



2895 05

2895 05

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO DE PROTECCION DE METALES DURANTE SU TRATAMIENTO POR AGENTES ACIDOS", a favor de la firma alemana DEHYDAG, DEUTSCHE HYDRIERWERKE, G.m.b.H., domiciliada en DUSSELDORF (Alemania).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Frecuentemente, se tratan dentro de la técnica, superficies de metales con miras a eliminar las capas de óxidos y de compuestos similares, por agente ácidos, de preferencia ácidos minerales. Para evitar el ataque directo del metal, se utilizan agentes protectores, conocidos generalmente bajo la denominación de "mordientes de protección". A título de ejemplo, se adiciona en los mordientes o en el elemento desoxidador del hierro, materias que deben

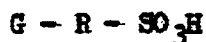


289505

suprimir, en lo posible, el ataque de ácidos sobre los metales pulidos, no corroídos. El mismo procedimiento puede ser también utilizado para otros metales, tales como, por ejemplo, el zinc y el aluminio.

5. Con la protección más eficaz posible contra la corrosión debida a los ácidos y con la ayuda de cantidades mínimas utilizadas, se requiere que los agentes de gran rendimiento de este género ejerzan asimismo efectos duraderos en el sentido de que los baños de ácidos puedan hallarse en servicio durante largo tiempo. Los agentes deben ser eficaces en grandes zonas de temperatura y de concentración y ofrecer, según las posibilidades, una buena protección uniforme tanto para los más diferentes ácidos de mordentado como para las diversas clases más distintas de hierro o sus aleaciones. Con una volatilidad lo más reducida posible, con los vapores de agua y ácido, las adiciones de agentes recientes de mordentado deben ser prácticamente inofensivos, no produciendo gaz molesto en el curso de su utilización, y no producir molestia al olfato, defecto que era inherente en los antiguos mordientes sulfurosos.
- 10.
- 15.
- 20.

Ahora la solicitante ha encontrado que los ácidos sulfónicos que tienen la fórmula general:



25. o sus sales, poseen propiedades anticorrosivas, excelentes y responden largamente a las condiciones esta-





283505

- blecidas. En esta fórmula general, G representa un átomo de halógeno o un grupo de átomos emparentados a los halógenos, tales como los CN (ciano) o SCN (sulfociano) y R representa un radical de hidrocarburo que puede ser de naturaleza alifática, cicloalifática o aromática y llevar, en caso conveniente, otros substituyentes, tales como por ejemplo radicales alcoilos, grupos oxi, grupos nitro, otros radicales de ácidos sulfónicos y/o átomos de halógeno, grupos ciano y sulfociano respectivamente.
5. A título de ejemplos para ácidos sulfónicos de este género que poseen, como tales o bajo forma de sus sales, una acción anticorrosiva, se indican: el ácido clorometansulfónico, el ácido bromometansulfónico
10. el ácido yodometansulfónico, el ácido 2-cloro-etansulfónico-1, el ácido 2-bromoetansulfónico-1, el ácido 2-ciano-etansulfónico-1, el ácido 2-tiocian-etansulfónico-1, el ácido 3-bromo-propansulfónico-1, el ácido 4-bromo-butan-sulfónico-1, el ácido 4-bromo-butansulfónico-2, el ácido 3-yodo-propansulfónico-1, el ácido 3-cian-propansulfónico-1, el ácido 4-tiocian-butansulfónico-1, el ácido 2,3-dicloro-propansulfónico-1, el ácido 6-bromo-hexasulfónico-1, el ácido 3-bromo-camfosulfónico-7, y además los ácidos sulfónicos aromáticos tales como, por ejemplo, el ácido 2-cloro-benzosulfónico-1, el ácido 3-cloro-benzosulfónico-1, el ácido 4-cloro-benzosulfónico-1, el ácido 2,3-dicloro-benzosulfónico-1, el ácido 2,4,5-tricloro-benzosulfónico-1,
- 15.
- 20.
- 25.



289505

5. el ácido 4-bromo-benzosulfónico-1, el ácido 6-cloro-3-bromo-benzosulfónico-1, el ácido 2,4-dibromo-benzosulfónico-1, el ácido 2,5-dibromo-benzosulfónico-1, el ácido 3,4,5-tribromo-benzosulfónico-1, el ácido 2,3,4,5-tetrabromo-benzosulfónico-1, el ácido 4-yodo-benzosulfónico-1, el ácido 4-cloro-3-nitro-benzosulfónico-1, el ácido 5-bromo-2-nitro-benzosulfónico-1, el ácido 4-cloro-toluensulfónico-2, el ácido 4-bromo-toluensulfónico-2, el ácido 4-yodo-toluensulfónico-2,
10. el ácido 3,4,5-tricloro-toluensulfónico-2, el ácido 4-cloro-toluensulfónico-3, el ácido 2-cloro-toluensulfónico-4, el ácido 6-bromo-toluensulfónico-3, el ácido 2,4-dicloro-toluensulfónico-4, el ácido 2-bromo-toluensulfónico-4, el ácido 4-cloro-bencilo-omega-sulfónico,
15. el ácido 4-bromo-bencilo-omega-sulfónico, el ácido 5-bromo-0-xilensulfónico-4, el ácido 2,6-dicloro-m-xilensulfónico-4, el ácido 4-cloro-naftalensulfónico-1, el ácido 4-bromo-naftalensulfónico-1, el ácido 4,7-dicloro-naftalensulfónico-1, el ácido 1-cloronaftalensulfónico-2,
20. el ácido 6-bromo-naftalensulfónico-2, el ácido 5,8-dibromo-naftalensulfónico-2, el ácido 4-bromo-toluendisulfónico-2,6, el ácido 4-bromo-naftalendisulfónico, 2,7, el ácido 4,4'-dibromo-difenildisulfónico 2,2' y, además, ácidos sulfónicos que contienen grupos oxi, tales como, por ejemplo: el ácido 2-cloro-fenolsulfónico-4, el ácido 2-bromo-fenolsulfónico-4, el ácido 2,6-dicloro-fenolsulfónico-4, el ácido 2,6-dibromo-fenolsulfónico-4, el ácido 2,6-di-yodo-fenolsulfónico-4, el ácido 6-bromo-fenoldisulfónico-2,4,
- 25.



289505

el ácido 6-bromo-naften-1-sulfónico-3, el ácido 8-bromo-naftalen-1-disulfónico-3,5- el ácido 1-bromo-naften-2-sulfónico-8, entre otros.

5. La aplicación del procedimiento objeto de esta invención, tiene lugar, en la práctica, de la manera usual, Las cantidades a utilizar pueden variar dentro de grandes límites y se establecen según el género de los agentes de tratamiento ácidos utilizados, según el metal a tratar, y asimismo, en caso conveniente, según la temperatura de tratamiento. Ordinariamente, se puede trabajar, con adiciones comprendidas entre 0,01 y 0,5% en relación a los agentes ácidos.
- 10.

- Los inhibidores, objeto de este invento, son compatibles con los agentes anticorrosivos conocidos y pueden utilizarse en mezcla con ellos, en caso deseado.
- 15.

EJEMPLO 1.

- La eficacia de los ácidos sulfónicos, objeto de esta invención, o de sus sales queda demostrada por los valores relacionados en la tabla que sigue, habiéndose procedido de la siguiente manera para la determinación de estos valores.
- 20.

- Se inmergen planchas de hierro de 18 cm² de superficie en ácido clorhídrico 4-n o en ácido sulfúrico 4-n. El ataque sobre el metal se ha seguido constantemente por la medida de la cantidad de hidrógeno en formación. A 60° se recogen muestras de sistemas de velocidad de corrosión hierro/ácido clorhídrico 4-n o hierro/
- 25.



289505

ácido sulfúrico 4-n, a las cuales se relacionan las velocidades ulteriores de corrosión de sistemas que utilizan adiciones correspondientes en porcentaje. La concentración de utilización es, en todos los casos, de 1g/litro.

ADICION	ACCION ANTICORROSIVA	
	Para el ácido clorhídrico 4-n.	Para el ácido sulfúrico 4-n.
	%	%
Cl-(CH ₂) ₃ -SO ₃ Na.....	-	84,4
Br-(CH ₂) ₂ -SO ₃ Na.....	98,5	32,3
Br ₂ -(CH-SO ₃ Na.....	84,8	87,7
I-CH ₂ -SO ₃ Na.....	66,2	88,2
II(CH ₂) ₃ -SO ₃ Na.....	89,7	96,0
I-(CH ₂) ₄ -SO ₃ Na.....	49,3	92,3

5.

La aplicación del procedimiento objeto del invento, tiene lugar en la práctica de la manera corriente. Las cantidades de inhibidores a utilizar pueden variar en el interior de gran límites y se establecen según el género de los agentes de tratamiento ácido utilizados,



283505

- según el metal a tratar, y asimismo en caso deseado, según la temperatura de tratamiento. De ordinario se trabajará con adiciones comprendidas entre 0,01 y 0,5% en relación a los agentes ácidos. Los inhibidores, objeto del invento, son compatibles con los agentes anticorrosivos conocidos y pueden asimismo ser utilizados en mezcla con ellos, en caso deseado. A título de agentes de tratamiento ácidos, entran en consideración otros ácidos minerales, sales ácidas de ácidos minerales o asimismo ácidos orgánicos. El procedimiento es aplicable a la protección de todo género de metales que sean sometidos a un tratamiento por agentes ácidos con fines a una limpieza, un tratamiento superficial, una corrosión o un tratamiento similar.
5. del invento, son compatibles con los agentes anticorrosivos conocidos y pueden asimismo ser utilizados en mezcla con ellos, en caso deseado. A título de agentes de tratamiento ácidos, entran en consideración otros ácidos minerales, sales ácidas de ácidos minerales o asimismo ácidos orgánicos. El procedimiento es aplicable a la protección de todo género de metales que sean sometidos a un tratamiento por agentes ácidos con fines a una limpieza, un tratamiento superficial, una corrosión o un tratamiento similar.
10. La formación de revestimientos de cobre sobre metales comunes, tales como el hierro, se ha realizado hasta el presente, por ejemplo, cobreado previamente los objetos metálicos a cobrear en un baño de una sal de cianuro de cobre y finalizando subsiguientemente el tratamiento en un baño de una sal ácida de cobre, por vía galvánica. El cobreado directo galvánico en un baño ácido sin utilización de cobreado previo al cianuro de potasio, no se ha considerado hasta el presente como realizable.
15. Ahora, la peticionaria ha encontrado que se puede cobrear directamente objetos metálicos en metales comunes en un baño ácido, cuando primeramente se tratan los objetos metálicos de preferencia inmediatamente antes en un baño ácido de mordentado con adición de un mordiente de protección que tiene un gran poder de inhibición. El
20. realizable.
25. de protección que tiene un gran poder de inhibición. El
- 30.



289505

- cobreado puede efectuarse en seguida subsiguientemente, en un baño de una sal ácido de cobre, sea sin corriente con utilización de un procedimiento de inmersión, o bien sea por un procedimiento de galvanización. No obstante, se
5. puede también trabajar de manera que se realice primeramente el procedimiento de inmersión y seguidamente el procedimiento de galvanización.
- En los procedimientos de metalización, se
10. utilizan como productos de adición los llamados agentes de abrillantado. Además, pueden utilizarse adicionalmente mordientes de protección. Según una forma de realización del procedimiento, se puede asimismo trabajar empleando un solo y único producto de adición de en el baño de mordentado y en los baños de metalización. Las ma-
15. terias de adición de este género se caracterizan por el hecho de retarda la permutación electroquímica por adsorción sobre la superficie de metales y por impedir la absorción de oxígeno. Este retardo pasajero produce, en el curso de la operación de inmersión, la formación
20. de revestimiento de cobre, bien adheridos y brillantes, que pueden ser galvanizados perfectamente por vía ácida, y, en la operación de galvanización propiamente dicha, además una gran resistencia al adherimiento, un efecto de abrillantado excelente debido a que, aquí, el retardo se
25. realiza bajo la forma de una homogeneización de la separación del cobre. En el baño de mordentado, las adiciones utilizadas poseen además una acción marcadamente antioxidante. Un aumento de la adherencia de revestimientos de cobre se obtiene el añadir, adicionalmente



289505

en los baños de mordentado, agentes reductores inorgánicos u orgánicos, tales como el cloruro de estaño, el sulfito o bisulfito sódico, los sulfatos de hidrazina y productos similares.

5. Como mordientes de protección de gran acción inhibitoria, pueden utilizarse en el presente procedimiento, todos los agentes conocidos que satisfagan esta condición. La disminución de la cantidad de hidrógeno liberado durante el ataque del ácido sobre el metal se considera como acción inhibitoria. La mayor cantidad de hidrógeno, que se libera, cuando se trabaja sin adición de mordientes de protección, corresponde a una acción anticorrosiva igual a 0%. Gracias a los productos de adición, puede ser disminuida la cantidad de hidrógeno hasta un valor 0, lo que corresponde a una acción anticorrosiva igual a 100%. Dentro del espíritu de la invención, se utiliza como mordientes, de protección con una fuerte acción de inhibición, los que poseen una acción anticorrosiva igual por lo menos al 50%.
- 10.
- 15.
20. Son mordientes de protección de este género, por ejemplo, las combinaciones orgánicas, acíclicas o cíclicas, oxigenadas, sulfuradas o azoadas, tales como los fenoles, los alcoholes, los aldehidos, las cetonas, los ácidos sulfónicos orgánicos, los sulfuros, los disulfuros, los sulfóxidos, o las sulfonas, las bases alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas, y además, las sales de amonio cuaternarias, entre otras, las combinaciones de amonio, las alcanolaminas, en particular la trietanolamina y sus sales, la tiourea y
- 25.



289505

sus derivados, los derivados de la guanidina y los productos similares. Además, se han revelado como mordientes, de protección particularmente apropiados, los obtenidos de acuerdo con la patente francesa núm. 1.111.043 del

5. 29 de octubre de 1.954, por "procedimiento de protección de los metales durante su tratamiento por agentes ácidos", y según el procedimiento descrito inicialmente.

A título de productos de adición que se pueden utilizar en los baños de metalización y que pueden retardar el intercambio electroquímico por adsorción sobre las superficies de metales, pueden ser utilizados, los agentes de abrillantado conocidos que satisfagan a estas condiciones, y asimismo particularmente los utilizados en la

10. patente francesa núm. 1.097.123, del 24 de Marzo de 1.954, por

15. "procedimiento de obtención de revestimientos metálicos galvánicos". Otros agentes de abrillantado conocidos son el ácido benzoico, la hidroxilamina, el alcohol, la tiourea, el ácido fenolsulfúrico, la dimetilanilina, el ácido láctico, así como las melazas, el jarabe, el almidón,

20. la gelatina, la cola, etc.

A título de adiciones que satisfagan estas dos condiciones y que, por consiguiente, pueden ser utilizadas tanto en los baños de mordentado (como inhibidores) como en los baños de metalización (como agentes de abrillantado), pueden emplearse, por ejemplo, los ácidos sulfónicos indicados o sus sales, obtenidos según la patente mencionada y que poseen un radical orgánico con un átomo de carbono unido, exclusivamente a heteroátomos, tales como, por ejemplo: la betaina del ácido S-butan-omega-

25.



289505

- sulfónico de la tiourea, o del ácido S-propan-omega-sulfónico de la N-fenil-isotiourea, y los cuerpos similares, el S-propan-omega-sulfonato de potasio del 2-mercaptobenzotiazol, el omega-sulfonato de sodio del S-n-propiléster del ácido sulfocianico, el S-propano-omega-sulfonato de sodio del 2-tiobenzoxazol, el S-butan-sulfonato de potasio de la 2-tiometoxazina, el omega-sulfonato de sodio del n-propiléster del ácido N,N-dimetil-ditiocarbámico, el omega-sulfonato de sodio del n-propiléster del ácido N,N-pentameten-ditiocarbámico, el omega-sulfonato de sodio del n-butiléster del ácido N-butil-ditiocarbámico el omega-sulfonato de potasio del n-propiléster del ácido N-p-tolil-ditiocarbámico, el sulfonato de potasio del n-propiléster del ácidoditiocarbámico, el omega-sulfonato de sodio del n-propiléster del ácido S-fenil-tritiocarbónico, el omega-sulfonato de sodio del bispropiléster del ácido S-fenil-tritiocarbónico, el omega-sulfonato de sodio del n-butiléster del ácido isopropil-xantogénico, el omega-sulfonato de sodio del n-propiléster del ácido n-butil-xantogénico, el sulfonato de potasio del n-propil, éster del ácido carbaminotiólico, y los cuerpos similares. En lugar de las sales de sodio o de potasio, pueden también ser utilizadas otras sales de bases inorgánicas u orgánicas.
25. La realización de las fases individuales de trabajo tienen lugar dentro las condiciones usuales. En caso de necesidad, pueden utilizarse adicionalmente, en todas las fases, humectantes y además, en el proce-



289505

- dimiento de inmersión y de galvanización, adicionalmente agentes de igualación y de abrillantado, así como productos que impidan la formación de poros. El procedimiento puede aplicarse a los metales comunes, tales como el
5. hierro, el acero, el zinc, el aluminio, el magnesio, así como las aleaciones correspondientes. Como agentes de mordentado, se utilizan los ácidos usuales minerales u orgánicos, preferentemente el ácido sulfúrico, o sales ácidas, en los baños de inmersión o de galvanización,
10. se utilizan las sales usuales de cobre para el cobreado.

E J E M P L O 2.

- Si se galvanizan planchas de hierro seguidamente de un mordentado con una solución de ácido sulfúrico 2-n que contiene 0,1 a 0,5% de sulfuro de dibencilo en
15. un baño de ácido de cobre, que contiene 0,5 g/litro de sulfóxido de dibencilo y 0,1 g/litro de tiourea, a la temperatura ambiente y con una densidad de corriente igual a 3 ampérios/dm², se obtienen un recubrimiento de cobre perfectamente adherente.

20. E J E M P L O 3.

- Se decapan objetos de hierro a cobrear en un baño de mordentado ácido (ácido sulfúrico 2-n) que contiene de 0,1 a 0,5% de sulfóxido de dibencilo, durante algunos minutos y se los galvaniza subsiguientemente en
25. un baño de sal de cobre de composición ordinaria, que contiene 0,5 g/litro de omega-sulfonato de sodio del n-butil



289505

éster del ácido N,N-dimetil-ditiocarbámico, a la temperatura ambiente y con una densidad de corriente de 4 ampé-
rios/cm². El revestimiento de cobre brillante obtenido
satisface todas las condiciones de adherencia.

5. EJEMPLO 4.

Se decapan objetos en plancha de hierro en el
ácido sulfúrico 2-n, que contiene 1 g/litro del omega-
-sulfonato de sodio del n-propiléster del ácido N,N-
-dietyl-ditiocarbámico, durante unos 1 a 10 minutos.

10. cobreando después directamente en un baño de sal de cobre
ácida a la temperatura ambiente y con una densidad de
corriente de 5 ampé-
rios/cm², que contiene asimismo
1 g/litro de la sustancia anterior. El precipitado de
cobre obtenido presenta un aspecto brillante excelente,
15. y una excelente adherencia.

EJEMPLO 5.

Se decapa previamente, de la misma manera que
en el ejemplo 4, planchas de hierro, con un ácido sulfú-
rico 2-n que contiene 1 g/litro de la betaina del ácido
20. S-propan-omega-sulfónico de la isotiourea, y se inmerge
subsiguientemente durante 2 minutos en un baño de cobre
brillante, que contiene también 1 g/litro de la substan-
cia anterior. Se forma un precipitado de cobre brillante
que es suficiente para distintas aplicaciones y ulteriores
25. tratamientos de las planchas. No obstante, pueden con-
tinuarse la galvanización de las planchas sobre este pre-



289505

precipitado de cobre sin corriente y entonces se obtiene un cobreado excelente muy brillante y adherente.

EJEMPLO 6.

- Si se trabaja de la misma manera que en el
5. Ejemplo 5, adicionando al baño de decapado, en lugar del baño que ha sido utilizado, 1 g/litro del omega-sulfonato de sodio del n-propiléster del ácido N,N-pentametileno-ditiocarbámico y 5 g/litro de cloruro estannoso II, se logran también precipitados de cobre muy brillantes cuya
10. adherencia resulta aún mejorada.

• • •

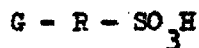


284505

NOTA

Descrito el objeto de la invención, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Un procedimiento de protección de metales durante su tratamiento por agentes ácidos, preferentemente ácidos minerales, caracterizado por el hecho de que a los agentes ácidos se les adicionan ácidos sulfónicos orgánicos que tienen la fórmula general



10. o sus sales, en cuya fórmula G representa un átomo de halógeno o un grupo de átomos similares a los átomos de halógeno y R representa un radical divalente de hidrocarburos de la serie alifática, cicloalifática o aromática, cuyo radical puede asimismo estar substituido.

15. 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que se aplica a la formación de revestimientos de cobre sobre metales comunes, caracterizado por el hecho de que los objetos de metal a cobrear son tratados previamente, antes de su metalización en un baño ácido de sal



280505

de cobre, en un baño de decapado ácido con adición de un mordiente de protección que posea gran acción inhibitoria:

5. 3. Un procedimiento según se especifica en la reivindicación 2, caracterizado porque comprende las siguientes características, aplicadas aisladamente o en combinación:
10. a) realizar la metalización sin corriente por un procedimiento de inmersión en un baño ácido de sal de cobre;
- b) realizar la metalización por un procedimiento de galvanación en un baño ácido de sal de cobre;
- c) realizar la metalización primeramente en un baño de inmersión y subsiguientemente en un baño de galvanización;
15. d) adicionar productos de abrillantado en los baños de metalización;
- e) adicionar inhibidores a los baños de metalización;
- f) adicionar simultáneamente productos de abrillantado e inhibidores a los baños de metalización;
20. g) adicionar los baños de metalización, combinaciones que poseen a la vez propiedades de abrillantado y de inhibición;
- h) utilizar una sola y misma materia de adición en el baño de decapado y en el baño de metalización;
- 25.

2895 06



i) adicionar, al baño ácido de decapado, agentes de reducción minerales u orgánicos;

j) utilizar conjuntamente, en los baños de metalización, humectantes, agentes de igualación o de protección de poros.

5.

4. Un procedimiento de protección de metales durante su tratamiento por agentes ácidos.

Según se describe y reivindica en la presentememoria descriptiva, que consta de diecisiete, hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 28 JUN 1963

DEHYDAG, DEUTSCHE HYDRIERWERKE, G.m.b.H.

P.a.

JANÉ ISEÑ MIRALES
P.R.