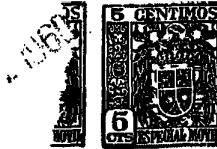


P - 18.501

A - 49.519

REHECHA I

250.833



250833

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de FOOD MACHINERY AND CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 1.105 Coleman Street, San José, California, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE DISOLVER ELEMENTOS METALICOS".

Esta invención se refiere a la disolución de cobre y particularmente a la disolución de cobre en soluciones acuosas de persulfato catalizadas.

Existen muchas aplicaciones en las que interesa disolver cobre metálico. Por ejemplo, frecuentemente, se trata de eliminar pequeñas cantidades de cobre de las superficies de objetos frágiles o que tienen una forma particular, en los que no se puede aplicar un mecanizado. Análogamente, es frecuente encubrir un dibujo sobre la superficie de una lámina de cobre, por ejemplo en la producción de pantallas finas y uniformes o en la producción de circuitos eléctricos impresos, y disolver el cobre en zonas que no están cubiertas por el material de recubrimiento.

250833



1960

Otra aplicación en la que interesa disolver cobre es en la producción de placas de impresión de cobre por fotograbado.

Hasta ahora, los agentes que más se han empleado para disolver el cobre han sido los ácidos minerales fuertes, por ejemplo, ácido nítrico o sulfúrico, soluciones de cloruro férrico y, ocasionalmente, soluciones de persulfato. Sin embargo, todos estos agentes presentan inconvenientes. Por ejemplo los ácidos fuertes tienen tendencia a atacar los materiales empleados en el recubrimiento o enmascaramiento de los dibujos y por tanto hacen que el cobre se disuelva de un modo mal definido. Además, estos ácidos son fuertemente corrosivos y exigen el uso de un equipo de tratamiento especial. Análogamente, los ácidos dan lugar a humos molestos y la eliminación de cobre disuelto de los ácidos resulta difícil y por esta y por otras razones se complica el problema de utilización de las soluciones de ácido agotadas. En el caso de las soluciones de cloruro férrico, este agente, lo mismo que los ácidos es muy corrosivo, exigiendo el uso de aparatos especiales y dando lugar a humos perjudiciales. Por otra parte, las soluciones de cloruro férrico han de emplearse con concentraciones elevadas de cloruro férrico y, según esto, se forman fácilmente productos de reacción sólidos en ellas, a medida que se van cargando con cobre disuelto. Como es natural, esto perturba la disolución limpia de cobre. Asimismo, también en este caso, el destino que haya de darse a la solución agotada, que es muy corrosiva y tóxica, constituye un problema grave, y la recuperación de cobre a partir del cloruro férrico no es factible, a pesar de que es muy importante desde el punto de vista económico.

Las soluciones de persulfato no tienen estos inconvenientes propios de las soluciones de los ácidos y de las de cloruro férrico. Son solamente ligeramente ácidos, no dan lugar a humos nocivos, no atacan los materiales de recubrimiento, dan lugar a productos de reacción solubles, y pueden desecharse después fácilmente una vez que se ha separado

250833



el cobre disuelto. Sin embargo, las soluciones de persulfato disuelven el cobre con extraordinaria lentitud. Por esta razón, no han encontrado un empleo muy extendido en la disolución del cobre metálico.

Es una característica de esta invención la de proporcionar una solución acuosa de persulfato, no corrosivo, ligeramente ácida, y un método para disolver cobre metálico rápidamente con esta solución.

Otra característica de esta invención es proporcionar una solución de persulfato de tal naturaleza que no origine productos de reacción sólidos durante la disolución del cobre y que después del uso pueda separarse del cobre disuelto y desecharse fácilmente sin necesidad de precauciones especiales.

Las soluciones para disolver cobre de esta invención son soluciones acuosas que contienen aproximadamente de 10 a 50 partes en peso de un persulfato y, preferiblemente, aproximadamente de 20 a 30 partes de peso de este ingrediente y, además, contienen una pequeña cantidad, catalítica, de un catalizador metálico. El metal empleado como catalizador es un metal que tiene un potencial de electrodo más negativo que el potencial de electrodo del cobre y que, por lo tanto, desplaza al metal cobre. Para que pueda ser útil como catalizador un metal determinado, ha de estar disponible, además, en una forma en la que pueda disolverse en agua, por ejemplo, en forma de una sal o de otro compuesto o complejo soluble. La solución acuosa de persulfato catalizada es ligeramente ácida, generalmente no corrosiva y está exenta de humos nocivos y puede separarse del cobre disuelto y desecharse fácilmente después del uso.

Al disolverse el cobre metálico con la solución de esta invención, un cuerpo de cobre o un cuerpo parcialmente compuesto de cobre se pone en contacto con la solución y se agita ésta, por ejemplo introduciendo el cobre en la solución, rociando o cepillando la solución sobre el cobre o por cualquier otro medio lógico. Cuando se emplea la operación de inmersión,

250833



es preferible agitar la solución para tener la seguridad de que el cobre está en todo momento en contacto con solución nueva.

La velocidad de disolución del cobre es la solución acuosa de persulfato catalizada es de 5 a 10 veces mayor, o más, que la velocidad de disolución de cobre en soluciones acuosas de persulfato sin catalizar. El cobre disuelto presente en la solución puede recuperarse fácilmente, por ejemplo por precipitación, galvanostegia, cementación sobre hierro o tostación de la solución seca.

La solución acuosa de persulfato catalizada empleada aquí contiene aproximadamente de 10 a 50 partes en peso de un persulfato y preferiblemente de 20 a 30 partes en peso de este ingrediente. Los persulfatos son sales del ácido persulfúrico que contienen oxígeno activo. Para los fines presentes, es preferible emplear persulfato amónico, porque se disuelve mucho y con gran facilidad en el agua, aunque pueden emplearse otros persulfatos, por ejemplo persulfato sódico, o mezclas de persulfatos que tengan la solubilidad requerida.

El componente catalítico de las soluciones presentes está constituido por uno o más metales que tienen potenciales de electrodo más negativos que el potencial de electrodo del cobre y que, por lo tanto, desplazan a éste de las muestras de cobre metálico introducidas en las soluciones acuosas presentes. Según se describe en "Oxidation Potentials", Wendell & Latimer, 2ª edición, Prentiss Hall, Inc., New York (1952) entre los metales que tienen estos potenciales de electrodo están: plata, mercurio, plomo, paladio, platino, oro, bismuto y rodio. Se prefiere aquí emplear mercurio, plata, oro o platino, o combinaciones de los mismos, y que estos metales se encuentran disponibles en compuestos que son fácilmente solubles en agua y, en soluciones acuosas de persulfato, que están particularmente exentos de la formación de complejos y compuestos insolubles.

El metal se introduce en la solución acuosa de persulfato en forma



250833

de una sal soluble o de otro compuesto acuoso soluble, y se emplea en la solución en una cantidad catalítica. Esta cantidad catalítica es una pequeña cantidad del material, es decir, una cantidad que puede expresarse convenientemente en partes por millón. Se ha encontrado que la actividad del catalizador es máxima cuando el metal está presente en forma de iones en la solución en la proporción de unas 10 partes por millón, aunque las cantidades mayores o menores del metal catalizan análogamente la disolución de cobre. En la práctica, se prefiere emplear aproximadamente de 1 a 100 partes por millón del ión metálico en la solución, porque el manejo de cantidades menores que estas es difícil y porque el empleo de una cantidad mayor del metal supone un gasto innecesario, aun cuando se ha encontrado que puede emplearse menos de una parte por millón del catalizador o más de 100 partes.

La solubilidad del compuesto metálico añadido, o la de los complejos o los productos de reacción formados por el metal en la solución acuosa de persulfato, puede ser tal que inactive una porción del metal añadido. Por esto, es importante emplear una cantidad suficiente de un compuesto metálico que tenga en cuenta dicha inactividad y al mismo tiempo proporcione la cantidad catalítica deseada de metal en la solución. El contenido metálico de la solución puede determinarse fácilmente filtrando el metal y otras impurezas que han quedado sin disolver de la solución, y analizando después esta solución por los procedimientos analíticos corrientes. Como ejemplo de un caso en el que hay que añadir un exceso de un compuesto metálico, cuando se disuelven sales de plata en agua que contenga cloruros, parte de los iones plata se insolubilizan por formación de cloruro de plata y la plata así inactivada hay que reemplazarla añadiendo una mayor cantidad de la sal soluble. Análogamente, las sales de bismuto forman óxidos hidratados insolubles con agua y, o bien estos óxidos han de destruirse o retardarse su formación, o bien hay que añadir un exceso de sal de bismuto a la solución acuosa

250833



de persulfato.

La solución acuosa de persulfato presente antes del uso tiene un pH ácido, normalmente de alrededor de 4. A medida que se va destruyendo el persulfato, se va formando ácido sulfúrico y el pH de la solución va disminuyendo gradualmente hasta que alcanza un valor de 2, aproximadamente. Sin embargo, estos valores de pH no son fundamentales y las soluciones acuosas de persulfato catalizadas que tengan cualquier pH del lado ácido o neutro son adecuadas aquí.

En el presente método para la disolución del cobre, no existe ninguna temperatura crítica de operación: lo único esencial es que se evite la congelación o la ebullición de la solución disolvente. Se prefiere operar a temperatura ambiente o próxima a la misma, ya que esto elimina la necesidad de emplear un aparato especial para calentar o para enfriar. Sin embargo, se ha encontrado que las soluciones acuosas de persulfato catalizador, calentadas por ejemplo, a unos 37,77° C, o más, disuelven el cobre algo más rápidamente que las mismas soluciones a la temperatura ambiente.

El presente método de disolución funciona por una acción conjunta del catalizador metálico y el persulfato. Se supone que, a medida que el metal desplaza cobre de la muestra de cobre metálico, forma sobre la misma un cierto número de elementos de corrosión diminutivos que actúan incrementando la velocidad de disolución del cobre en la solución acuosa de persulfato catalizada. Sin embargo, estos elementos actúan también originando la formación de hidrógeno gaseoso que se acumula sobre la superficie de la muestra de cobre, impidiendo así el contacto de la solución con la muestra de cobre y disminuyendo la velocidad de disolución. Se supone que el persulfato que contiene oxígeno activo supera este retraso de la disolución al reaccionar con el hidrógeno gaseoso, eliminándolo, por tanto, de la superficie de la muestra de cobre.

Los siguientes ejemplos se dan únicamente a título ilustrativo

250833



y no limitativo de los procedimientos operatorios o de los materiales empleados para la puesta en práctica del método presente.

5 Se introdujeron en vasos de precipitado de 250 ml. que contenían muestras de 100 ml. de varias soluciones acuosas de persulfato amónico, muestras de lámina de cobre de dimensiones 2,54 x 2,54 x 0,035 cm. y que pesaban aproximadamente 0,19 gr. Las soluciones, que estaban a la temperatura ambiente, se agitaban con un agitador mecánico durante la inmersión de las muestras de cobre, y se anotaban los tiempos empleados para la disolución completa del cobre. En la tabla I que figura a continuación, se indican las soluciones empleadas y los tiempos para la disolución completa.

10



250833

T A B L A I

Persulfato %	Catalizador	Cantidad de catalizador		Tiempo de disolución min.
		gr. ion metá- lico	p.p.m. ion metálico	
25	-	-	-	16.0
10	Cloruro mercurico	0.0005	5.0	8.5
20	" "	0.0005	5.0	4 to 4.5
25	" "	0.0005	5.0	3.5
30	" "	0.0005	5.0	4 to 4.5
40	" "	0.0005	5.0	12.5
45	" "	0.0005	5.0	13.0
25	" "	0.0005	0.5	4.5
25	" "	0.0001	1.0	3.5
25	" "	0.0005	5.0	3.5
25	" "	0.001	10.0	2.5
25	" "	0.01	100.0	3.0
25	" "	0.1	1,000.0	4.5
25	" "	0.5	5,000.0	4.5
25	Nitrato de plata (1)	0.00035	3.5	6.0
25	" "	0.00063	6.3	4.5
25	" "	.0038	38.0	6.0
(1) Solución en agua destilada				
25	Sulfato de rodio	0.0001	1.0	5.5
25	" "	0.0005	5.0	5.5
25	" "	0.0020	20.0	12.0
25	HAuCl ₂ (oro)	0.0005	5.0	7.0
25	" ₂ "	0.0020	20.0	6.5
25	(NH ₄) ₂ Pt(Cl) ₆	.004	4.0	7.5
25	(Plátinum)	0.0020	20.0	6.0

En todos los experimentos anteriores, las muestras de cobre metálico se introducían en las soluciones indicadas. El procedimiento era análogo en todos los casos, con el fin de poder hacer una comparación directa de los resultados. Sin embargo, se han empleado otros métodos para conseguir el



250833

contacto de la solución acuosa de persulfato catalizado, con resultados
iguales o mejores. Por ejemplo, cuando se aplica con fuerza la solución
sobre el cobre metálico, por ejemplo, rociando a presión, con cepillo, fro-
tando, etc., la acción mecánica producida contribuye a separar el cobre
5 de la muestra. En un experimento típico, una muestra de lámina de cobre
del tipo señalado arriba se roció bajo una presión de aproximadamente 1,05
kg./cm.² con una solución acuosa de persulfato al 25% y 10 partes por mi-
llón de ion mercúrico (introducido como cloruro mercúrico). La muestra de
cobre se disolvió en 1 minuto. Las variaciones en los procedimientos expli-
10 cados se consideran lógicas para cualquier experto en esta técnica.

El método presente para la disolución de cobre puede aplicarse a la
disolución de otros metales, con tal que se emplee una solución de per-
sulfato que en ausencia de catalizador, disolverá dichos otros metales,
aunque muy lentamente, y a condición, además, de que el catalizador me-
15 tálico, cuando esté presente como iones en la solución de persulfato, des-
place al metal de la muestra metálica que se quiere disolver. Por ejemplo,
se ha encontrado que puede disolverse cinc en soluciones de persulfato
acidificadas, catalizadas con compuestos de metales que desplazan al cinc,
y análogamente, se ha encontrado que pueden disolverse por este método el
20 hierro y el níquel. En el caso de la disolución de cinc, las soluciones de
persulfato de pH 4 "normal" no disuelve el cinc metálico. Por esto, hay
que acidificar la solución de persulfato para creea un medio en el cual se
disuelve el metal cinc y que, por lo tanto, pueda catalizarse por adición
de un compuesto de un metal adecuado. Es importante, al disolver cualquier
25 metal seleccionado, que se emplee la concentración presente de persulfato,
y que se emplee un catalizador metálico que sea soluble en la solución
acuosa de persulfato.



NOTA

250833

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1º.- Un procedimiento de disolver elementos metálicos que se caracteriza por poner en contacto el elemento metálico con una solución acuosa que contiene, como soluto en la misma, un persulfato o mezclas de persulfatos y una cantidad catalítica de metal o de mezclas de metales que tienen un potencial de electrodo más negativo que el potencial de
- 10 electrodo del elemento metálico.
- 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el elemento metálico puede ser cobre, hierro, cinc o níquel.
- 3º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el elemento metálico es cobre.
- 15 4º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se emplea aproximadamente de 10 a 50 % de persulfatos o mezclas de los mismos.
- 5º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que los persulfatos o las mezclas de los mismos se emplean en una cantidad de 20
- 20 a 30%.
- 6º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 en el que el metal o las mezclas de metales puede seleccionarse de un grupo constituido por mercurio, plata, oro y platino.
- 7º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende el calentamiento de la solución de persulfato
- 25 catalizada.
- 8º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la solución de persulfato catalizada se calienta desde unos 37,77° C, a cualquier temperatura inferior a la de ebullición.

250833



9º.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el persulfato es persulfato amónico y/o persulfato sódico.

10º.- Un procedimiento de disolver elementos metálicos.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 JUN 1950
P. A.

Alberto de Quintana

MCR/