

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 187**

51 Int. Cl.:

C23G 5/032 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

C11D 7/26 (2006.01)

C11D 7/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2012** **PCT/EP2012/062557**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013** **WO13000998**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2012** **E 12730950 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2726649**

54 Título: **Composiciones desengrasantes derivadas de ácido levulínico (un compuesto obtenible de biomasa) y un proceso para desengrasar superficies metálicas**

30 Prioridad:

29.06.2011 EP 11382221

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2017

73 Titular/es:

INSTITUT UNIV. DE CIÈNCIA I TECNOLOGÍA, S.A.
(100.0%)
C/ Álvarez de Castro, 63
08100 Mollet del Vallès, Barcelona, ES

72 Inventor/es:

BAYARRI FERRER, NATIVIDAD;
GALIÀ PRATS, LIDIA;
ESTÉVEZ COMPANYY, CARLES y
CASTELLS BOLIART, JOSEP

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 646 187 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

Composiciones desengrasantes derivadas de ácido levulínico (un compuesto obtenible de biomasa) y un proceso para desengrasar superficies metálicas

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para desengrasar superficies metálicas con una composición de disolventes ecológicos derivados de ácido levulínico y que se utilizan en un amplio espectro de sectores industriales (es decir, automoción, construcción, electrónica).

Antecedentes de la invención

[0002] Los protectores metálicos se utilizan para evitar la corrosión de metales durante su fabricación, almacenamiento y transporte. Las partes metálicas o superficies deben desengrasarse antes de las posteriores operaciones de procesamiento del metal. Durante los últimos años, se han realizado grandes esfuerzos en el desarrollo de disolventes más ecológicos como alternativas a los disolventes clorados, tales como el tricloroetileno, como agentes desengrasantes en el procesamiento de superficies metálicas.

[0003] Recientemente se han propuesto varias composiciones de disolventes que contienen nitrógeno derivados de ácidos grasos naturales como alternativas a composiciones de disolventes basados en cloro para desengrasar superficies metálicas (J. Bigorra, J. Raya, R. Valls, C. Estévez, L. Galià and J. Castells, EP 08 007 673.0, 2008 (Cognis/IUCT). Aunque estos disolventes son tan eficaces como el tricloroetileno en cuanto a la eficacia desengrasante, también presentan un potencial de emisión de VOC intrínsecos bajo y un perfil ambiental de salud y de seguridad mucho mejores.

[0004] Los presentes inventores han desarrollado nuevas composiciones de disolventes libres de nitrógeno derivados de ácido levulínico. El ácido levulínico se puede obtener de un amplio espectro de cargas de alimentación, incluyendo sacarosa, almidón y lignocelulosa. La preparación de ácido levulínico a partir de carbohidratos mediante la acción de ácidos minerales es conocida de G. J. Mulder, J. Prakt. Chem. 21, 219 (1840), citada en la Patente de Estados Unidos No. 5.189.215. Sin embargo, se obtienen rendimientos pobres de ácido levulínico (< 25%) debido a la formación de ácido fórmico y otros subproductos, que reducen significativamente la selectividad de la reacción. Los avances tecnológicos recientes han superado el problema de rendimiento y selectividad y proporcionan tecnologías rentables para la fabricación de ácido levulínico económico a gran escala. Por ejemplo, Fitzpatrick *et al.* (Patente de Estados Unidos No. 4.897.947) describe un método de degradación de la lignocelulosa a furfural y ácido levulínico. Ghorpade, *et al.* (Patente de Estados Unidos No. 5.859.263).

[0005] Más particularmente, la presente invención pretende sustituir disolventes desengrasantes comerciales conocidos en el mercado por nuevas composiciones que son más eficaces, seguras y ecológicas, y permiten realizar operaciones de desengrasado del metal con parámetros altamente variables, con superficies metálicas de diferente tamaño y forma, minimizando la emisión por difusión, la liberación de aire contaminado durante la carga y descarga y la liberación del disolvente de las superficies metálicas limpiadas.

[0006] Hernando Guerrero *et al.*, en "PpT Behaviour of Several Chemicals from Biomass", ENERGY FUELS, Vol. 25, No. 7, 6 junio 2011, páginas 3009-3013, describen el estudio de propiedades físico-químicas de varios presuntos disolventes con la disposición de datos de presión-densidad-temperatura. Entre ellos, se citan el levulinato de etilo y el levulinato de butilo, pero no hay mención o sugerencia de que estos compuestos se puedan comportar como una composición desengrasante, ni como disolvente. Los resultados y discusión de este documento no conducen a ninguna conclusión sobre la aplicación industrial para estos compuestos.

[0007] WO2011/107712 se refiere a un proceso para sintetizar una composición que incluye al menos un éster de ácido derivado de biomasa y un biodisolvente orgánico. Dicho proceso se lleva a cabo mediante la reacción de al menos un ácido derivado de biomasa y al menos un alcohol en presencia de un catalizador ácido y el biodisolvente orgánico, obteniendo finalmente una mezcla de éster y biodisolvente. Ninguno de los ejemplos mostrados emplea ácido levulínico para obtener el correspondiente éster y no se menciona o sugiere el uso final como composición desengrasante para el éster de ácido levulínico empleado. Adicionalmente, el producto obtenido con dicha síntesis es una mezcla de compuestos.

[0008] Un primer objeto de la presente invención se refiere a un proceso para desengrasar superficies metálicas utilizando la composición tal como se describe en el presente documento.

[0009] Un segundo objeto se refiere a la utilización de una composición tal como se describe en el presente documento para desengrasar superficies metálicas.

Breve descripción de los dibujos

[0010]

La figura 1 muestra un diagrama de flujo de un proceso desengrasante utilizando la composición de disolventes tal como se describe en el presente documento con aclarado con agua opcional.

- 5 La figura 2 indica las etapas del proceso para una operación de desengrasado del metal en la que el disolvente se elimina finalmente mediante evaporación.

10 La figura 3 muestra un gráfico que indica el valor de Eficacia de Eliminación (%) normalizado a tricloroetileno para los disolventes de éster de ácido levulínico (LAOC). En todos los casos, el proceso de desengrasado de metales va seguido de un aclarado con agua para eliminar el exceso de disolvente.

La figura 4 muestra ejemplos del desengrasado de superficies de partes metálicas según el ejemplo 3.

- 15 A: Control (desengrasado con tricloroetileno)
B: Metal protegido con protector ceroso
C: LAOC-4 (Levulinato de butilo); 10 min a 41°C

20 La figura 5 muestra la comparación de partes metálicas sinterizadas, donde la parte oscura está protegida con grasa y la parte clara muestra una eliminación satisfactoria de la grasa.

Descripción detallada de la invención

25 **[0011]** La presente invención se refiere a un proceso para desengrasar una superficie metálica y utilización de una composición para desengrasar una superficie metálica tal como se establece en las reivindicaciones.

[0012] La presente descripción describe una composición desengrasante que comprende al menos un éster de ácido levulínico según la fórmula general (I)



30 en la que R¹ es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, que tiene de 2 a 56 átomos de carbono, en la que dicho radical hidrocarburo está opcionalmente hidroxisustituido. Debe entenderse que la cifra de 56 átomos de carbono puede ser posible cuando el correspondiente grupo alcohol está compuesto de unidades monoméricas unidas por un proceso de oligomerización. Es bien conocido en la técnica que si el radical hidrocarburo R¹ deriva de ácidos grasos naturales, el número habitual de átomos de carbono en la cadena varía de 6 a 22. Preferiblemente, dicho R¹ es un radical hidrocarburo que tiene 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono.

40 **[0013]** El ácido levulínico para obtener dicho éster de ácido levulínico se puede obtener de cualquier fuente disponible, pero preferiblemente de biomasa, ya que actualmente es la principal fuente para su obtención.

45 **[0014]** Dicha acción desengrasante se lleva a cabo sobre una superficie metálica (también conocida como partes metálicas en la técnica), entendiéndose por "superficie metálica", las superficies de un metal en estado sólido, aleaciones en estado sólido y uno o más metales en estado sólido previamente sometidos a un tratamiento de superficie. Las superficies metálicas preferidas son acero, acero inoxidable, hierro fundido, aluminio y metales sinterizados.

50 **[0015]** La acción desengrasante se lleva a cabo preferiblemente sobre manchas, grasas y/o conservantes hallados en las superficies metálicas.

55 **[0016]** Sorprendentemente, se ha observado que los ésteres de ácido levulínico desengrasan de manera eficaz las superficies metálicas con unas eficacias desengrasantes equivalentes al tricloroetileno, independientemente de si las superficies metálicas se han protegido por formulaciones conservantes de metales con una base de disolvente o ceroso. Además, la composición, tal como se describe en el presente documento, presenta un perfil (eco)toxicológico mejor cuando se compara con tricloroetileno que se ha clasificado como un probable carcinógeno por muchas autoridades sanitarias llevando una frase de riesgo R45. La siguiente tabla compara las propiedades ecológicas, de salud y seguridad de tres ésteres de levulinato diferentes.

Propiedades EHS	LAOC4	LAOCi4	LAOC5
Citotoxicidad , <i>in vitro</i> NRU, IC50 (mg/mL). Experimental.	5,7 No citotóxico	4,4 No citotóxico	16,6 No citotóxico
Mutagenicidad , Test de Ames. Experimental.	No Mutagénico	No Mutagénico	No Mutagénico

Toxicidad aguda en peces , experimental, LC50 (mg/L). Facilidad de Biodegradabilidad , Calculada.	< 100 Sí Baja ecotoxicidad.	< 100 Sí Baja ecotoxicidad.	< 100 Sí Baja ecotoxicidad.
Clasificación de VOC según la presión de vapor. Calculada.	< 0,1 hPa No VOC	< 0,1 hPa No VOC	< 0,1 hPa No VOC
Punto de inflamación , copa cerrada, °C. Calculado.	88 Baja inflamabilidad	70 Baja inflamabilidad	97 Baja inflamabilidad
LAOC4: levulinato de butilo LACO4: levulinato de iso-butilo LAOC5: levulinato de pentilo			

[0017] Por lo tanto, a partir de estos datos se deduce que la composición descrita en el presente documento presenta propiedades ecológicas, de salud y seguridad (EHS) excelentes, en particular sin ser citotóxico, ni mutagénico ni liberar compuestos orgánicos volátiles (VOC).

[0018] Un primer objeto de la presente invención se refiere a un proceso para desengrasar una superficie metálica tal como se define en el presente documento, tales como las utilizadas en la fabricación de componentes de automoción y la construcción, que comprende la etapa de poner en contacto dicha superficie metálica con una composición que comprende al menos un éster de ácido levulínico según la fórmula general (I)



en la que R¹ es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, que tiene de 2 a 56 átomos de carbono, en la que dicho radical hidrocarburo está opcionalmente hidroxisustituido. En una realización preferida, dicho R¹ es un radical hidrocarburo que tiene 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono.

[0019] Dicho contacto entre la composición, tal como se describe en el presente documento, y la superficie metálica se puede llevar a cabo:

- Mediante pulverización de la composición, tal como se describe en el presente documento, sobre la superficie metálica; o
- Mediante inmersión de la superficie metálica en la composición, tal como se describe en el presente documento, opcionalmente utilizando ultrasonidos. (véase la figura 2)

[0020] La composición restante sobre la superficie metálica después del tratamiento de desengrasado, es decir el contacto entre la composición desengrasante y la superficie metálica, se puede eliminar mediante evaporación forzada (a través de una corriente de aire caliente o evaporación a presión reducida) (véase la figura 2) o alternativamente mediante aclarado con agua (véase la figura 1). Tanto la composición de disolvente como el agua se pueden separar y reutilizar en los procesos respectivos.

[0021] A diferencia de las formulaciones desengrasantes acuosas, la utilización de las composiciones descritas en el presente documento evita la generación de corrientes de aguas residuales, reduciendo significativamente de este modo los costes de gestión medioambiental. Además, la baja presión de vapor de los ésteres de levulinato (menos de 0,1 hPa a 25°C) minimiza la generación de emisiones por difusión a la atmósfera. Estas propiedades, combinadas con una alta capacidad de reutilizar y reciclar de los ésteres de levulinato, permite establecer un proceso seguro, eficiente y rentable que por último suministra una superficie metálica acondicionada adecuadamente para un uso inmediato en posteriores etapas del proceso de acabado del metal.

[0022] El segundo objeto de la presente invención se refiere al uso de una composición que comprende al menos un éster de ácido levulínico según la fórmula general (I)



en la que R¹ es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, que tiene de 2 a 56 átomos de carbono, en la que dicho radical hidrocarburo está opcionalmente hidroxisustituido para desengrasar una superficie metálica. Preferiblemente, dicho R¹ es un radical hidrocarburo que tiene 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono, para desengrasar una superficie metálica.

[0023] Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplos

Ejemplo comparativo. Inmersión en disolvente seguido de aclarado con agua

[0024] Para la evaluación, se utilizó un método comparativo en el que se comparan la eficacia de eliminación (*RE*) de varios disolventes alternativos con un valor de *RE* obtenido para el desengrasante estándar industrial, tricloroetileno.

[0025] La eficacia de eliminación (*RE*) mide en porcentaje (%) el grado de eliminación de materiales orgánicos (protector metálico y/o disolvente) de la superficie de las partes metálicas. En el test de eficacia de eliminación, se eliminó la grasa de diez piezas metálicas con grasa mediante el proceso de desengrasado. El proceso estándar se lleva a cabo poniendo en contacto el disolvente con diez piezas metálicas que se trataron previamente con el protector metálico. Las partes metálicas se sumergen en el disolvente sin agitación durante 10 minutos en un volumen de disolvente nuevo seguido de tres ciclos consecutivos de lavado mediante inmersión en agua limpia. La cantidad de material orgánico (grasa y/o disolvente) que no se eliminó mediante el proceso ensayado se determinó mediante el peso directo después de la eliminación de residuos orgánicos de las partes metálicas mediante un proceso de limpieza estándar con tricloroetileno.

[0026] La eficacia de eliminación (*RE*) para un disolvente desengrasante estándar en la industria, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, está entre 94-98% dependiendo de la naturaleza del conservante (Tabla 1). Estos valores de *RE* se utilizaron para comparar con los resultados obtenidos por los disolventes analizados y para determinar su efectividad en comparación con tricloroetileno.

Tabla 1: Valor de eficacia de eliminación (%) para tricloroetileno

Conservante	A (base disolvente)	B (base cerosa)
RE (%)	94,2	98,1

El conservante A es un conservante con una base de disolventes. Los hidrocarburos aromáticos se utilizan a menudo en formulaciones de conservantes.

El conservante B es un conservante con base cerosa.

[0027] En comparación con el conservante de base cerosa, un protector metálico con base de disolventes deja una capa más fina de conservante en la superficie metálica cuando el disolvente se evapora después de la aplicación.

Ejemplo 1

Estudios desengrasantes con disolventes de éster del ácido levulínico (LAOC).

[0028] Se estudió la eficacia desengrasante de la familia de disolventes LAOC. Estos experimentos eliminan la grasa de diez piezas con grasa según el proceso descrito anteriormente. Este experimento se llevó a cabo para dos grasas diferentes y los resultados obtenidos se describen en la tabla 2.

Tabla 2: Eficacia de eliminación normalizada con respecto a tricloroetileno para disolventes de éster del ácido levulínico (LAOC)

Disolvente	Conservante basado en disolventes	Conservante ceroso
Tricloroetileno	100,0	100,0
Levulinato de etilo (LAOC-2)	53,0	70,9
Levulinato de propilo (LAOC-3)	79,6	81,7
Levulinato de iso-propilo (LAOC-3i)	-	87,0
Levulinato de butilo (LAOC-4)	79,0	99,9
Levulinato de iso-butilo (LAOC-4i)	87,8	96,4
Levulinato de pentilo (LAOC-5)	37,7	89,3
Levulinato de hexilo (LAOC-6)	-	56,0
Levulinato de octilo (LAOC-8)	-	61,0

[0029] Los valores en la tabla 2 son valores en porcentaje.

[0030] Estos resultados también se muestran en un gráfico en la figura 3.

Ejemplo 2Recuperación y regeneración de disolvente

- 5 **[0031]** La recuperación y capacidad de reutilización de los disolventes es crítico con el fin de tener un proceso económicamente viable. La capacidad de reutilización de levulinato de butilo (LAOC-4) se ha estudiado para ambos conservantes. La metodología implicaba la recuperación y la reutilización del disolvente varias veces sin ninguna purificación anterior. Los resultados se indican en la Tabla 3.

10 **Tabla 3:** Capacidad de reutilización de LAOC-4 (valores normalizados con tricloroetileno = 100).

EI	Número de ciclos	Conservante basado en disolventes	Conservante ceroso
	1	74,4	98,0
	2	78,2	93,2
	4	62,2	93,4
	7	69,7	85,9
	10	---	84,6

- 15 **[0032]** El conservante basado en disolventes pierde eficacia después de 7 ciclos. En el caso del conservante ceroso, el disolvente se puede reutilizar 10 veces sin una pérdida de eficacia inferior al 15%.

- 20 **[0033]** Tal como se indica en la Tabla 2, los derivados de los isómeros de levulinato de propilo y butilo producen valores desengrasantes muy prometedores para los dos conservantes analizados y muestran un rendimiento excelente en la eliminación de manchas, grasa y especialmente conservantes de las superficies metálicas. Ambos disolventes son una alternativa a sustituir el tricloroetileno en el desengrasado de metales. Además, los disolventes se pueden aclarar fácilmente con agua, recoger y a continuación reciclar sin ninguna purificación adicional.

Ejemplo 3. Inmersión en un baño de ultrasonidos y evaporación del disolvente.

- 25 **[0034]** Se ha desarrollado un proceso general de desengrasado con ultrasonidos seguido de la evaporación del disolvente. Se utilizaron dos partes metálicas diferentes representativas para evaluar la eficacia desengrasante de LAOC-4. En primer lugar, se utilizó una parte metálica de acero con un grado bajo de resistencia desengrasante. En segundo lugar, se evaluó una parte metálica de acero sinterizado que representa la parte metálica más exigente y difícil de desengrasar debido a la porosidad intrínseca de los materiales sinterizados (tabla 4).

30 **Tabla 4:** Comparación de los parámetros operativos para el proceso desengrasante con tricloroetileno (TRI) y LAOC-4.

	Desengrasado de la superficie de partes metálicas		Desengrasado de partes metálicas sinterizadas	
	TRI	LAOC-4	TRI	LAOC-4
Sistema desengrasante	Inmersión	Ultrasonido	Inmersión	Ultrasonido
Temperatura	20 °C	41 °C	110 °C	58 °C
Tiempo	3 min	10 min	3 h	3 h
Eliminación de disolvente	Evaporación	Evaporación	Evaporación	Evaporación
Condiciones de la eliminación de disolvente	3 min a 20 °C	23 s a 117 °C	120 °C	3 h a 120 °C, P< 1 mmHg
Eficacia de eliminación (%)	100	100	-	-
Porcentaje de pérdida de masa (%)	-	-	0,93	0,97

- 35 **[0035]** El LAOC-4 muestra una eficacia desengrasante similar a la del tricloroetileno (TRI) cuando las partes metálicas del acero se someten a un desengrasado por ultrasonidos durante 10 minutos en un baño de disolventes a 41 °C. La evaporación se realiza con una corriente de aire caliente a 117 °C durante 23 s (figura 3).

- 40 **[0036]** Las partes metálicas sinterizadas sometidas a un desengrasado por ultrasonidos seguido de evaporación con una corriente de aire caliente a 200°C mostraron un deterioro parcial de la parte metálica probablemente debido

a la combustión parcial del disolvente. Sin embargo, cuando la evaporación del disolvente se realiza a presión reducida, LAOC-4 produjo mejores resultados que el tricloroetileno (figura 4).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para desengrasar una superficie metálica que comprende la etapa de poner en contacto dicha superficie metálica con una composición que comprende al menos un éster de ácido levulínico según la fórmula general (I)



10 en la que R^1 es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, que tiene de 2 a 56 átomos de carbono, en la que dicho radical hidrocarburo está opcionalmente hidroxisustituido.

15 2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que R^1 en la fórmula general (I) es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, que tiene 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono, en el que dicho radical hidrocarburo está opcionalmente hidroxisustituido.

3. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho contacto entre la composición y la superficie metálica se realiza mediante la pulverización de la composición sobre la superficie metálica.

20 4. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho contacto entre la composición y la superficie metálica se realiza mediante la inmersión de la superficie metálica en la composición, opcionalmente utilizando ultrasonidos.

25 5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición restante después del contacto con la superficie metálica se elimina mediante evaporación forzada.

6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición restante después del contacto con la superficie metálica se elimina mediante aclarado con agua.

30 7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, en el que la composición restante extraída se reutiliza en el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8.- Uso de una composición que comprende al menos un éster de ácido levulínico según la fórmula general (I)



35 en la que R^1 es un radical hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático o aromático, que tiene de 2 a 56 átomos de carbono, en la que dicho radical hidrocarburo está opcionalmente hidroxisustituido, para desengrasar una superficie metálica.

Figura 1

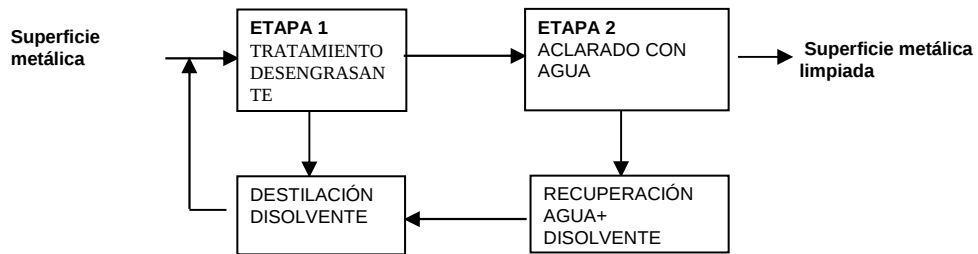


Figura 2

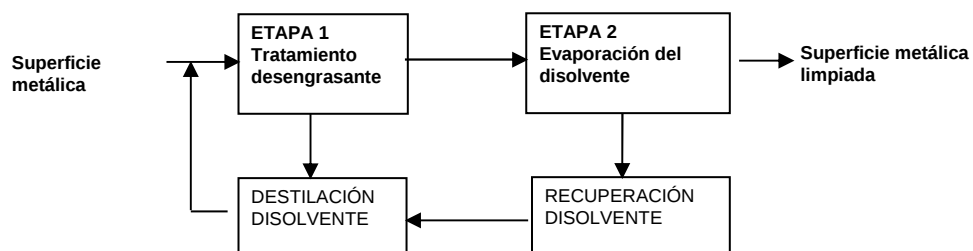


Figura 3

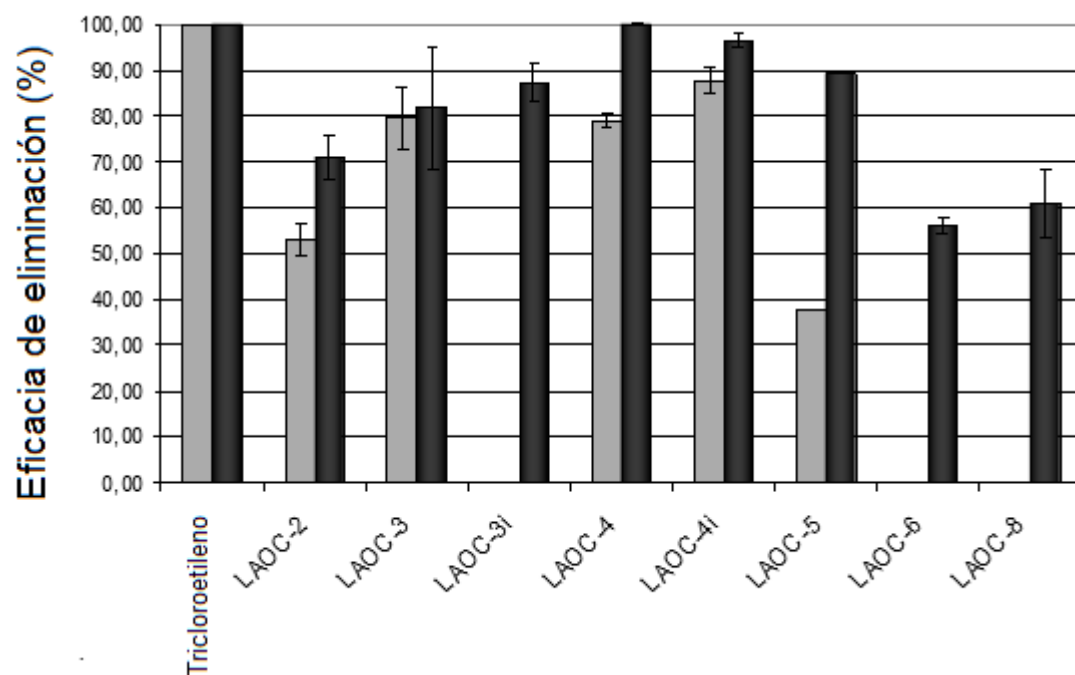
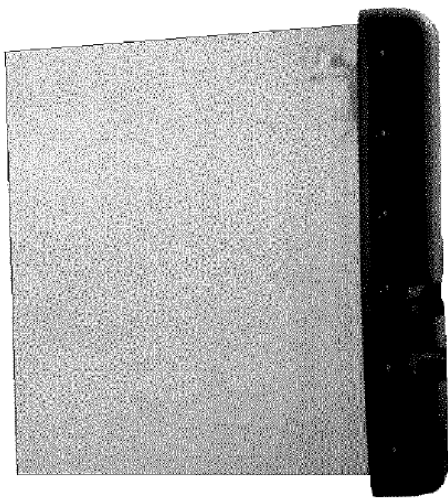
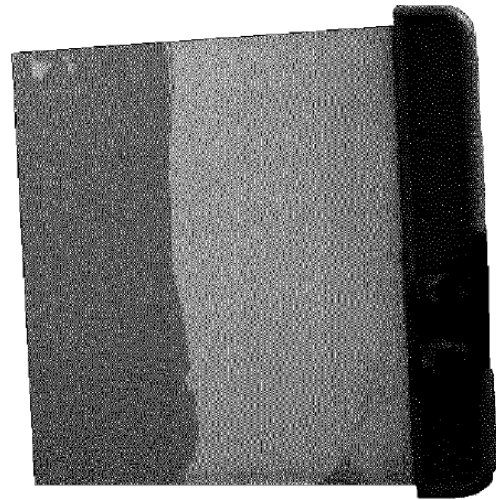


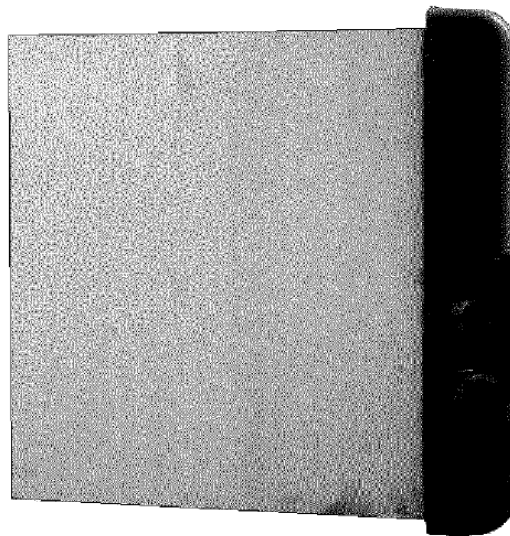
Figura 4



A



B



C

Figura 5

