio, sal de amonio) que reacciona con las secciones decoloradas. Como ejemplos de sales de compuestos inorgánicos de flúor pueden mencionarse fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de amonio, borofluoruro de amonio, silicofluoruro de amonio, y similares, las cuales pueden usarse solas o en combinaciones de más que una. El contenido de sales de compuestos de flúor en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, dependerá del grado de decoloración de las secciones decoloradas del material de construcción, de titanio o de aleación de titanio, pero es preferiblemente 0,5 – 5,0% en peso y, más preferiblemente, de 0,7 – 3,0% en peso. Preferiblemente no es inferior a 0,5% en peso porque el efecto de suprimir la decoloración se debilitará, aunque tampoco es preferiblemente superior al 5,0% en peso porque se reducirá la solubilidad en agua.

- 55 Las sales de ácido inorgánico y ácido orgánico usadas en el agente limpiador, de la invención, supresor de la decoloración, tienen la función de convertir el calcio incluido en la capa de óxido de titanio de las secciones decoloradas del material de construcción, de titanio o de aleación de titanio, en sales de calcio y disolverlas o dispersarlas en el agente limpiador, y sirven como adyuvantes para suprimir la decoloración. Como ejemplos de ácidos orgánicos se pueden mencionar el ácido fórmico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido málico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido glucónico, ácido hidroxibutírico, ácido

etilenodiaminotetraacético, ácido hidroxietilenodiaminotetraacético, ácido dietilenotriaminopentaacético y ácido hidroxietanodifosfónico, mientras que las sales de sodio, potasio y amonio se pueden mencionar como sus sales. Se puede usar uno o más de estos ácidos orgánicos y sales de ácido orgánico.

- 5 El contenido de ácidos orgánicos y sales de ácidos orgánicos en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, dependerá del grado de decoloración de las secciones decoloradas del material de construcción de titanio o de aleación de titanio, pero es preferiblemente del 2 – 15% en peso y, más preferiblemente, 3 – 10%. Preferiblemente no es inferior al 2% en peso porque el poder de suprimir el calcio se debilitará, aunque preferiblemente no es superior al 15% en peso porque la solubilidad en agua se reducirá.

- 10 Un agente tensioactivo usado en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, mejora la permeabilidad y la mojabilidad del agente limpiador en las secciones decoloradas de los materiales de construcción, de titanio o de aleación de titanio, reduciendo la tensión interfacial del agente limpiador y exhibe, por ello, una función eficaz de maximización del efecto limpiador. Son eficaces agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos, y el HLB (balance hidrófilo – lipófilo) es, preferiblemente, 12 o más grande. No se prefiere un valor de HLB inferior a 12 porque da como resultado una pobre solubilidad en agua.

- 15 Como ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos se pueden mencionar los ácidos poli(oxietileno)-alquil-éter-acético y sus sales de sodio; ácidos poli(oxietileno)-alquil-éter-fosfórico y sus sales de sodio; y ácidos dialquilsulfosuccínico y sus sales de sodio, y como ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos se pueden mencionar los poli(oxietileno)alquil-éteres, poli(oxietileno)alquilalil-éteres y poli(oxietileno)-poli(oxipropileno)alquil-éteres. Se puede usar uno o más de estos agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos.

- 20 El contenido de agente tensioactivo en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, es preferiblemente del 2 – 10% en peso y, más preferiblemente, 3 – 6% en peso. Es preferible no salir de este intervalo porque se hará difícil conseguir el efecto deseado como agente tensioactivo.

- 25 Un hidrocarburo hidrófilo que contiene oxígeno (disolvente hidrocarbonado que contiene oxígeno) usado en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, tiene la función de controlar la evaporación del agua, y la adición de un hidrocarburo soluble en agua, que contiene oxígeno, ajusta la propiedad de secado después de aplicar el agente limpiador mientras que mejora también la compatibilidad con diversos ingredientes compuestos y proporciona una función anticongelante. Como ejemplos de hidrocarburos hidrófilos que contienen oxígeno se puede mencionar el etilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, poli(propilenglicol) de bajo peso molecular, hexilenglicol, 1,3-butanodiol, glicerina, metildiglicol, metiltriglicol, etildiglicol, etiltriglicol, butildiglicol, butiltriglicol, y N-metilpirrolidona.
- 30 Se puede usar uno o más de los tipos de estos hidrocarburos hidrófilos que contienen oxígeno. El contenido de hidrocarburos hidrófilos, que contienen oxígeno, en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, es preferiblemente del 5 – 20% en peso y, más preferiblemente, del 10 – 15% en peso. Es preferible no salir de este intervalo porque se hará difícil conseguir la función deseada de controlar el vapor de agua.

- 35 El agua usada en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, funciona como un disolvente, y se puede usar agua corriente, agua tratada por intercambio iónico, agua destilada u otros tipos de agua purificada.

El agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, puede contener también, si es necesario, uno o más de los siguientes componentes como aditivos además de la composición descrita anteriormente.

- 40 Un espesante usado en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, permite el ajuste de la viscosidad mediante la cantidad que se añade al agente limpiador supresor de la decoloración, y exhibe un efecto contra la dispersión y el goteo. Como ejemplos de espesantes se puede mencionar el poli(alcohol vinílico), metilcelulosa, hidroxietil-celulosa, goma guar, goma xantana, un polímero carboxivinílico, poli(óxido de etileno) y polivinilpirrolidona. Se puede usar uno o más tipos de estos espesantes. El contenido del espesante en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración es, preferiblemente, del 0,2 -1,5% en peso, y más preferiblemente del 0,3 -1,0% en peso. Es preferible no salir de este intervalo porque se hará difícil conseguir el efecto deseado como espesante.
- 45

- La viscosidad del agente limpiador de la invención supresor de la decoloración es preferiblemente de 100 – 10.000 mPa·s (medida a temperatura ordinaria con un viscosímetro Brookfield, a 30 rpm). Dentro de este intervalo, es posible producir una película aplicada sin dispersión de la solución por las áreas circundantes durante su aplicación, y mientras que se evita el goteo de la solución, especialmente cuando se aplica a los materiales de construcción, de titanio y de aleaciones de titanio, que están dispuestos verticalmente; esto ayudará a la función del agente limpiador supresor de la decoloración.
- 50

- Como inhibidores de la decoloración que se van a usar en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, se puede mencionar inhibidores de la decoloración basados en mercaptobenzotiazol, basados en triazol, basados en imidazol, y basados en tiourea, que son inhibidores de la decoloración, para materiales de construcción de titanio y de aleaciones de titanio. Como ejemplos específicos se puede mencionar el ácido mercaptobenzotriazolpropiónico, el ácido mercaptobenzotriazolsuccínico, benzotriazol, metilimidazol, metilmercaptotetrazol, tiourea, dimetiltiourea, sal de sodio de la trimercapto-S-triazina, y similares, que se pueden
- 55

usar solos o en combinaciones de dos o más. El contenido de inhibidores de la decoloración en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración es, preferiblemente, del 0,1 – 1,5% en peso, y más preferiblemente del 0,3 – 1,0% en peso. Es preferible no salir de este intervalo porque se hará difícil conseguir el efecto deseado como inhibidor de la decoloración.

- 5 El agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, puede funcionar también como un inhibidor de la decoloración mediante la adición de una resina fluorocarbonada y un material pulidor, y sometiendo las secciones decoloradas a un pulido después de su limpieza, puede producir una película de resina fluorocarbonada sobre la superficie de las secciones decoloradas e impedir, por ello, una decoloración adicional.

- 10 Ejemplos típicos de resinas fluorocarbonadas que se van a usar en la invención incluyen politetrafluoroetileno, copolímero de politetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y poli(fluoruro de vinilideno), y una resina fluorocarbonada adecuada para la invención es politetrafluoroetileno de bajo peso molecular que tiene baja energía superficial y puede impedir de forma eficaz la producción de sustancias decolorantes sobre las superficies de los materiales de construcción, de titanio y de aleaciones de titanio. El politetrafluoroetileno de bajo peso molecular se puede producir mediante algún método tal como la telomerización o molecularización mediante escisión por radiación. El
15 politetrafluoroetileno de bajo peso molecular, preferiblemente tiene un peso molecular de 2.000 – 500.000 y más preferiblemente 2.000 – 25.000. El politetrafluoroetileno de bajo peso molecular puede consistir también en politetrafluoroetileno solo, de bajo peso molecular, o puede ser un producto comercial suyo, tal como una dispersión diluida (por ejemplo, una dispersión con un contenido del 10 – 20% en peso), y cualquier producto comercial, son adecuados para su uso.

- 20 El contenido de la resina de fluorocarbono en el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración es, preferiblemente, del 0,5 – 3,0% en peso y, más preferiblemente, del 0,3 – 2,0% en peso.

- Los materiales pulidores que se van a usar en la presente invención se pueden seleccionar de entre partículas finas inorgánicas, de tipo, dureza y tamaño fino de partícula eficaz para suprimir la decoloración de las secciones decoloradas de los materiales de construcción, de titanio y de aleaciones de titanio. Como ejemplos se pueden
25 mencionar diamante, esmeril, granate, corindón, rubí, arena de sílice, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de circonio, γ -alúmina, y óxido de cromo. La dureza del material pulidor es, preferiblemente, 7 o superior (dureza Mohs) y más preferiblemente 8 o superior (dureza Mohs). No se prefiere una dureza inferior a 7 porque hará más difícil de conseguir el efecto de material pulidor. Se puede usar uno o más tipos de materiales pulidores, y sus tamaños medios de partícula son, preferiblemente, de 1 – 100 μm y, más preferiblemente, de 30 – 50 μm . Los
30 tamaños medios de partícula preferiblemente no están fuera de este intervalo porque esto puede hacer difícil conseguir el efecto como material pulidor. El contenido de material pulidor en el agente limpiador de la invención, que suprime la decoloración es, preferiblemente, del 10 – 30% en peso, y más preferiblemente del 15 -25% en peso. Es preferible no salir de este intervalo porque el efecto deseado como material pulidor se hace difícil de conseguir.

- 35 Ahora se explicará un método de limpieza que emplea el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración.

El agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, se aplica sobre las secciones decoloradas de los materiales de construcción, de titanio y de aleaciones de titanio, y luego se deja que penetre en las secciones decoloradas, de manera que se pueda llevar a cabo fácilmente la retirada de las secciones mediante lavado con agua.

- 40 El método de recubrimiento puede ser cualquier procedimiento deseado que permita que el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, se aplique sobre las secciones decoloradas, pero los métodos preferidos son la aplicación del recubrimiento con un cepillo de cerdas y la aplicación del recubrimiento con un rodillo de esponja, un rodillo para pintar o similares.

- 45 Se deja que el agente limpiador, supresor de la decoloración, aplicado sobre las secciones decoloradas del material de construcción, de titanio o aleación de titanio, permanezca durante un periodo de tiempo descrito y luego se retira y se limpia lavando con agua, tal como, por ejemplo, lavado con agua a alta presión (aproximadamente 30 – 100 kg/cm^2 , aproximadamente 10 – 50 L/minuto), o lavado con agua rociada a baja presión (igual o inferior a aproximadamente 10 kg/cm^2 , aproximadamente 5 – 30 L/minuto).

- 50 Un periodo de tiempo prescrito para permanecer después de la aplicación del agente limpiador, supresor de la decoloración, es eficaz para la penetración y disolución de la solución limpiadora en las secciones decoloradas, y permite que la retirada de secciones fuertemente decoloradas se lleve a cabo más eficazmente. El tiempo de permanencia se puede seleccionar como apropiado por el espesor de la sección decolorada y la fuerza ligada. Por ejemplo, un tiempo corto de permanencia (aproximadamente 10 – 15 minutos, por ejemplo) puede ser suficiente en ambientes con temperaturas del aire más altas (aproximadamente 25 – 35°C), mientras que se puede requerir un
55 tiempo de permanencia más largo (aproximadamente 30 minutos, por ejemplo) en ambientes con temperaturas del aire más bajas (aproximadamente 0 – 15°C).

El secado después del lavado con agua no está particularmente restringido siempre que no afecte negativamente a

la superficie del material de construcción, de titanio o de aleación de titanio, pero se prefiere el secado natural a temperatura ordinaria.

5 Un agente limpiador, supresor de la decoloración, que contiene una resina fluorocarbonada y un material pulidor según la invención, se puede aplicar también con un cepillo de cerdas o con un rodillo de esponja, rodillo para pintar o similares. En este caso, el agente limpiador no requerirá un tiempo de permanencia después de su aplicación, y el pulido se puede llevar a cabo usando un tejido para pulir como por ejemplo un tejido resinoso sin tejer, tanto manualmente como con una pulidora eléctrica, permitiendo por ello que la supresión de secciones fuertemente decoloradas se lleve a cabo eficazmente en periodos de tiempo más cortos.

10 El lavado con agua después del pulido puede ser una limpieza mediante lavado con agua como tal, por ejemplo lavado con agua a presión (aproximadamente 30 – 100 kg/cm², aproximadamente 10 – 50 L/minuto) o lavado con agua rociada a baja presión (igual o menor que aproximadamente 10 kg/cm², aproximadamente 5 – 30 L/minuto). El secado después del lavado con agua no está particularmente restringido siempre que no afecte negativamente a la superficie del material de construcción, de titanio o de aleación de titanio, pero se prefiere el secado natural a temperatura ordinaria. Las aguas de desagüe obtenidas a partir del lavado con agua se pueden neutralizar con cal apagada acuosa y sometida a tratamiento para la separación del precipitado, usando un agente floculante o similares.

15 La cobertura de la aplicación del agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, dependerá del grado de decoloración de las secciones decoloradas del material de construcción, de titanio o de aleación de titanio, y puede ser de 50 – 200 g/m², por ejemplo, y preferiblemente es de 80 – 150 g/m².

20 Ejemplos

La presente invención se explicará ahora con más detalle basándose en los siguientes ejemplos, que únicamente son ilustrativos y no restringen en modo alguno la invención.

Ejemplo 1 de composición (Ejemplo de composición de referencia)

Se preparó un agente limpiador, supresor de la decoloración, usando los componentes mostrados en la Tabla 1.

25 Tabla 1

Componente		Contenido (% en peso)
Fluoruro de sodio	(Morita Chemical Industries Co., Ltd.)	1,0
Fluoruro de potasio	(Morita Chemical Industries Co., Ltd.)	0,9
Citrato de amonio	(Fuso Chemical Co., Ltd.)	5,0
Ácido hidroxiaacético (70% en peso)	U.S. DuPont Corp.)	4,0
Etilenodiaminatetraacetato de tetrasodio	(Chelest Corp.)	1,0
Ácido hidroxietanodifosfónico	(Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.)	1,0
Poli(oxietileno)-lauril-éter	(Lion Corp.)	3,0
Acetato de poli(oxietileno)-lauril-éter	(Lion Corp.)	2,0
Ácido mercaptobenzotiazolsuccínico	(Ciba-Geigy Specialty Chemicals Corp.)	0,3
Dimetiltiourea	(Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.)	0,2
Polietilenglicol # 400	(NOF Corp.)	15,0
Agua purificada		66,6
		100

En un recipiente A de polietileno se puso el fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, citrato de amonio, ácido hidroxiaacético, etilenodiaminatetraacetato de tetrasodio y ácido hidroxietanodifosfónico, pesados en las proporciones listadas en la Tabla 1, se añadió la cantidad total de agua purificada y se efectuó una agitación para lograr la

completa disolución de la porción sólida.

A continuación, en un recipiente B de polietileno se puso el poli(oxietileno)-lauril-éter, acetato de poli(oxietileno)-lauril-éter, ácido mercaptobenzotiazolsuccínico y dimetiltiourea, pesados en las proporciones listadas en la Tabla 1, se añadió el polietilenglicol # 400, y se efectuó una agitación para completar la disolución.

- 5 El contenido del recipiente B se añadió luego al recipiente A de polietileno y se agitó para preparar una solución mixta uniforme.

- 10 La solución resultante después de mezclar tenía una viscosidad (medida a temperatura ordinaria con un viscosímetro Brookfield, a 30 rpm) de 80 mPa·s, y un pH de 4,0. Se añadió luego una pequeña cantidad de agua amoniacal al 28% en peso para ajustar el pH a 5,0 para usarlo como un agente limpiador, supresor de la decoloración (agente limpiador 1).

Ejemplo 2 de composición (Ejemplo de composición de referencia)

Se preparó un agente limpiador, supresor de la decoloración, usando los componentes mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente		Contenido (% en peso)
Borofluoruro de amonio	(Morita Chemical Industries Co., Ltd.)	0,5
Fluoruro de sodio	(Morita Chemical Industries Co., Ltd.)	1,0
Citrato de amonio	(Fuso Chemical Co., Ltd.)	5,0
Ácido hidroxiacético (70% en peso)	U.S. DuPont Corp.)	4,0
Etilenodiaminatetraacetato de tetrasodio	(Chelest Corp.)	1,0
Ácido hidroxietanodifosfónico	(Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.)	1,0
Poli(oxietileno)-lauril-éter	(Lion Corp.)	3,0
Acetato de poli(oxietileno)-lauril-éter	(Lion Corp.)	2,0
Ácido mercaptobenzotiazolsuccínico	(Ciba-Geigy Specialty Chemicals Corp.)	0,3
Trimercapto-S-triazina de sodio	(Sankyo Kasei Co., Ltd.)	0,2
Polietilenglicol # 300	(NOF Corp.)	15,0
Goma xantano	(CP Kelco Aps)	0,4
Agua purificada		66,6
		100

- 15 En un recipiente C de polietileno se pusieron el fluoruro de sodio, borofluoruro de amonio, citrato de amonio, ácido hidroxiacético, etilenodiaminatetraacetato de tetrasodio y ácido hidroxietanodifosfónico, pesados en las proporciones listadas en la Tabla 2, se añadió la cantidad total de agua purificada y se efectuó una agitación para lograr la completa disolución de la porción sólida.

- 20 A continuación, en un recipiente D de polietileno se pusieron el poli(oxietileno)-lauril-éter, acetato de poli(oxietileno)-lauril-éter, ácido mercaptobenzotiazolsuccínico y trimercapto-S-triazina de sodio, pesados en las proporciones listadas en la Tabla 2, se añadieron el polietilenglicol # 300 y la goma xantano y se efectuó una agitación para obtener una dispersión uniforme.

La dispersión del recipiente D de polietileno se añadió luego al recipiente C de polietileno y después de la adición de la cantidad total se agitó a 200 rpm durante 3 horas para obtener un líquido viscoso.

- 25 El líquido tenía una viscosidad (medida a temperatura ordinaria con un viscosímetro Brookfield, a 30 rpm) de 700 mPa·s, y un pH de 4,0. Se añadió luego una pequeña cantidad de agua amoniacal al 28% en peso para ajustar el

pH a 5,0 para usarlo como un agente limpiador, supresor de la decoloración (agente limpiador 2).

Ejemplo 3 de composición

Se preparó un agente limpiador supresor de la decoloración de la invención usando los componentes mostrados en la Tabla 3.

5 Tabla 3

Componente		Contenido (% en peso)
Fluoruro de sodio	(Morita Chemical Industries Co., Ltd.)	1,0
Citrato de amonio	(Fuso Chemical Co., Ltd.)	5,0
Ácido hidroxiaacético (70% en peso)	U.S. DuPont Corp.)	4,0
Etilenodiaminatetraacetato de tetrasodio	(Chelest Corp.)	1,0
Ácido hidroxietanodifosfónico	(Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.)	1,0
Poli(oxietileno)-lauril-éter	(Lion Corp.)	3,0
Acetato de poli(oxietileno)-lauril-éter	(Lion Corp.)	2,0
Ácido mercaptobenzotiazolsuccínico	(Ciba-Geigy Specialty Chemicals Corp.)	0,3
Trimercapto-S-triazina de sodio	(Sankyo Kasei Co., Ltd.)	0,2
Polietilenglicol # 300	(NOF Corp.)	15,0
Goma xantano	(CP Kelco Aps)	0,4
Polvo fino de alúmina	(Showa Denko K.K.)	20,0
Politetrafluoroetileno (dispersión al 15% en peso)	(U.S. DuPont Corp.)	6,0
Agua purificada		41,1
		100

10 En un recipiente E de polietileno se pusieron el fluoruro de sodio, citrato de amonio, etilenodiaminatetraacetato de tetrasodio, ácido hidroxiaacético, y ácido hidroxietanodifosfónico, pesados en las proporciones listadas en la Tabla 3, se añadió la cantidad total de agua purificada y se efectuó una agitación para lograr la completa disolución de la porción sólida.

A continuación, en un recipiente F de polietileno se pusieron el poli(oxietileno)-lauril-éter, acetato de poli(oxietileno)-lauril-éter, ácido mercaptobenzotiazolsuccínico y el polietilenglicol # 300, pesados en las proporciones listadas en la Tabla 3 y se agitaron hasta formar una disolución mixta uniforme, y se añadió la goma xantano en pequeñas proporciones a la vez para obtener una dispersión uniforme.

15 La dispersión del recipiente F de polietileno se añadió luego al recipiente E de polietileno mientras se agitaba, y después de la adición de la cantidad total, la dispersión de politetrafluoroetileno se añadió adicionalmente y se efectuó una agitación a 200 rpm durante 6 horas para obtener un líquido viscoso. A continuación, se añadieron las partículas finas de alúmina pesadas en la cantidad listada al recipiente E de polietileno en pequeñas porciones a la vez, y después de la adición se efectuó una agitación a 200 rpm durante 2 horas para obtener un líquido viscoso
20 uniforme.

El líquido tenía una viscosidad (medida a temperatura ordinaria con un viscosímetro Brookfield, a 30 rpm) de 3200 mPa·s, y un pH de 4,5. Se añadió luego una pequeña cantidad de agua amoniacal al 28% en peso para ajustar el pH a 5,0 para usarlo como un agente limpiador supresor de la decoloración (agente limpiador 3).

Ejemplo 1

Se preparó una muestra de ensayo usando un material de construcción, de titanio TP270C, laminado en frío, según JIS H4600, con acabado superficial mediante recocido en una atmósfera de gas argón, y que tiene la superficie recocida con acabado mate realizado por laminado con un rodillo rugoso. Este material que ha estado expuesto a un ambiente al aire libre durante 7 años, se cortó en muestras con dimensiones de 1,2 mm de espesor, 60 mm de anchura y 80 mm de longitud, según JIS K2246 4.2.1. La tonalidad de cada una de las muestras de ensayo era negra luminosa con un matiz púrpura-dorado, y el espesor de la tonalidad era de 70 – 80 nm (medido usando un espectrómetro de electrones con sondeo de JEOL Co., Ltd.). Se usó el mismo material de construcción de titanio sin exposición al aire libre para la base de la evaluación mediante el siguiente examen visual.

Los agentes limpiadores, supresores de la decoloración, preparados en los Ejemplos 1 y 2 de composición (agentes limpiadores 1 y 2), se usaron para un ensayo de limpieza por supresión sobre las secciones decoloradas de las muestras anteriormente mencionadas. Las muestras fueron recubiertas uniformemente con los agentes limpiadores 1 y 2, supresores de la decoloración, usando un cepillo de cerdas. La cobertura de la aplicación del agente 1 fue de 65 – 70 g/m² y la cobertura de la aplicación del agente 2 fue de 95 – 100 g/m². Los agentes limpiadores se lavaron con agua usando agua corriente para los tiempos de envejecimiento de 15, 30 y 45 minutos, después de la aplicación y luego se secó, y se examinaron visualmente los cambios en las secciones decoloradas de las muestras.

Como un ejemplo comparativo, se realizó también un ensayo de limpieza usando un agente neutralizador que se puede conseguir comercialmente (Mama Lemon, producto de Lion Corp.), produciendo los resultados mostrados como Ejemplo comparativo 1. Se usó una esponja para recubrir uniformemente una muestra de ensayo, y se usó también una esponja para limpiar la superficie de la muestra de ensayo bajo agua corriente fluyente, con tiempos de envejecimiento de 15, 30 y 45 minutos después de aplicar el recubrimiento.

Las secciones decoloradas de las muestras de ensayo limpiadas se evaluaron visualmente por, al menos, cinco evaluadores. Casi todos los evaluadores confirmaron que las muestras tratadas, después de un tiempo de envejecimiento de 30 minutos, usando el agente limpiador 1 ó 2 eran comparables a la muestra de ensayo no expuesta.

La tabla 4 muestra los resultados del ensayo de supresión de la decoloración. Se evaluó la proporción de decoloración suprimida usando un área de medida de 50 x 50 mm de la chapa de medida, según JIS K2246 Salt Spray Test (Ensayo de rociado salino) 4.3.4. La evaluación se realizó en una escala de 3 niveles, A, B y C, con evaluación de A para una muestra de ensayo que no tiene decoloración comparada con el material no expuesto, evaluación de B para una muestra de ensayo con una escasa decoloración remanente (que permanece sobre más del 0% y menos del 10% del área), y la evaluación C para una muestra de ensayo con una decoloración remanente sobre el 10 – 20% del área. Los valores entre paréntesis a la derecha de las letras de las evaluaciones A-C son los resultados de la medida de la diferencia de color antes y después del ensayo de limpieza, y se usó la diferencia de color $[\Delta E = \{(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2\}^{1/2}]$ antes y después del ensayo como la base para evaluar la resistencia a la decoloración. Aquí, L^*_1 , a^*_1 y b^*_1 representan los resultados de las medidas para la tonalidad antes del ensayo de decoloración, y L^*_2 , a^*_2 y b^*_2 representan los resultados de las medidas para la tonalidad después del ensayo de decoloración, basado en el índice de color $L^*a^*b^*$ especificado en el método de JIS Z8729.

Tabla 4

	Tiempo de envejecimiento después de aplicar el agente limpiador (temperatura ordinaria)		
	Después de 15 minutos	Después de 30 minutos	Después de 45 minutos
Muestra de decoloración recubierta con el Ej. de comp. 1	C ($\Delta E = 25,4$)	C ($\Delta E = 24,7$)	C ($\Delta E = 23,8$)
Muestra de decoloración recubierta con agente limpiador 1 (ejemplo de referencia)	C ($\Delta E = 14,3$)	A ($\Delta E = 3,4$)	A ($\Delta E = 3,2$)
Muestra de decoloración recubierta con agente limpiador 2 (ejemplo de referencia)	B ($\Delta E = 8,3$)	A ($\Delta E = 2,8$)	A ($\Delta E = 2,7$)
Muestra de decoloración recubierta con agente limpiador 3	B ($\Delta E = 7,9$)	A ($\Delta E = 2,6$)	A ($\Delta E = 2,5$)

Ejemplo 2

Se preparó una muestra de ensayo usando un material de construcción de titanio TP270C laminado en frío, conforme a JIS H4600, acabado superficialmente por recocido en una atmósfera de gas argón, y se expuso a un

ambiente exterior durante 7 años. El material se cortó en muestras con dimensiones de 1,2 mm de espesor, 60 mm de anchura y 80 mm de longitud. A continuación, se recubrió con el agente limpiador 3 usando un rodillo de esponja para pintar. La cobertura de la aplicación fue 110-120 g/m².

- 5 Después de recubrir, la muestra se sometió inmediatamente a un pulido con movimientos repetidos de 10, 30 y 50 golpes usando una herramienta de pulido con un tejido no tejido de uretano y a continuación se limpió con agua del grifo, después de lo cual la proporción de decoloración se examinó visualmente. Casi todos los cinco o más evaluadores que llevaron a cabo el examen confirmaron que la muestra de ensayo sometida a 30 golpes de pulido fue comparable a la muestra de ensayo no expuesta.

Tabla 5

	Número de golpes de pulido con tejido no tejido de uretano después de recubrir con el agente limpiador		
	10 golpes	30 golpes	50 golpes
Muestra decolorada recubierta con agente limpiador 3	C	A	B

- 10 La tabla 5 muestra los resultados del ensayo de supresión de la decoloración. La evaluación se llevó a cabo en una escala de 3 niveles de A, B y C, con evaluación de A para una muestra de ensayo sin ninguna decoloración comparada con el material no expuesto, evaluación de B para una muestra de ensayo sin ninguna decoloración pero con ligeras raspaduras sobre el 5-10% del área, y evaluación de C para una muestra de ensayo con ligera decoloración que permanece sobre el 10-20% del área.

15 El agente limpiador, supresor de la decoloración, para secciones decoloradas de materiales de construcción de titanio, según la presente invención, es aplicable industrialmente debido a sus números efectos que incluyen los siguientes (1) a (4).

- 20 (1) Se proporciona un agente limpiador, supresor de la decoloración, que permite la supresión de las secciones decoloradas en materiales de construcción, de titanio y de aleaciones de titanio, mediante lavado con agua.

- 25 (2) El agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, proporciona protección libre de decoloración durante periodos prolongados debido a la función de una película de resina fluorocarbonada y un inhibidor de la decoloración que imparte una excelente resistencia a la decoloración a áreas de los materiales de construcción de titanio y aleaciones de titanio que han sido limpiadas mediante una simple operación. Es decir, proporciona una propiedad anti-decoloración que persiste hasta la siguiente limpieza, incluso bajo condiciones de contacto con ambientes muy polucionados tales como grandes ciudades.

- 30 (3) En la operación de limpieza que usa el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, no se requiere una experiencia especial para la supresión de las secciones decoloradas producidas sobre las superficies de los materiales de construcción de titanio o de aleaciones de titanio que han estado en uso durante periodos prolongados, tales como tejados y paredes al aire libre, mientras que se exhibe un excelente efecto supresor de la decoloración.

- 35 (4) La operación de limpieza que usa el agente limpiador de la invención, supresor de la decoloración, se puede llevar a cabo sobre tejados y sus paredes adyacentes que están hechas de materiales de construcción de titanio y aleaciones de titanio, en un ambiente de trabajo satisfactorio sin dispersión ni goteo del agente limpiador, supresor de la decoloración. El agua de drenaje obtenido a partir del agua de lavado se puede neutralizar con cal apagada acuosa y ser sometida a tratamiento para la separación del precipitado usando un agente floculante o similares.

REIVINDICACIONES

1. Un agente limpiador supresor de la decoloración para materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, que comprende al menos una sal de ácido inorgánico soluble en agua, un ácido orgánico o una sal de ácido orgánico, un agente tensioactivo, un disolvente hidrocarbonado hidrófilo que contiene oxígeno, un material pulidor, una resina fluorocarbonada y agua, donde el pH del agente limpiador es 4,0 a 5,5.
2. El agente limpiador supresor de la decoloración para materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, según la reivindicación 1, en el que el material pulidor es, al menos, uno seleccionado del grupo consistente en diamante, esmeril, granate, corindón, rubí, arena de sílice, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de circonio, γ -alúmina, y óxido de cromo.
3. El agente limpiador, supresor de la decoloración, para materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el contenido del material pulidor es del 10 - 30% en peso.
4. Un método de limpieza con supresión de la decoloración, para materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, en el que las secciones decoloradas de un material de construcción, de titanio o de aleación de titanio, se recubren con el agente limpiador, supresor de la decoloración, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y se deja que permanezca durante un periodo de tiempo prescrito, y luego dicho agente limpiador se quita mediante el lavado con agua de las secciones recubiertas.
5. El método de limpieza con supresión de la decoloración, para materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, según la reivindicación 4, en el que el agente limpiador, supresor de la decoloración, aplicado sobre las secciones decoloradas del material de construcción, de titanio o de aleación de titanio, se quita mediante lavado con agua a alta presión (aproximadamente 30 -100 kg/cm², aproximadamente 10 – 50 L/minuto) o mediante lavado con agua rociada a baja presión (igual o inferior a aproximadamente 10 kg/cm², aproximadamente 5-30 L/minuto) después de permanecer durante un periodo de tiempo prescrito.
6. El método de limpieza con supresión de la decoloración, para materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque dichas secciones recubiertas son sometidas a pulido después de dicho recubrimiento, si es necesario después de permanecer durante un periodo de tiempo prescrito, antes de lavar con agua.
7. El método de limpieza con supresión de la decoloración, para materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, según la reivindicación 6, en el que el agente limpiador, supresor de la decoloración, se quita mediante lavado con agua después de pulir.
8. El método de limpieza con supresión de la decoloración, para materiales de construcción, de titanio y aleaciones de titanio, según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que la cobertura de la aplicación del agente limpiador, supresor de la decoloración, es de 50 - 200 g/m².