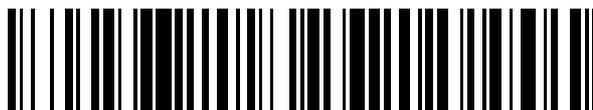


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 452**

51 Int. Cl.:

**C23G 1/08** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2012 PCT/US2012/022004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12100146**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2012 E 12706349 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2665845**

54 Título: **Métodos para eliminar el óxido de una superficie que contiene metal ferroso**

30 Prioridad:

**21.01.2011 US 201113011151**

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

**04.05.2018**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, Ohio 44111, US**

72 Inventor/es:

**PAWLIK, MICHAEL, J.;  
LINGENFELTER, THOR, G. y  
SILVERNAIL, NATHAN, J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 666 452 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

Métodos para eliminar el óxido de una superficie que contiene metal ferroso

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere, entre otras cosas, a métodos para eliminar el óxido de una superficie que contiene metal ferroso.

### 10 **Antecedentes de la invención**

Durante el procesamiento o, simplemente, con la exposición a la atmósfera, generalmente se forma una capa de óxido de metal, es decir, óxido, sobre toda la superficie ferrosa de metal o una parte de ella, de modo que se deteriora su aspecto y/o la idoneidad de uso. Un ejemplo es el acero, como por ejemplo el acero templado que se utiliza para la fabricación de diversos artículos. Por consiguiente, es deseable eliminar la capa de óxido de metal. Convencionalmente, dicha eliminación se ha llevado a cabo por tratamiento de la superficie de metal oxidada con un ácido fuerte, como por ejemplo ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico o fosfórico. Estas sustancias altamente ácidas, corrosivas y cáusticas, sin embargo, no suelen ser deseables desde el punto de vista del medioambiente y la seguridad.

En algunos casos, el metal ferroso tratado está orientado de manera sustancialmente vertical, como pueda ser el caso por ejemplo con estructuras grandes, como tanques de almacenamiento, barcos u otros vehículos y puentes, entre muchos otros. Por otra parte, generalmente son deseables los productos pulverizables por comodidad y eficiencia de uso. En la patente estadounidense US 2006/079424 A1 se divulga la eliminación de óxido de una superficie de acero inoxidable poniendo en contacto la superficie con una composición acuosa ácida tamponada que comprende urea, un ácido o una mezcla de ácidos y una arcilla de esmectita sintética.

Por lo tanto, sería deseable proporcionar métodos para eliminar el óxido de una superficie que contiene metal ferroso, incluyendo aquellas que están orientadas de una manera sustancialmente vertical, utilizando una composición pulverizable que no incluye ácidos fuertes no deseables para el medioambiente.

### 30 **Sumario de la invención**

En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a un método para eliminar el óxido de una superficie que contiene metal ferroso. Dicho método comprende poner en contacto la superficie con una composición que comprende: (a) un ácido carboxílico; (b) una arcilla hectorita sintética; y (c) agua: La presente invención se refiere también a una superficie que contiene metal ferroso de un sustrato tratado con el método mencionado.

### 40 **Descripción detallada de las realizaciones de la invención**

Tal como se ha indicado, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a métodos para eliminar el óxido de una superficie que contiene metal ferroso. Tal como se emplea en el presente documento, "óxido" se refiere a una capa o película formada sobre un metal por oxidación o corrosión. En algunos casos, el óxido que se elimina según los métodos de la presente invención es "óxido rojo", que tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a una capa o película formada sobre hierro o acero por oxidación, como por ejemplo durante la exposición al aire y/o humedad, que comprende óxido de hierro (II) (FeO, wustita), óxido de hierro (III) en fase alfa ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hematita), óxido de hierro (III) en fase beta ( $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de hierro (III) en fase gamma ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maghemita), óxido de hierro (III) en fase épsilon ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hidróxido de hierro (II) (Fe(OH)<sub>2</sub>), hidróxido de hierro (III) (Fe(OH)<sub>3</sub>, bernalita), y/o formas hidratadas y combinaciones de cualquiera de los mencionados. En algunas realizaciones, el óxido de hierro que se elimina según los métodos de la presente invención es de un tipo al que se suele hacer referencia como "cascarilla de laminación" que, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a una capa o película formada sobre el hierro o acero por oxidación, por ejemplo durante la exposición al aire, humedad y/o calor, que comprende óxido de hierro (II, III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetita), óxido de hierro (III) en fase alfa ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hematita) e hidróxido de hierro (II) (Fe(OH)<sub>2</sub>), hidróxido de hierro (III) (Fe(OH)<sub>3</sub>, bernalita), y/o formas hidratadas y combinaciones de cualquiera de los mencionados

Las superficies metálicas que pueden tratarse según los métodos de la presente invención incluyen, sin limitarse a ellas, superficies construidas sobre acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero revestido con metal de zinc, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, como por ejemplo acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado y acero chapado con aleación de zinc. Según los métodos de la presente invención pueden tratarse superficies construidas con acero templado. Acero templado, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a acero con bajo contenido de carbono que contiene menos del 0,25 % en peso de carbono.

En los métodos de la presente invención, se pone en contacto la superficie de metal con una composición que comprende un ácido carboxílico. En ciertas realizaciones, el ácido carboxílico seleccionado para su uso en las

composiciones descritas en el presente documento tiene una solubilidad en agua de > 1 g/l a 20 °C. Los ácidos carboxílicos adecuados para su uso en las composiciones empleadas en los métodos de la presente invención incluyen por ejemplo ácidos monocarboxílicos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido metilacético, ácido butírico, ácido etilacético, ácido n-valérico, ácido n-butanocarboxílico, ácido acrílico, ácido propiolítico, ácido metacrílico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linólico y ácido linolénico; ácidos dicarboxílicos como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido lepárgico, ácido sebácico, ácido maleico y ácido fumárico; ácidos hidroxialifáticos, como ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartrónico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico, ácido citramálico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido leucínico, ácido mevalónico, ácido pantóico, ácido recinoleico, ácido ricinolaídico, ácido cerebrónico, ácido quínico y ácido shiquímico; ácidos hidróxi aromático, como ácido salicílico, ácido creosota, ácido vanílico, ácido siringico, ácido pirocatecuico, ácido resorcílico, ácido protocatecuico, ácido gentísico, ácido orselínico, ácido gálico, ácido mandélico, ácido bencílico, ácido atrolactínico, ácido melilótico, ácido florético, ácido cumárico, ácido umbélico, ácido cafeico, ácido ferúlico y ácido sináptico. Se pueden utilizar mezclas de cualquiera de los anteriores.

En ciertas realizaciones, el ácido carboxílico está presente en la composición utilizada en los métodos de la presente invención en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso, como por ejemplo al menos 10 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos 15 por ciento en peso, basándose dichos porcentajes en peso en el peso total de la composición. En ciertas realizaciones, el ácido carboxílico está presente en la composición utilizada en los métodos de la presente invención en una cantidad de no más de 50 por ciento en peso, como por ejemplo no más de 30 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más de 25 por ciento en peso, basándose dichos porcentajes en peso en el peso total de la composición.

En los métodos de la presente invención, la composición que se pone en contacto con la superficie que contiene metal ferroso comprende también una arcilla hectorita sintética. La presencia de una arcilla hectorita sintética en las composiciones descritas en la presente invención produce una composición espesante con una reología tixotrópica altamente pseudoplástica. Como resultado, la composición se puede pulverizar utilizando dispositivos de pulverización típicos (incluyendo los que se mencionan más adelante) y, a pesar de ello, se ha descubierto, permanece en la superficie que contiene metal ferroso, incluso aunque la superficie se oriente de forma sustancialmente vertical, durante un período de tiempo suficiente como para efectuar la eliminación del óxido. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "de manera sustancialmente vertical" significa de manera sustancialmente perpendicular (es decir, dentro de  $\pm 20$  % de la perpendicular) con respecto al suelo u otra superficie en la que se disponga la superficie que contiene metal ferroso. De hecho, ha sido un descubrimiento sorprendente que el uso de una arcilla hectorita sintética, en contraposición con otros agentes espesantes, incluyendo otras arcillas tixotrópicas (como caolín o arcillas de bentonita), produce una composición que se puede pulverizar en condiciones ambientales y que puede ser eficaz para eliminar el óxido de una superficie que contiene metal ferroso incluso aunque la superficie esté sustancialmente orientada de forma vertical. Actualmente, se cree que la cantidad de otras arcillas tixotrópicas que serían necesarias para producir una composición eficaz para la eliminación del óxido de la superficie orientada de manera sustancialmente vertical podría tener como resultado una composición que no se puede pulverizar en condiciones ambientales. Tal como se utiliza en el presente documento, "condiciones ambientales" se refiere a 23 °C y presión atmosférica.

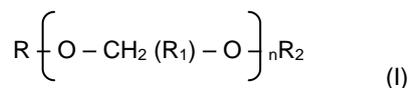
Las arcillas de hectorita sintéticas adecuadas para su uso en las composiciones que se describen el presente documento incluyen, por ejemplo, LAPONITE RD, LAPONITE RDS, y LAPONITE JS, incluyendo combinaciones de los mismos. Tal como se podrá apreciar, todos ellos son silicatos de magnesio hidratados estratificados de acuerdo con la fórmula química  $\text{NaO}_3(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$ . LAPONITE RD es un silicato estratificado sintético fluido que tiene una densidad aparente de 1000 kg/m<sup>3</sup>, un área superficial (BET) de 370 m<sup>2</sup>/g, un pH de una suspensión al 2 % en agua de 9,8, en la que la composición sobre la base del peso en seco es 59,5 % SiO<sub>2</sub>, 27,5 % MgO, 0,8 % Li<sub>2</sub>O, y 2,8 % Na<sub>2</sub>O. LAPONITE RDS es también un silicato estratificado sintético fluido que tiene una densidad aparente de 1.000 kg/m<sup>3</sup>, un área superficial (BET) de 330 m<sup>2</sup>/g, un pH de una suspensión al 2 % en agua de 9,7, en el que la composición sobre la base del peso en seco es 54,5 % SiO<sub>2</sub>, 26,0 % MgO, 0,8 % Li<sub>2</sub>O, 5,6 % Na<sub>2</sub>O y 4,1 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El tamaño de partícula de las hectoritas sintéticas, como las descritas, es normalmente de 1 a 30 nanómetros de diámetro promedio.

En ciertas realizaciones, la arcilla hectorita sintética está presente en la composición utilizada en los métodos de la presente invención en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso, como por ejemplo menos 2 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos 3 por ciento en peso, basándose dichos porcentajes en peso en el peso total de la composición. En ciertas realizaciones, la arcilla hectorita sintética está presente en la composición utilizada en los métodos de la presente invención en una cantidad de no más de 10 por ciento en peso, como por ejemplo no más de 6 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más de 5 por ciento en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso total de la composición.

En ciertas realizaciones, la composición utilizada en los métodos de la presente invención comprende además una fuente de iones cloruro. La presencia de una fuente de iones cloruro puede ser particularmente beneficiosa cuando se requiere o se desea la eliminación de cascarilla de laminación. Las fuentes de cloruro adecuadas incluyen por ejemplo ácido clorhídrico, cloruro de calcio, cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de potasio, entre otros.

En ciertas realizaciones, la fuente de cloruro está presente en la composición utilizada en los métodos de la presente invención en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso, como por ejemplo al menos 2 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos 3 por ciento en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso total de la composición. En ciertas realizaciones, la fuente de cloruro está presente en la composición utilizada los métodos de la presente invención en una cantidad de no más de 10 por ciento en peso, como por ejemplo no más de 8 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más de 6 por ciento en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso total de la composición.

En ciertas realizaciones, la composición utilizada en los métodos de la presente invención comprende además un disolvente orgánico, como por ejemplo un disolvente orgánico miscible en agua. Entre dichos disolventes adecuados se incluyen éteres monoalquílicos y dialquílicos de etilen glicol o dietilen glicol o un éter mono-, di- o trialquílico de trietilen glicol y los derivados acetato de los mismos. El grupo alquilo oscila generalmente entre 1 y 4 átomos de carbono. Entre los ejemplos adecuados se incluyen glicoles saturados que contienen al menos cuatro átomos de carbono o un compuesto que contiene la fórmula I:



en la que: R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y  $-(O)C-CH_3$ ;

$R_1$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en  $-CH_2$ ,  $-CH_2-CH-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , y  $-CH(CH_2OH)-$ ;

$R_2$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono sustituido con hidroxilo y  $-(O)C-CH_3$ .

Entre los ejemplos de disolventes se incluyen Cellosolve (marca comercial para éter monoetílico de etilen glicol), metil Cellosolve, butil Cellosolve, isobutil Cellosolve, hexil Cellosolve, Carbitol (marca comercial para éter monoetílico de dietilen glicol), butil Carbitol, hexil Carbitol, éter monobutílico de propilen glicol, éter monopropílico de propilen glicol, éster monometílico de propilen glicol, éster monometílico de dipropilen glicol, butoxitriglicol  $C_4H_9O(C_2H_4-O)_3H$ , metoxitriglicol  $CH_3O(C_2H_4-O)_3H$ , etoxitriglicol  $C_2H_5O(C_2H_4O)_3H$ , 1,butoxi-2-propanol, dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, polipropilen glicol, que tiene un peso molecular de hasta 2000, hexilen glicol, 2 etil-1,3-hexane diol; 1,5-pentane diol, éster diol-204 (propionato de 2,2-dimetil-3-hidroxipropil 2,2-dimetil-3-hidroxil), y similares.

Los alcoholes miscibles en agua adecuados que se pueden emplear en la presente invención tienen de 1 a 8 átomos de carbono, como metanol, etanol, propanol, butanol, isobutanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, alcohol amílico y similares.

Entre las cetonas alifáticas miscibles en agua adecuadas que se pueden emplear en la presente invención se incluyen acetona, metil etil cetona, dietil cetona, metil propil cetona, metil isobutil cetona, metoxi acetona, ciclohexanona, metil namil cetona, metil isoamil cetona, etil butil cetona, diisobutil cetona, isoforona, acetyl acetona (2,4-pentano diona), alcohol de diacetona  $(CH_3)_2C(OH)CH_2C(O)CH_3$ .

En ciertas realizaciones, el disolvente orgánico está presente en la composición utilizada en los métodos de la presente invención en una cantidad de al menos 1 por ciento en peso, como por ejemplo al menos 2 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos 3 por ciento en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso total de la composición. En ciertas realizaciones, la fuente de cloruro está presente en la composición utilizada en los métodos de la presente invención en una cantidad de no más de 10 por ciento en peso, como por ejemplo no más de 8 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más de 6 por ciento en peso, basándose dichos porcentajes en peso en el peso total de la composición.

Las composiciones utilizadas en los métodos de la presente invención pueden comprender cualquier variedad de ingredientes opcionales, como colorantes, tensioactivos, inhibidores de la corrosión, conservantes, cargas, abrasivos, tampones, fragancias y similares.

El resto de la composición utilizada en los métodos de la presente invención es normalmente agua, por ejemplo, agua desionizada.

En ciertas realizaciones, las composiciones utilizadas en los métodos de la presente invención están sustancialmente desprovistos, o completamente desprovistos de ácidos fuertes que producen un subproducto que no es deseable para el medioambiente, como ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico. Tal como se utiliza en el presente documento, "sustancialmente desprovisto" cuando se utiliza haciendo referencia a la ausencia de un ácido fuerte en las composiciones que se describen en el presente documento significa que la composición incluye menos de 1 % en peso, por ejemplo menos de 0,1 % en peso, del ácido fuerte. Tal como se utiliza en el presente documento, "completamente desprovisto" significa que no hay ácido fuerte en la composición en absoluto.

En ciertas realizaciones, la composición utilizada en los métodos de la presente invención tiene una viscosidad en grado de cizallamiento bajo (tal como se utiliza en el presente documento, "viscosidad en grado de cizallamiento bajo" se refiere a una viscosidad medida en un viscosímetro Physica MCR301 con un huso CP50-1/TG durante 70 segundos a una velocidad de cizallamiento de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  y a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de al menos  $1.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , como por ejemplo al menos  $2.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , o, en algunos casos, al menos  $4.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  o al menos  $5.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . En ciertas realizaciones, la composición utilizada en los métodos de la presente invención tiene una viscosidad en grado de cizallamiento alta (tal como se utiliza en el presente documento, "viscosidad en grado de cizallamiento alto" se refiere a una viscosidad medida en un viscosímetro Physica MCR301 con un huso CP50-1/TG a una velocidad de cizallamiento de  $10^{(4)} \text{ s}^{-1}$ ) durante 5 segundos a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de no más de  $0,50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , como por ejemplo no más de  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , o, en algunos casos, no más de  $0,01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

En ciertas realizaciones, la composición utilizada en los métodos de la presente invención tiene un pH de no más de 6,0, como por ejemplo de 2,0 a 5,0, o, en algunos casos, de 3,0 a 4,0.

En el método de la presente invención, se pone en contacto la composición con la superficie que contiene metal a través de cualquiera entre diversos métodos, como por ejemplo aplicación con brocha, pulverización o inmersión entre otros muchos métodos. Las composiciones que se describen en el presente documento son particularmente adecuadas para su aplicación por pulverización mediante el empleo de un equipo de olla de presión o un equipo HVLP. Dada la naturaleza tixotrópica de las composiciones que se describen en el presente documento, el método de la presente invención puede ser adecuado para su uso con una superficie orientada de manera sustancialmente vertical que contiene metal ferroso, como pueda ser el caso por ejemplo con estructuras grandes, como tanques de almacenamiento, puentes, barcos y otros vehículos, entre muchos otros.

Una vez aplicada la composición, se deja que permanezca sobre la superficie que contiene metal para eliminar el óxido en el grado deseado o requerido. El tiempo de contacto suele oscilar entre al menos 5 minutos y varias horas, frecuentemente al menos 30 minutos, en algunos casos al menos 3 o 4 horas, dependiendo de la intensidad del óxido y la temperatura a la que se lleva a cabo la limpieza. La superficie desoxidada puede lavarse después con agua para eliminar la composición que se describe en el presente documento, el óxido que se suelta y el óxido disuelto. En algunos casos, puede ser deseable más de una aplicación de la composición que se describe en el presente documento. Es posible que sea también deseable la eliminación mecánica del óxido o la cascarilla suelta, por ejemplo con un cepillo de alambre, antes de la aplicación de la composición que se describe en el presente documento.

La presente invención se refiere también a una superficie de metal de un sustrato tratado a través del método de la presente invención.

Para ilustrar la presente invención, se exponen los siguientes ejemplos que no han de considerarse como exhaustivos de la invención en sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva son en peso a no ser que se indique de otra forma.

**EJEMPLO 1**

Se prepararon cinco soluciones utilizando los ingredientes y cantidades (en gramos) que se enumeran en la Tabla 1. Se prepararon los paneles oxidados limpiando paneles de acero laminado en frío desnudos de  $7,6 \times 10 \text{ cm}$  ( $3 \times 4$  pulgadas) (distribuidas por ACT Test Panels LLC 273 Industrial Dr. Hillsdale, MI 49242) con un producto de limpieza alcalino disponible en el mercado (CK2010 distribuido por PPG Industries, Inc.) y a continuación, se colocaron los paneles en una cámara de pulverización con sal durante cuatro horas. Se aclararon los paneles con agua desionizada y se secaron secar al aire en condiciones ambientales antes de aplicar las soluciones.

**TABLA 1**

Ingrediente	Ejemplo 1A	Ejemplo 1B	Ejemplo 1C	Ejemplo 1D	Ejemplo 1E
Laponite RD <sup>1</sup>	6	--	--	--	--
Klucel M <sup>2</sup>	--	1,5	--	--	--
Klucel H <sup>3</sup>	--	--	1,5	--	--
Polivinilpirrolidona <sup>4</sup>	--	--	--	15	--
Gelatina (piel de becerro) <sup>5</sup>	--	--	--	--	15
Agua desionizada	114	118.5	118.5	105	105
Ácido cítrico	30	30	30	30	30

<sup>1</sup> Laponite RD está distribuido por Southern Clay Products, Inc. En el Ejemplo 1A, se incorporó Laponite RD en el agua siguiendo las recomendaciones del fabricante. Se añadió lentamente ácido cítrico al mismo tiempo que se agitaba la solución.

<sup>2</sup> Klucel M es una hidroxil propil celulosa (Pm de aproximadamente 850.000) distribuido por Hercules Inc. En el Ejemplo 1B, se tamizó el material Klucel M en el agua al mismo tiempo que se agitaba. Una vez disuelto el material, se añadió lentamente el ácido cítrico mientras se agitaba.

<sup>3</sup> Klucel H es una hidroxil propil celulosa (Pm de aproximadamente 1.150.000) distribuida por Hercules Inc. En el Ejemplo 1C, se tamizó el material Klucel H en el agua al mismo tiempo que se agitaba. Una vez disuelto el material, se añadió lentamente ácido cítrico al mismo tiempo que se agitaba.

<sup>4</sup> La polivinilpirrolidona, distribuida en el mercado por Sigma-Aldrich Co., tenía un Pm promedio de aproximadamente 1.300.000. En el Ejemplo 1D, se tamizó la polivinilpirrolidona en agua al mismo tiempo que se agitaba. Una vez dispuesto el material, se añadió lentamente ácido cítrico al mismo tiempo que se agitaba.

<sup>5</sup> la gelatina está distribuida en el mercado por Sigma-Aldrich Co. En el Ejemplo 1E, se tamizó la gelatina en el agua mientras se agitaba. Una vez disuelto el material, se añadió ácido cítrico lentamente al mismo tiempo que se agitaba.

**Sustratos de ensayo**

5 Se aplicó una porción de cada una de las soluciones indicadas con una pipeta sobre un conjunto de paneles de acero oxidado que se dispusieron a un ángulo de aproximadamente 80 ° con respecto a la horizontal. Al cabo de dos horas, se aclararon los paneles con agua desionizada y se examinaron en cuanto al porcentaje aproximado de herrumbre eliminada. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

**TABLA 2**

Ejemplo	% aproximado de óxido eliminado
1A	100
1B	80
1C	90
1D	50
1E	30

10

**EJEMPLO 2**

15 Se prepararon tres soluciones utilizando los ingredientes y las cantidades (en gramos) que se indican en la Tabla 3. En cada uno de los ejemplos, se tamizó arcilla en agua al mismo tiempo que se agitaba. El material que contenía Laponite RD presentó un aumento de la viscosidad al cabo de unos minutos de la incorporación. Al cabo de 25 minutos, la solución quedó transparente sin ninguna partícula visible. La solución de Bentonita presentó un cambio en la viscosidad muy ligero tras la adición de agua y el material retuvo un color verde azulado opaco. El material de caolín no presentó ningún cambio de la viscosidad tras la adición. Después de añadir cada una de las arcillas, se agitó la solución durante aproximadamente 20 minutos, se añadió el ácido cítrico y se agitó la mezcla resultante durante aproximadamente 10 minutos.

20

**TABLA 3**

Ingrediente	Ejemplo 2A	Ejemplo 2B	Ejemplo 2C
Agua desionizada	380	380	380
Laponite RD <sup>1</sup>	20	--	--
Bentonite <sup>2</sup>	--	20	--
Caolín <sup>2</sup>	--	--	20
Ácido cítrico	100	100	100

<sup>1</sup> Distribuido en el mercado por Southern Clay Products, Inc.

<sup>2</sup> Distribuido en el mercado por VWR International, LLC.

25 Se prepararon paneles oxidados tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se aplicaron las tres soluciones por pulverización utilizando un pulverizador de jardín a los paneles que se dispusieron a un ángulo de aproximadamente 80 ° con respecto a la horizontal. Al cabo de 1 hora, se aclararon los paneles con agua y se evaluó a simple vista la cantidad de óxido eliminada. Se eliminó aproximadamente un 100 % del óxido con la solución del Ejemplo 2A, al mismo tiempo que ninguno de los 2B y 2C eliminación del óxido alguna.

25

30 Se midió la reología de las tres soluciones utilizando un reómetro Paar-Physica MCR 301 con un huso CP50-1/TG a varias velocidades de cizalla a 23 °C. En la Tabla 4 se muestran los resultados.

30

**TABLA 4**

Velocidad de cizalla (1/s)	Ejemplo 2A (Pa-s)	Ejemplo 2B (Pa-s)	Ejemplo 2C (Pa-s)
0,01	5.040	35,8	8,92
0,1	457	4,65	1,03
1	54,2	0,551	0,115
10	4,42	0,0678	0,0295
100	0,319	0,0141	0,00693
1000	0,0683	0,00641	0,00328

**EJEMPLO 3**

5 Se prepararon tres soluciones que contenían las mismas cantidades teóricas de cloruro utilizando los ingredientes y las cantidades (en gramos) enumerados en la Tabla 5. En cada caso, se incorporó Laponite RD en el agua siguiendo las recomendaciones del fabricante. A continuación, se añadió lentamente ácido cítrico al mismo tiempo que se agitaba la solución. Para el ejemplo 3A, se añadió ácido clorhídrico después gota a gota al mismo tiempo que se agitaba. Para el Ejemplo 3B, se añadió después cloruro sódico al mismo tiempo que se agitaba. Para el Ejemplo 3C, se añadió después cloruro de amonio al mismo tiempo que se agitaba.

10

TABLA 5

Ingrediente	Ejemplo 3A	Ejemplo 3B	Ejemplo 3C
Agua desionizada	317,5	342,9	346,1
Laponite RD	20	20	20
Ácido cítrico	100	100	100
37% HCl <sup>1</sup>	62,5	--	--
NaCl <sup>1</sup>	--	37,1	--
NH <sub>4</sub> Cl <sup>1</sup>	--	--	33,9
<sup>1</sup> Distribuido en el mercado por VWR International, LLC.			

15

Se prepararon paneles oxidados como en el Ejemplo 1. Se aplicaron las tres soluciones a los paneles dispuestos a un ángulo de aproximadamente 80° con respecto a la horizontal. Al cabo de 1 hora, se aclararon los paneles con agua y se evaluó a simple vista la cantidad de óxido eliminada. Se eliminó aproximadamente un 100 % del óxido con las tres soluciones.

**EJEMPLO 4**

20

Se prepararon tres soluciones que contenían las mismas cantidades teóricas de compuesto con contenido de ácido carboxílico utilizando los ingredientes y las cantidades (en gramos) enumeradas en la Tabla 6. En cada uno de los casos, se incorporó Laponite RD en el agua siguiendo las recomendaciones del fabricante. A continuación, se añadió lentamente el ácido al mismo tiempo que se agitaba la solución.

TABLA 6

Ingrediente	Ejemplo 4A	Ejemplo 4B	Ejemplo 4C
Agua desionizada	106,5	106,5	116
Laponite RD	6	6	6
Ácido láctico (80% en H <sub>2</sub> O) <sup>1</sup>	37,5	--	--
Ácido tartárico (80% en H <sub>2</sub> O) <sup>1</sup>	--	37,5	--
Ácido cítrico	--	--	30
<sup>1</sup> Distribuido en el mercado por VWR International, LLC.			

25

Se prepararon paneles oxidados como en el Ejemplo 1. Se aplicaron las tres soluciones en los paneles dispuestos a un ángulo de aproximadamente 80 ° con respecto a la horizontal. Al cabo de 1 hora, se aclararon los paneles con agua y se evaluó a simple vista la eliminación del óxido. Se eliminó aproximadamente el 100 % del óxido con las tres soluciones.

30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para eliminar óxido de una superficie que contiene metal ferroso, que comprende poner en contacto la superficie con una composición que comprende:
- (a) un ácido carboxílico;
  - (b) una arcilla hectorita sintética; y
  - (c) agua.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el óxido comprende un óxido de hierro y/o un hidróxido de hierro.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el metal ferroso comprende acero, preferentemente acero templado.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico comprende un ácido hidroxi alifático.
5. El método de la reivindicación 4, en el que el ácido hidroxi alifático comprende ácido cítrico.
- 20 6. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico está presente en la composición en una cantidad de al menos el 10 por ciento en peso y no más del 30 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición.
7. El método de la reivindicación 1, en el que
- la arcilla hectorita sintética tiene la fórmula química  $\text{NaO}_3(\text{Mg, Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F, OH})_2$ ; o
  - el diámetro promedio de la hectorita sintética es de 1 a 30 nanómetros; o
  - la arcilla hectorita sintética está presente en la composición en una cantidad de al menos el 1 por ciento en peso y no más del 10 por ciento en peso, sobre la base del peso total de la composición.
- 25
- 30 8. El método de la reivindicación 1, en el que la composición comprende además una fuente de iones cloruro o la composición tiene un pH de no más de 6,0.
9. El método de la reivindicación 1, en el que la composición tiene una viscosidad en grado de cizallamiento bajo de al menos 1.000 Pa·s y una viscosidad en grado de cizallamiento alto de no más de 0,50 Pa·s.
- 35 10. El método de la reivindicación 9, en el que la composición tiene una viscosidad en grado de cizallamiento bajo de al menos 4.000 Pa·s y una viscosidad en grado de cizallamiento alto de no más de 0,01 Pa·s.
- 40 11. El método de la reivindicación 1, en el que el contacto comprende la pulverización de la composición sobre la superficie que contiene metal.
12. El método de las reivindicaciones 1 o 9, en el que la superficie que contiene metal ferroso está orientada de manera sustancialmente vertical.
- 45 13. El método de la reivindicación 12 en el que la composición comprende además una fuente de iones cloruro o el ácido carboxílico comprende ácido cítrico.
14. Una superficie que contiene metal ferroso de un sustrato tratado según el método de la reivindicación 1.