



No. 328.510

328510

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PERNIX ENTHONE.

RESIDENCIA: 76 Boulevard Richard-Lenoir, PARIS

(XIe) FRANCIA.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE DESNIQUELADO DE
METALES-SOPORTES".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 468.856 del 1-7-65.

328510

28



1

Se refiere este invento a composiciones de desni-
quelado nuevas y perfeccionadas, así como a un procedimien-
to de utilización de tales composiciones para quitar el ní-
quel de soportes de acero, cobre, latón y metales o alea-
ciones similares.

5

La importancia de las composiciones de desniuela-
do perfeccionadas reside ante todo en la selectividad de
estas composiciones con respecto al níquel, y en la ausen-
cia relativa de ataque de los metales-soportes de los que
se trata de quitar el níquel.

10

A despecho de la utilización de las técnicas mas
modernas de galvanoplastia, incluyendo la utilización de
un equipo automático, de las soluciones de metalización
más modernas y de la mejor técnica de decapado, una cierta
proporción de piezas metalizadas se muestra defectuosa des-
pués de la formación del depósito. Tales piezas defectuosas
pueden ser la consecuencia de defectos en el metal-soporte
de un mal decapado, de una excesiva porosidad del soporte
que tiene como consecuencia una exudación de las diversas
soluciones de decapado y de galvanoplastia, de impurezas
en la solución de galvanoplastia (o electrólito), y de
otras causas análogas. Si la pieza mal metalizada es de un
valor suficiente, es económicamente deseable quitar todo
el revestimiento metálico defectuoso o parte de él y depo-
sitar luego uno nuevo sobre la pieza.

15

20

25

El metal que se va a quitar debe ser oxidado partien
do del estado metálico bajo el cual se encuentra inicial-
mente, a fin de hacerlo pasar por un cierto estado iónico
adecuado. El ingrediente activo de la solución de desme-
talización debe ser, por consiguiente, un agente oxidante,

30

328510

28



1 A título de variante, se puede montar la pieza que se quiere desmetalizar como ánodo en la cubeta de desmetalización, con objeto de que la corriente eléctrica admitida ejerza al pasar la acción oxidante necesaria. Tanto en uno como
5 en otro caso, la solución de desmetalización debe poseer una segunda característica igualmente importante. El agente oxidante, o la acción anódica, debe ser de una fuerza suficiente para quitar el metal que se quiere eliminar sin atacar, no obstante, el metal-soporte, o por lo menos atacándolo muy lentamente. Existen tres medios fundamentales
10 que permiten alcanzar semejante ataque selectivo del metal del depósito sin atacar exageradamente el metal-soporte:

1. El metal que se quiere quitar debe ser intrínsecamente mucho más activo, electroquímicamente, que el metal-soporte. Por ejemplo, cuando se trata de quitar zinc de
15 un soporte de acero, existen un gran número de soluciones utilizables, porque existen también numerosos electrólitos en los cuales el zinc es electroquímicamente más activo que el acero.

2. Se puede utilizar un agente complejante, con mucha más eficacia captadora o secuestrante para el metal que se quiere quitar que para el metal-soporte. Tales agentes disminuyen la actividad del ion del metal que se quiere
20 quitar llegando a convertir incluso metales relativamente nobles en metales relativamente activos. Por ejemplo, en la mayor parte de los electrólitos, el oro es un metal muy noble, pero, en presencia de un exceso de ion cianuro, se convierte en un metal relativamente activo y puede ser fácilmente quitado de una variedad bastante grande de soportes.
25
30

328510 28



1 3. Se puede añadir a la solución desmetalizante un
inhibidor que reacciona preferentemente, por ejemplo, por
"sorción química" o por adsorción física, con el soporte. Por
ejemplo, numerosos electrólitos y sistemas de desniquelado
5 anódico adecuados para realizar un desniquelado rápido tien-
den también a quitar el cobre. Si se quiere realizar un des-
niquelado de un soporte de cobre con ayuda de un baño seme-
jante, es necesario añadir un inhibidor que no interfiera la
acción del agente desniquelante, sino que se adsorba química-
10 mente o físicamente, efectivamente, sobre el soporte de co-
bre. Tio-compuestos orgánicos o minerales convienen para una
tal aplicación.

 Como hemos indicado anteriormente, es necesario un
oxidante para desmetalizar; este oxidante puede ser, por
15 ejemplo, un agente oxidante químico presente en la solución
desmetalizante (desmetalización por inmersión), o el resul-
tado de la utilización de una corriente eléctrica (desmetali-
zación anódica). Se utilizan estos dos tipos de desmetali-
zación, presentando cada uno de ellos sus ventajas y sus in-
20 convenientes. Por término medio, en la práctica industrial,
tanto americana como europea, los desmetalizantes por inner-
sión tienen tendencia a ser mas ampliamente utilizados que
los desmetalizantes anódicos. La principal razón de este he-
cho es, probablemente, que es más difícil, en una explotación
25 industrial a gran escala, utilizar la desmetalización anódi-
ca que la desmetalización por inmersión.

 De todos los metales, es el níquel el que se trata
de quitar con más frecuencia, porque se utiliza mucho el ní-
quel bajo cromo como revestimiento decorativo y resistente
30 a la corrosión sobre acero, cobre, latón, aluminio y zinc, y

328510

28



1 para constituir depósitos duros y resistentes a la corrosión
para numerosas aplicaciones. Hay otra razón, sin embargo, y
es que la automatización de los talleres de galvanoplastia y
la utilización de depósitos igualadores de níquel muy brillan
5 tes, que no necesitan pulido de desbastado ni de acabado, han
convertido el niquelado en una operación mas crítica que en
los principios de la técnica y conducen a proporciones mucho
mayores de piezas rechazadas y, por consiguientes de piezas
que desniquelar.

10 Algunos de los primeros agentes de desniquelado han
sido presentados en forma de baños utilizables por inmersión,
a base de diversas combinaciones de ácidos minerales fuertes.
Sin embargo, durante muchos años, la técnica de desniquelado
que ha conocido la mayor reputación ha sido la utilización
15 anódica del ácido sulfúrico. Pero, en el curso de los diez
últimos años, el desniquelado por inmersión ha alcanzado, si
cabe, una reputación mayor. Los modernos baños utilizables
para el tratamiento por inmersión son generalmente a base de
agentes orgánicos y se utilizan conjuntamente con soluciones
20 alcalinas para el desniquelado del acero, o con soluciones
ácidas para el desniquelado, sobre todo, del latón o del co-
bre.

Para la metalización decorativa del acero, el ní-
quel se deposita a veces directamente sobre este metal, y a
25 veces sobre una capa de cobre. Por consiguiente, según el ca-
so, los baños de desniquelado se establecen a veces de manera
que quiten el níquel sin atacar el cobre ni el acero.

A veces , los baños modernos utilizados para el des-
niquelado por inmersión, lo son a base de agentes oxidantes
30 orgánicos. Un radical de compuestos orgánicos particularmente



1 interesenta es el radical nitro $-NO_2$. Este radical se reduce
 con bastante facilidad, obteniéndose como resultado la oxida-
 ción del metal que se quiere quitar. Aunque existen diferen-
 5 cias cuantitativas entre ellos, numerosos compuestos orgáni-
 cos nitro poseen potenciales de oxidación apropiados para el
 desniquelado. Sin embargo, la solubilidad del compuesto en
 la solución desniquelante es también importante, porque nu-
 merosos compuestos orgánicos nitro no poseen mas que una so-
 lubilidad limitada en el agua. Generalmente, es necesario añ
 10 dir cadenas laterales solubilizantes a la estructura funda-
 mental del nitrobenzeno. Entre tales radicales solubilizantes
 se pueden citar: el ácido carboxílico $-COOH$; el aldehido $-CHO$;
 el ácido sulfónico $-SO_3H$; la hidroxida $-OH$; el cloruro $-Cl$;
 el bromuro $-Br$, etc. Algunas patentes concedidas durante es-
 15 tos últimos años (como las patentes U.S.A. nº 2.649.361,
 2.698.781, 2.937.940 y 3. 102.808) dan detalles sobre cierto
 número de compuestos nitro adecuados y especialmente sobre
 los compuestos orgánicos siguientes:

	<u>Compuestos aromáticos</u>	<u>Compuestos alifáticos</u>
20	o-, m-, p-nitroclorobenceno	1-,2-nitropropano
	ácido o-, m-, p-nitrobenzoico	1-,2-nitrobutano
	ácido o-, m-, p-nitrobenzeno-sulfóni co	dinitropropanos
	o-, m-, p-nitroanilina	hidroxinitropropanos
25	o-, m-, p-nitrofenol	nitropentanos
	ácidos nitroftálicos	nitrourea
	2-nitrorresorcinol	tri(hidroximetil)nitrome- tano
	2,4-dinitrorresorcinol	
	2,4,6-trinitrorresorcinol	
	o-, m-, p-nitrobenzaldehido	
30	o-, m-, p-nitrotolueno	



1 Aunque aparezcan en la relación anterior compuestos
aromáticos y alifáticos, la experiencia ha demostrado que
los nitroaromáticos son mas interesantes que los nitroalifáti-
cos. Estos últimos no poseen más que una solubilidad limitada
5 en el agua y no tienen mas que un poder desniquelante limita-
do si el peso molecular (en abreviatura: PM) del nitroalifa-
tico es demasiado elevado, pero son demasiado volátiles con
bajos PM.

Para el desniquelado de artículos de acero, las so-
luciones alcalinas se han revelado como las mas interesantes
10 (las soluciones ácidas tienen tendencia a atacar el acero).
Pero, teniendo en cuenta que el níquel forma en las solucio-
nes alcalinas un hidróxido insoluble que tiende a impedir que
prosiga la acción desniquelante, es preciso añadir también
15 un agente complejante o captador para el níquel. Saubestre
("Plating", 45, 479-485 (1958)) ha calculado los valores
siguientes para los potenciales de oxidación relativos del
níquel en presencia de diversos agentes complejantes y capta-
dores con un pH=11:

20 cianuro	+ 1,28 V dietilenotriamina	+0,95 V
EDTA	+ 1,17 V etilenodiamina	+0,86 V
trietilenotetramina	+ 1,04 V amoníaco	+0,86 V
	acetilacetona	+0,83 V

Es evidente que, entre los agentes citados anterior-
mente el más eficaz y el menos costoso en su utilización es
25 el cianuro, que forma con el níquel los complejos siguientes:
 $Ni(CN)_3^-$ y $Ni(CN)_4^{--}$. Otros captadores utilizados también
industrialmente son las aminas, que forman con el níquel el
tipo de captador siguiente:

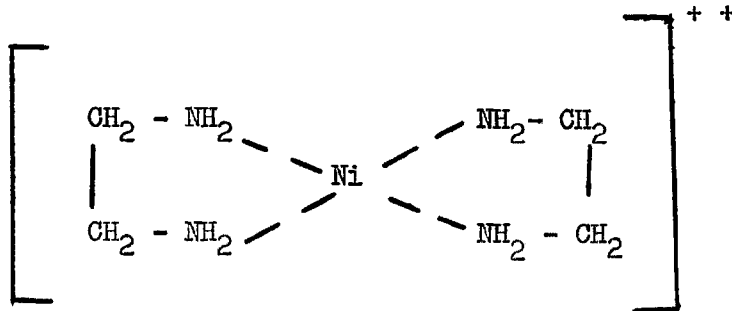
328510

28



1

5



10

En general, en la práctica industrial, se utilizan desmetalizantes del tipo cianuro para desniquelar el acero, el acero inoxidable y el magnesio mientras que se utilizan desmetalizantes del tipo amina para desniquelar el cobre y el latón, o piezas que contienen a la vez acero y aleaciones de cobre.

15

Más recientemente, se ha llegado a utilizar el amoníaco como agente complejante en desniquelantes utilizables sobre acero, cobre y latón. Es el principio fundamental de la solicitud de patente U.S.A. nº de serie 686577, presentada el 27 de septiembre de 1.957, correspondiente a la patente alemana nº 1.163.117. En semejantes baños, la especie química complejante probable es el $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$.

20

25

Para desniquelar el acero, no es necesario emplear ningún otro inhibidor. Pero conviene añadir inhibidores cuando se quieren desniquelar el cobre o el latón: los más convenientes son tio-compuestos, de los que se encuentra una relación en la patente U.S.A. nº 3.102.808. Los más comúnmente utilizados son los de los tipos III (1), III(2), IV(1), V(2) y V(3) en las columnas 1 y 2 de la susodicha patente U.S.A. nº 3.102.808.

30

A continuación damos algunos ejemplos típicos de los baños de desniquelado de los géneros discurtidos anteriormente:

3285 10



1

Tipo cianuro:

Nitroaromático	60 g/l
NaCN	120-180 g/l
NaOH	0-25 g/l
Temperatura	60-75°C

5

Tipo amina:

Nitroaromático	35 g/l
Etilenodiamina	65 g/l
Temperatura	60-80°C

10

Tipo amoníaco:

Nitroaromático	35 g/l
NH ₄ OH, solución al 28%	250 ml/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	100 g/l
Temperatura	60-80°C

15

Cuando se utilizan inhibidores del tipo tio-compuesto, es preciso utilizar alrededor de un 0,1 a un 0,2% de compuestos de los tipos preferidos citados en la susodicha patente U.S.A. nº 3.102.808.

20

Se pueden establecer las comparaciones siguientes entre los tres tipos de desniquelantes nitroaromáticos alcalinos:

25

1. El tipo cianuro es mucho menos costoso que el tipo amina, y su precio de fabricación es comparable al del tipo amoníaco.

30

2. El tipo amina es el mas estable a las temperaturas elevadas, y el tipo amoníaco es el menos estable a causa de la volatilidad del NH₃. Sobre todo por esta razón, es posible desniquelar mas rápidamente en los baños del tipo amina.

3. El baño del tipo amina posee la menor tendencia

3285 10



1 a atacar el soporte, y el baño del tipo amoníaco el que posee la mayor tendencia.

4. El baño del tipo cianuro deja generalmente la pieza en mucho mejor estado para someterla a un nuevo tratamiento de galvanoplastia.
5

5. Cuando son convenientemente inhibidos con ayuda de tio-compuestos, los baños de los tipos amina y amoníaco no atacan ni el cobre ni el latón, mientras que los baños del tipo cianuro los atacan considerablemente, en general.

6. Desde el punto de vista de los problemas que plantea el deshecho de los baños ya gastados, el tipo cianuro es el que ocasiona mas molestias, y el tipo amoníaco el más cómodo.
10

El presente invento tiene por objeto una composición nueva y perfeccionada, utilizable para desniquelar el acero, el cobre, el latón y otras aleaciones.
15

La composición desniquelante en cuestión no ataca a ninguno de estos soportes. No ataca el cobre y el latón como una composición del tipo cianuro, ni el acero como una composición del tipo amoníaco. Sus gastos de utilización son inferiores o por lo menos iguales a los de los tres tipos discutidos anteriormente, y considerablemente inferior en lo que concierne al tipo amina. No plantea problema alguno de deshecho, tan molestos en los tipos de cianuro y amina.
20
25 No es inestable a las temperaturas elevadas, como el tipo amoníaco, ni, aunque en grado menor, como el tipo cianuro. Es casi neutra, o solamente ligeramente alcalina si se la compara con la más fuerte alcalinidad de los otros tres tipos.

Se ha descubierto que se puede componer un agente desniquelante nuevo y perfeccionado del tipo anteriormente
30

3285 10



1 mencionado, utilizando un compuesto nitroaromático como agente oxidante, una sal de amonio soluble, ciertos tipos de ácidos carboxílicos como agentes complejantes, y un tio-compuesto que sirve a la vez para inhibir el ataque de los soportes
5 a base de cobre y para acelerar el desniquelado de depósitos de níquel exentos de azufre. Facultativamente, se pueden incorporar otros ingredientes, tales como ciertos agentes humectantes, para favorecer la uniformidad de acción, e inhibidores suplementarios, tales como los boratos, para el acero.
10 La composición tiene un pH óptimo de 7 a 8,5 (electrométrico) a la temperatura ordinaria. El valor óptimo del pH para otras temperaturas se describe detalladamente más adelante.

La naturaleza de los baños, de acuerdo con el invento es enteramente diferente a la de las composiciones descritas anteriormente, y comúnmente utilizadas. No se encuentra
15 en ellos ni cianuro ni amina. Tampoco contienen amoníaco libre añadido, como en el caso de los baños amoniacaes. Sin embargo, se utilizan sales de amonio, de acuerdo con el invento, y a los pH a los que suelen funcionar los baños, se
20 produce una notable hidrólisis del ion amonio. Esto tiene como consecuencia un olor a amoníaco, fácilmente discernible, de los vapores inmediatamente sobre el baño en el curso de su funcionamiento. Se estima sin embargo que el mecanismo de funcionamiento de los baños de acuerdo con el invento no es
25 comparable, ni mucho menos, al del baño amoniacaal clásico anteriormente conocido, en el cual el níquel disuelto es acomplejado, probablemente en forma de $Ni(NH_3)_4^{++}$, por el amoníaco presente, como tiende a demostrarlo fácilmente el color característico azul oscuro. Por el contrario, en los baños
30 de acuerdo con el invento, el níquel disuelto hace aparecer el

3285 10



1 el color verde característico de los complejos que forma el níquel con los ácidos carboxílicos. Por consiguiente, aunque
 pueda estar presente una pequeña proporción de amoníaco en
 los baños de acuerdo con el invento, esta proporción no de-
 5 desempeña mas que un papel accesorio, mientras que en un baño a
 moniacal su papel es esencial para complejar el níquel. A
 continuación daremos una definición cuantitativa de esta dis-
 tinción que liga el pH a la temperatura.

Los baños de acuerdo con el invento contienen nitroa
 10 romáticas del tipo descrito en la patente U.S.A. nº2.649.361
 tienen una concurrencia de una proporción comprendida entre
 unos 30 y unos 120 gramos por litro. Contienen también cier-
 tos ácidos carboxílicos, escogidos preferetemente entre (a)
 triácidos carboxílicos que poseen la fórmula general HOOC -
 15 $R_1 - R_2 - R_1' - COOH$ y sus sales, en la que R_1 y R_2' se eli-
 gen entre el grupo constituido por $-CH_2-$ y $-CHOH-$ mientras que
 R_2 se elige entre el grupo constituido por $-CH-$ y $-COH$; (b)
 un diácido carboxílico que posee la fórmula $HOOC - (CH_2)_n -$
 $COOH$ y sus sales, en la que n es un número entero compren-
 20 dido entre 1 y 4; (c) ácidos α -hidroxi-mono y di-carboxíli-
 cos que poseen una fórmula $R_1 - (R_2)_n - CH_2OH - COOH$ y sus
 sales, en la que R_1 se elige entre el grupo constituido por
 $-CH_2-$ y $-CHOH-$; y n es un número entero comprendido entre
 0 y 4; y (d) mezclas de por lo menos dos compuestos elegi-
 25 dos entre los compuestos (a), (b) y (c), todos los ácidos
 carboxílicos antes especificados utilizados que concurren en
 proporciones comprendidas entre unos 45 y unos 135 gramos por
 litro, expresados en ácido libre, o una cantidad equivalen-
 te de una sal correspondiente.

30 Aunque las relaciones no sean críticas, se obtienen



3285 10

28

1 mejores resultados si la relación en pesos del compuesto
nitroaromático al ácido carboxílico, tal y como se han de-
finido anteriormente, está comprendida, en el baño, entre
5 1:1 y 1:2 aproximadamente. Los baños deben contener además
preferentemente, iones amonio que concurren en una propor-
ción comprendida entre unos 15 y unos 60 gramos por litro.
Lo más ventajoso consiste en introducir el ion amonio en
forma de una sal de amonio de los ácidos carboxílicos antes
especificados. A título de variante, se pueden utilizar sa-
10 les de amonio solubles como el cloruro, el carbonato y el
sulfato. Los baños contienen incluso tio-compuestos de los
tipos llamados III(1), III(2), IV(1), V(2) y V(3) definidos
en la patente U.S. A. nº 3.102.808, concurrendo en propor-
ciones comprendidas entre unos 0,075 y unos 3,75 gramos por
15 litro. Pueden estar presentes facultativamente, en pequeñas
proporciones, agentes humectantes tales como los alcoilaril-
sulfonatos del tipo aniónico, en cantidades comprendidas en-
tre unos 0,375 y unos 3,75 gramos por litro. Para el acero
pueden estar presentes igualmente inhibidores suplementarios
20 como los boratos, en una concurrencia de 0 a 15 G/l, aproxi-
madamente.

El intervalo de pH para los baños desniquelantes de
acuerdo con el invento está limitado del modo siguiente: por
debajo de un cierto valor pH, el acero comienza a ser ataca-
25 do, pero como se trata aquí de un efecto progresivo, es difi-
cil definir este valor con precisión, pues depende ligera-
mente de la temperatura. El gráfico (figura única del di-
bujo adjunto, donde se ha llevado el pH electromagnético en
ordenadas y la temperatura en °C en abscisas) indica el pH
30 aproximado por debajo del cual el acero comienza a ser ata-

328510

28



1 cado: se observa que el intervalo inferior de los valores ad-
misibles del pH electromagnético se extiende aproximadamente
de 6,8 a 7,0.

5 El dominio superior de los valores del pH está de-
terminado por el punto a partir del cual el níquel deja de
ser complejado por los ácidos carboxílicos, pero comienza a
ser complejado por el amoníaco. Esta modificación se percibe
fácilmente a simple vista, teniendo en cuenta que los comple-
10 jos carboxílicos son verdes, mientras que los complejos amo-
niacales son azules. Aquí una vez más el cambio no es brusco
pero interviene progresivamente en un intervalo de 0,3 de
unidades pH aproximadamente. El pH en que interviene la tran-
sición varía fuertemente en función de la temperatura, pues
15 a su vez, la constante de estabilidad del ion amonio en la
hidrólisis en solución acuosa depende considerablemente de la
temperatura. El gráfico adjunto ilustra los valores del pH,
función de la temperatura, que intervienen en la transición
del complejo de níquel (complejo carboxílico en complejo
20 amoniacal). Para los valores del pH superiores a los que co-
rresponden a la zona de transición , el latón y las otras
aleaciones de cobre son atacados por el baño de desniquelado.
La transición superior de pH es más brusca que la transición
inferior. Por consiguiente, si se quiere obtener una selec-
25 tividad óptima, es decir, una diferenciación máxima entre la
velocidad de desniquelado y la velocidad de ataque de los
soportes de acero, de cobre y de aleación de cobre, es desea-
ble operar en las proximidades del límite superior del in-
tervalo pH. En el gráfico, la curva que corresponde al desa-
30 rrollo de la fórmula

3285 10



1

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,1$$

5

representa aproximadamente dicha línea óptima.

A continuación damos los valores óptimos recomendados para el pH.

Temperatura (°C)	20	30	40	50	60	70	80
pH (electrométrico)	8,4	8,1	7,8	7,5	7,3	7,1	6,9

10

En esta tabla, los valores indicados del pH han sido medidos a las temperaturas de funcionamiento especificadas.

15

Los datos relativos al intervalo de los valores superiores admisibles del pH han sido calculados partiendo de las constantes de estabilidad, con relación a la hidrólisis de los iones amonio en las soluciones acuosas como las que se consignan en el tratado de Bjerrum "Stability Constants" ("Constantes de estabilidad"):

20

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}$$

25

Los valores de K para 15-50°C son valores experimentales, mientras que los valores para 50-80°C han sido extrapolados de acuerdo con los principios conocidos de los cálculos termodinámicos admitiendo arbitrariamente un valor de

30

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,2$$

3285 10



1 como valor superior mas alla del cual se puede decir que la
 2 proporción de amoniaco libre presente constituye el resulta-
 3 do de una transformación progresiva a partir de una solución
 4 en la cual está presente principalmente el NH_3 en forma de
 5 ion amonio no hidrolizado, mientras que el níquel está pre-
 6 sente principalmente en la forma complejada por ácidos car-
 7 boxílicos hasta una solución de naturaleza principalmente a-
 8 moniacal. Los valores de K son los que se indican a continua-
 9 ción:

10	t (°C)	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
	log K	9,56	9,40	9,25	9,09	8,95	8,80	8,67	8,54	8,40	8,29
	t (°C)	65	70	75	80						
	log K	8,16	8,05	7,92	7,85						

15 Se ha intentado establecer una correlación entre los
 16 datos anteriores y las observaciones visuales de la solución.
 17 Como indica el gráfico del dibujo adjunto, la correlación es
 18 buena hasta una temperatura de 50°C. Más allá de esta tempe-
 19 ratura, las determinaciones visuales del punto de transición
 20 para complejos del níquel se encuentran situadas unas 0,2
 21 de unidades pH más altas que los pH calculados partiendo de
 22 los valores de K. Esto puede ser debido en parte a ciertos
 23 errores experimentales en la determinación de los valores del
 24 pH a las temperaturas elevadas. No obstante, como se ve en el
 25 gráfico, son casi suficientes para dar a conocer el límite
 26 superior admisible del intervalo de pH.

27 Se puede también utilizar el gráfico para establecer
 28 una relación entre el pH de los baños de desniquelado de a-
 29 cuerdo con el invento a la temperatura ordinaria, y los va-
 30 lores del pH a las temperaturas de funcionamiento. Por ejem-
 31 plo como se ve en el gráfico, si el pH inicial a 20°C es 8,4

3285 10

28



1 a 55°C será 7,4.

Incluso para los valores de

5
$$\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4^+} = 0,1$$

se produce una pérdida progresiva de amoníaco, mas especial-
mente a las temperaturas elevadas, a causa de la tensión de
vapor parcial que es muy considerable por encima de la solu-
ción. Resulta como consecuencia una baja progresiva del pH
10 de la solución en el curso de su utilización. Conviene rege-
nerar la solución por adición de las sales de amonio anterior-
mente especificadas, y no por adición de amoníaco mismo. Cuan-
do se efectúen tales ajustes del pH, se puede determinar su
valor a las temperaturas de funcionamiento o a la temperatu-
15 ra ordinaria, sirviéndose del gráfico para proceder al ajus-
te deseado del pH a las temperaturas de funcionamiento.

La temperatura puede estar comprendida entre la
temperatura ambiente ordinaria y unos 82°C. Por encima de
los 82°C, las sales de amonio se hidrolizan con gran rapidez
20 desprendiéndose cantidades considerables de amoníaco; como
consecuencia, se producen modificaciones de las característi-
cas del baño, que deja de funcionar de la manera prevista de
acuerdo con el invento. Por razones económicas, en las ex-
plotaciones industriales, las temperaturas óptimas están com-
25 prendidas entre unos 70°C y unos 82°C.

Después del desniquelado, ninguno de los soportes,
ya sean de acero, de cobre o de aleación de cobre, se halla
en estado de recibir inmediatamente un nuevo depósito galva-
noplástico a causa del hecho de que se han formado películas
30 inhibitoras en el soporte partiendo de la solución de desni-

328510



1 quelado. Soportes de acero pueden llegar a ser adecuados de
recibir un nuevo depósito galvanoplástico gracias a un elec-
trodecapado anódico en un baño de decapado electrolítico anó-
dico del tipo normal para el acero, seguido de una inmersión
5 en un baño ácido (conteniendo en peso un 20% de HCl, por
ejemplo). El cobre y las aleaciones a base de cobre pueden
prepararse para recibir un nuevo depósito galvanoplástico su-
mergiéndolos en soluciones de ácido crómico aciduladas (por
H₂SO₄).

10 El invento tiene pues por objeto un nuevo baño de
desniquelado de los metales soportes, cuyo baño esta carac-
terizado por el hecho de que se compone de un compuesto ni-
troaromático en el que concurre en una proporción comprendi-
da entre unos 30 y unos 120 gramos por litro, un compuesto
15 elegido entre el grupo constituido por ácidos carboxílicos y
sus sales, que concurren en una proporción expresada en áci-
do comprendida entre unos 45 y unos 135 gramos por litro, un
compuesto de amonio que concurre en una proporción de ion
amonio comprendida entre unos 15 y unos 60 gramos por litro
20 y un tio-compuesto que concurre en una proporción comprendida
entre unos 0,075 y unos 3,75 gramos por litro.

Bajo otro aspecto de la cuestión, el invento tiene
igualmente por objeto una nueva composición de desniquelado
que se compone de una mezcla seca, que comprende en peso de
25 un 13 a un 64% aproximadamente de un compuesto nitroaromáti-
co de un 20 a un 72% aproximadamente de un compuesto elegi-
do entre el grupo constituido por ácidos carboxílicos y sus
sales, de un 8 a un 44% aproximadamente de ion amonio pre-
sente en forma de un compuesto de amonio y de un 0,02 a un
30 4,0% aproximadamente de un tio-compuesto, Como hemos dicho



3285 10 2

1 anteriormente, el compuesto nitroaromático es, preferente-
mente, del tipo descrito en la patente U.S.A. nº 2.649.361.
Los compuestos nitroaromáticos preferidos son el metanitro-
bencenosulfonato de sodio y el nitrobenzoato de sodio.

5 Entre los ácidos carboxílicos preferidos , se pue-
den citar los ácidos adípico, cítrico, glucónico, glicólico,
láctico, málico, succínico y tárt-rico.

Entre los tio-compuestos preferidos, se pueden ci-
tar: la tio-urea, el dietilditiocarbamato de sodio, el mer-
10 captobencotiazol, el tio-cianato de amonio y el tiosulfato de
amonio.

A continuación daremos diferentes ejemplos , los
cuales ha de tenerse en cuenta que no son limitativos, de
la puesta en marcha del invento.

15 Ejemplo I

<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
Compuesto nitroaromático	41
Sal de amonio de un acido carboxílico	71
Tio-compuesto	1,25
20 Alcoil-aril-sulfonato	1,25
Boratos alcalinos	5,6

(pH, como en el Ejemplo II)

(temperatura 82°C)

25 Se disuelven los ingredientes arriba especificados
en agua; el baño así preparado esta dispuesto para servir
para desniquelar metales-soportes tales como el acero, el
acero inoxidable, el magnesio, el cobre, el laton y las alea-
ciones de cobre. Se mantiene preferentemente la temperatura del
baño a unos 82°C. Se observa que una solución de desniquelado
30 así preparada quita el níquel depositado sobre metales, sopor-

3285 10

28

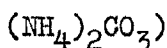


1 tes al ritmo de 0,025 mm de níquel por hora, aproximadamente. El pH de la solución a la temperatura ordinaria se mantiene preferentemente de 7,8 a 8,2.

Ejemplo II

5	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
	Compuesto nitroaromático	82,5
	Sal de amonio de un ácido carbóxico	142,5
	Tio-compuesto	2,5
	Alcoil-aril-sulfonato	2,5
10	Boratos alcalinos	11,25

(pH, ajustado, si es necesario, a 8,2 a la temperatura ordinaria con ayuda de



Temperatura: 82°C

15 Se prepara la solución operando esencialmente de la manera descrita en el Ejemplo I. A una temperatura de funcionamiento preferente de 82°C, la solución anteriormente especificada realiza el desniquelado de un metal-soporte al ritmo de 0.048 mm/hora aproximadamente.

20 Es cómodo, para regenerar la solución, preparar la composición de desniquelado bajo la forma de una mezcla pulverulenta. La mezcla siguiente permite preparar aproximadamente el baño del Ejemplo I cuando se disuelven 120 gramos por litro, y el baño del Ejemplo II cuando se disuelven 240
25 gramos por litro.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (% en peso)</u>
	Compuesto nitroaromático	34
	Sal de amonio de un ácido carboxílico	59
30	Tio-compuesto	1
	Alcoil-aril-sulfonato	1

328510

28



1 Ejemplo X - Se prepara una composición, semejante a la especificada en el Eejmplo I, en la cual el tio-compues to es tiourea, el borato alcalino es bórax, y el agente hu-
mectante es metilnaf-talenosulfonato de sodio.

5 Ejemplo XI - Se prepara una composición, semejante a la especificada en el Ejmplo I, en la cual el carboxilato es gluconato de amonio, el borato alcalino es bórax, y el agente humectante es metilnaf-talenosulfonato de sodio.

10 Ejemplo XII - Se prepara una composición, semejan- te a la especificada en el Ejemplo I, en la cual el tioecom-
puesto es un dietilditiocarbamato de sodio, el borato alcalino es bórax y el agente humectante es metilnaftalenosulfo-
nato de sodio.

15 Ejemplo XIII - Se prepara una composición, semejan- te a la especificada en el Ejemplo I, en la cual el carbo-
xilato es lactato de amonio, el borato alcalino es boráx y el agente humectantes es metilnaftalenosulfonato de sodio.

20 Ejemplo XIV - Se prepara una composición, semejan- te a la especificada en el Ejemplo I, en la cual el tio-com-
puesto es tiosulfato de sodio, el borato alcalino es bórax, y el agente humectante es metilnaftalenosulfonato de sodio.

25 Ejemplo XV -Se prepara una composición, semejante a la especificada en el Ejemplo II, en la cual el carboxila-
to es tartrato de amonio, el borato elcalino es bórax, el agente humectante es metilnaftalenosulfonato de sodio, y el compuesto nitroaromático es metanitrobenceno-sulfonato de sodio.

30 Ejemplo XVI - Se prepara una composición seme- jante a la especificada en el Ejemplo II, en la cual el tio-
compuesto es tiocianato de sodio, el borato alcalino es bórax

3285 10²⁸



1 el agente humectante es metilnaftalenosulfonato de sodio, y
el compuesto nitroaromático es metanitrobenzoato de sodio.

Ejemplo XVII

	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
5	Compuesto nitroaromático	41,5
	Ácido succínico	56
	Carbonato de amonio	45
	Tiocianato de amonio	1,25
	Bórax	5,6
10	Metilnaftalenosulfonato de sodio	1,25
	pH (ajustado, si es necesario a 8,2, a la temperatura ordina- ria, con ayuda de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) Temperatura: 82°C	

15 Ejemplo XVIII

	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
	Compuesto nitroaromático	82,5
	Ácido succínico	112,5
	Carbonato de amonio	90,0
20	Tiocianato de amonio	2,5
	Bórax	11,25
	Metilnaftalenosulfonato de sodio	2,5
25	pH (ajustado, si es necesario, a 8,2, a la temperatura ordina- ria, con ayuda de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) Temperatura: 82°C	

30 La mezcla pulverulenta siguiente de aproximadamen-
te el baño del Ejemplo XVII cuando se disuelven 150 gramos/
litro, y el del Ejemplo XVIII cuando se disuelven 300 gramos/
litro.



1	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
	Compuesto nitroaromático	27,5
	Ácido succínico	37,5
	Carbonato de amonio	30,0
5	Tiocianato de amonio	1,0
	Bórax	3,0
	Metilnaftalenosulfonato de sodio	1,0

El compuesto nitroaromático es o metanitrobencenosulfonato de sodio, o metanitrobenzoato de sodio.

10	<u>Ejemplo XIX</u>	
	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
	Compuesto nitroaromático	60,0
	Ácido cítrico	56,0
	Carbonato de amonio	41,25
15	Tiocianato de amonio	1,25
	Bórax	5,6
	Metilnaftalenosulfonato de sodio	1,25

pH (ajustado, si es necesario, a 8,2,
a la temperatura ordinaria, con

20 ayuda de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)
Temperatura: 82°C

Ejemplo XX

	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
	Compuesto nitroaromático	120 0
25	Ácido cítrico	112,5
	Carbonato de amonio	82,5
	Tiocianato de amonio	2,5
	Bórax	11,25
	Metilnaftalenosulfonato de sodio	2,5
30	pH (ajustado, si es necesaria-	

3285 10²⁸



1 rio, a 8,2, a la tempera-
 tura ordinaria, con ayuda
 de $(NH_4)_2CO_3$
 Temperatura: 82°C

5 La mezcla pulverulenta siguiente da aproximadamen-
 te el baño del Ejemplo XIX cuando se disuelven 165 gramos/li-
 tro, y el del Ejemplo XX cuando se disuelven 330 gramos/litro.

<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
Compuesto nitroaromático	36,5
10 Ácido cítrico	34,0
Carbonato de amonio	25,0
Tiocianato de amonio	1,0
Bórax	2,5
Metilnaftalenosulfonato de sodio	1,0

15 El compuesto nitroaromático es o metanitrobenzeno-
 sulfonato de sodio, o metanitrobenzoato de sodio.

Ejemplo XXI

<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
Compuesto nitroaromático	26,25
20 Citrato de sodio	101,5
Carbonato de amonio	41,25
Tiourea	1,25
Bórax	5,6

25 pH (ajustado, si es necesario, a 8,2,
 a la temperatura ordinaria, con ayu-
 da de $(NH_4)_2CO_3$
 Temperatura: 82°C

Ejemplo XXII

30



3285 10²⁸

	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
1	Compuesto nitroaromático	52,5
	Citrato de sodio	202,5
	Carbonato de amonio	82,5
5	Tiourea	2,5
	Bórax	11,25

pH (ajustado, si es necesario,
a 8,2, a la temperatura ordi-
naria, con ayuda de $(NH_4)_2CO_3$)

10 La mezcla pulverulenta siguiente da aproximadamen-
te el baño del Ejemplo XXI cuando se disuelven 180 gramos/
litro, y el del Ejemplo XXII cuando se disuelven 360 gramos/
litro.

	<u>Ingredientes</u>	<u>Proporción (gramos/litro)</u>
15	Compuesto nitroaromático	15,0
	Citrato de sodio	57,5
	Carbonato de amonio	23,5
	Tiourea	1,0
	Bórax	3,0

20 El compuesto nitroaromático es o metanitrobenzeno-
sulfonato de sodio, o metanitrobenzoato de sodio.

Teniendo en cuenta que el presente invento no uti-
liza ni cianuros, ni aminas, ésta claro que no existe rela-
ción alguna con esos dos tipos de agentes de desniquelado,
25 los mas comúnmente utilizados en la hora actual. Los baños
de acuerdo con el presente invento difieren en principio de
los baños de desniquelado amoniacaes, aunque los baños de
acuerdo con el invento desprendan un poco deaamoníaco en el
curso de su descomposición accidental.

30 Los baños de desniquelado amoniacaes contienen pro-



3285 10

1 porciones considerables de dos agentes fundamentales: sales
de amonio y amoniaco. Los baños de acuerdo con el invento no
contienen proporciones considerables más que de sales de amo-
nio, Este hecho da como resultado una profunda diferencia en-
5 tre los principios químicos que son la base del funcionamien-
to de los dos tipos de baños. En el caso del baño desniquel-
lado amoniacal, el ion níquel es complejado por el amoniaco
de manera que se forme un complejo azul: $(Ni(NH_3)_4)^{++}$. En es-
tas condiciones una pérdida continua de amoniaco, inevitable con
10 las temperaturas elevadas y con las fuertes alcalinidades a
que funciona el baño de desniquelado amoniacal, trae como con-
secuencia un pronunciado desequilibrio en lo que concierne
a un ingrediente fundamental del baño. Este desequilibrio
provoca una fuerte disminución de la velocidad de desniquela-
15 do y/o una importante corrosión por picaduras y/o un ataque
mas regular de los soportes de acero. Una diferencia funda-
mental reside en el hecho de que, en los baños que constituyen
el objeto del invento, el ion níquel es complejado por cier-
tos ácidos carboxílicos, como lo demuestra el color verde
20 característico. Por consiguiente, la perdida accidental de
pequeñas cantidades de amoniaco por volatilización, no afec-
ta en lo más mínimo al funcionamiento del baño, ni en lo que
concierne a la rapidez del desniquelado, ni en lo que atañe
al ataque de los soportes de acero, de cobre, o de aleacio-
25 nes de cobre, con la condición, de que el pH se mantenga en
un valor conveniente.

Aunque se hayn descrito anteriormente algunos modos
de puesta en marcha particulares del presente invento, no es
preciso perder de vista que el especialista puede fácilmente
30 imaginar y utilizar numerosas variantes de puestas en marcha

3285 10¹⁵



1 del mismo, sin apartarse por ello del espíritu ni del alcance del referido invento.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

5 - REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento de desniquelado de metales-soportes, caracterizado porque se utiliza un baño que comprende esencialmente una solución acuosa de un compuesto nitroaromático, de un compuesto elegido entre el grupo constituido por ácidos carboxílicos y sus sales, de un compuesto de amonio y de un tio-compuesto.

2. Un procedimiento de desniquelado de metales-soportes, caracterizado porque se utiliza un baño que comprende esencialmente una solución acuosa de un compuesto nitroaromático, de una sal de amonio, de un ácido carboxílico, y de un tio-compuesto.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza un baño que comprende además un agente humectante y un borato alcalino.

20 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un baño que comprende una proporción de compuesto nitroaromático de unos 30 a unos 120 gramos por litro, una proporción de ácido carboxílico o de carboxilato de unos 45 a unos 135 gramos/litro expresada en ácido, una proporción de compuesto de amonio de 25 unos 15 a unos 60 gramos/litro expresada en ion amonio y una proporción de tio-compuesto de unos 0,075 a unos 3,75 gramos/litro.

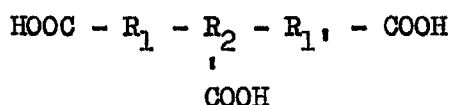
30 5. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza un baño que comprende una



3285 10¹⁵ AB

1 proporción de compuesto nitroaromático de unos 30 a unos
 120 gramos/litro, una proporción de sal de amonio de un áci
 do carboxílico de unos 67,5 a unos 195 gramos/litro y una -
 5 proporción de tio-compuesto de unos 0,075 a unos 3,75 gra-
 mos/litro.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
 racterizado porque se utiliza un baño que comprende una so-
 lución acuosa de (1) un compuesto nitroaromático que concu-
 rre en una proporción de unos 30 a unos 120 gramos/litro;
 10 (2) un ácido carboxílico elegido entre el grupo constituí-
 do por (a) un ácido tricarboxílico que responde a la fórmu
 la:



15 y sus sales, en la cual R_1 y R_1 , son elegidas entre el gru
 po constituido por los radicales $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CHOH}-$; y R_2 es -
 elegida entre el grupo constituido por los radicales $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$
 y $-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{OH}-$; (b) un ácido dicarboxílico que responde a la fórmu
 la $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ y sus sales, en la que n es un nú-
 20 mero entero de 1 a 4; (c) ácidos α -hidroxi-mono- y di-car
 boxílicos que responden a la fórmula $\text{R}_1 - (\text{R}_2)_n - \text{CH}_2\text{OH} -$
 COOH y sus sales, en la que R_1 es elegida entre el grupo
 constituido por los radicales $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CHOH}-$; y n es un nú
 25 mero entero de 0 a 4; y (d) mezclas de por lo menos dos de
 las sustancias (a), (b) y (c) especificadas, concurriendo
 en una proporción de unos 40 a unos 60 gramos/litro, expre
 sada en ácido, o en una cantidad equivalente de la sal co-
 rrespondiente; (3) un compuesto de amonio que concurre en
 una proporción de unos 15 a unos 60 gramos/litro calculada
 30 en ión amonio; y (4) un tio-compuesto elegido entre el gru

328510¹⁵



1 po constituido por la tiourea, el dietilditiocarbamato de
sodio, el mercaptobenzotiazol, el tiocianato de amonio y -
el tiosulfato de amonio.

5 7. Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :
"UN PROCEDIMIENTO DE DESNIQUELADO DE METALES-SOPORTES".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de treinta páginas
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

10

Madrid, 28 de Junio de 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15

20

25

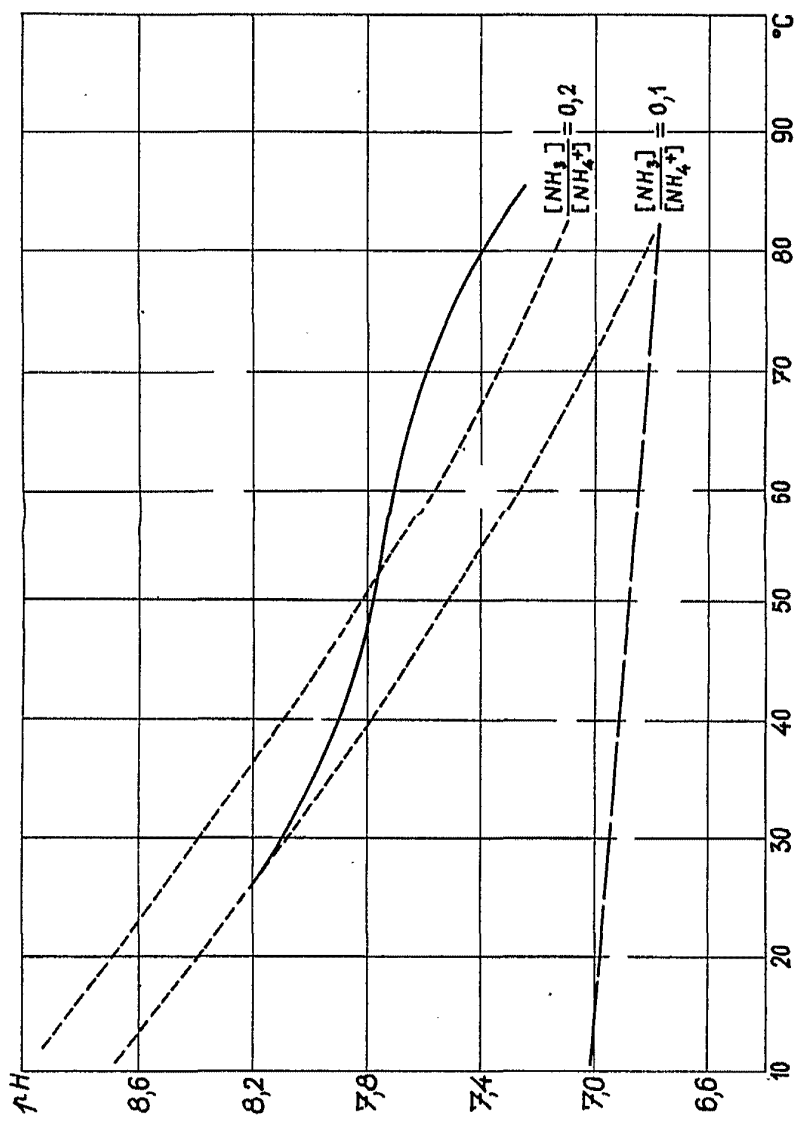
30

328510

328510



328510

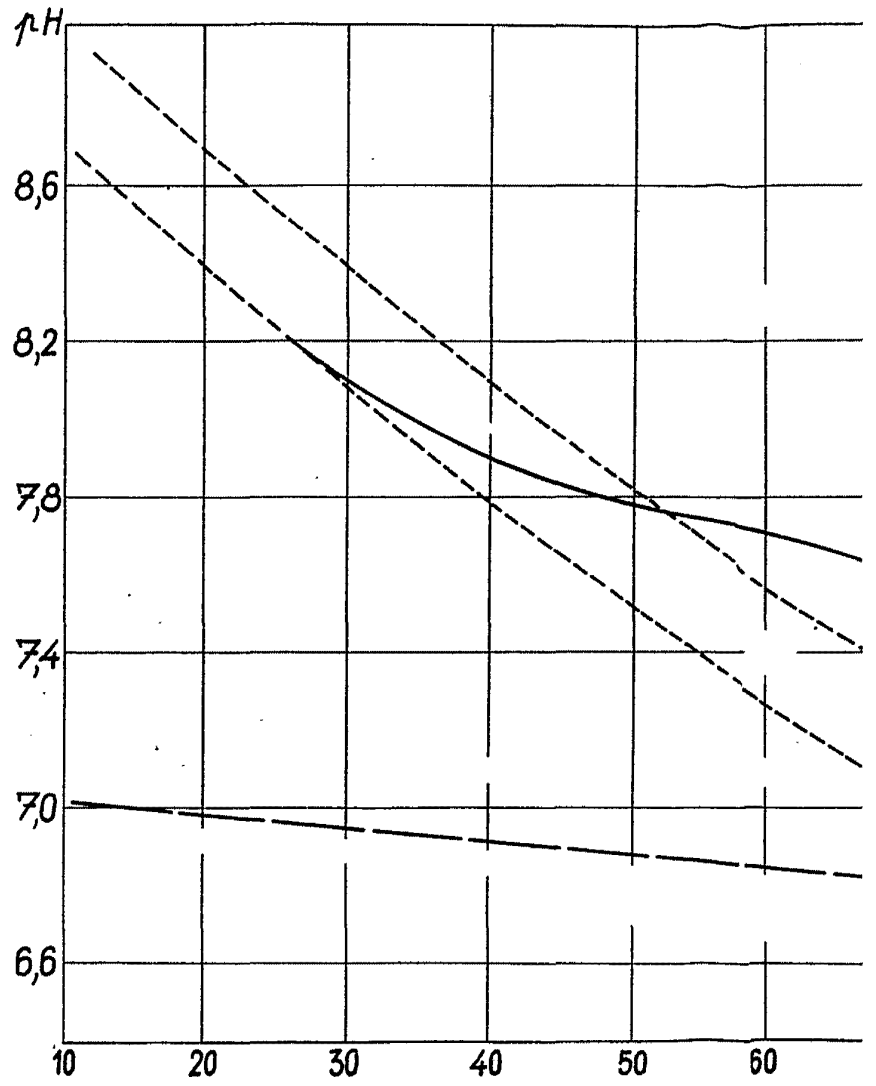


ESCALA VARIABLE
 MADRID, DE DE 19
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.

FERMATA ENTEGONE

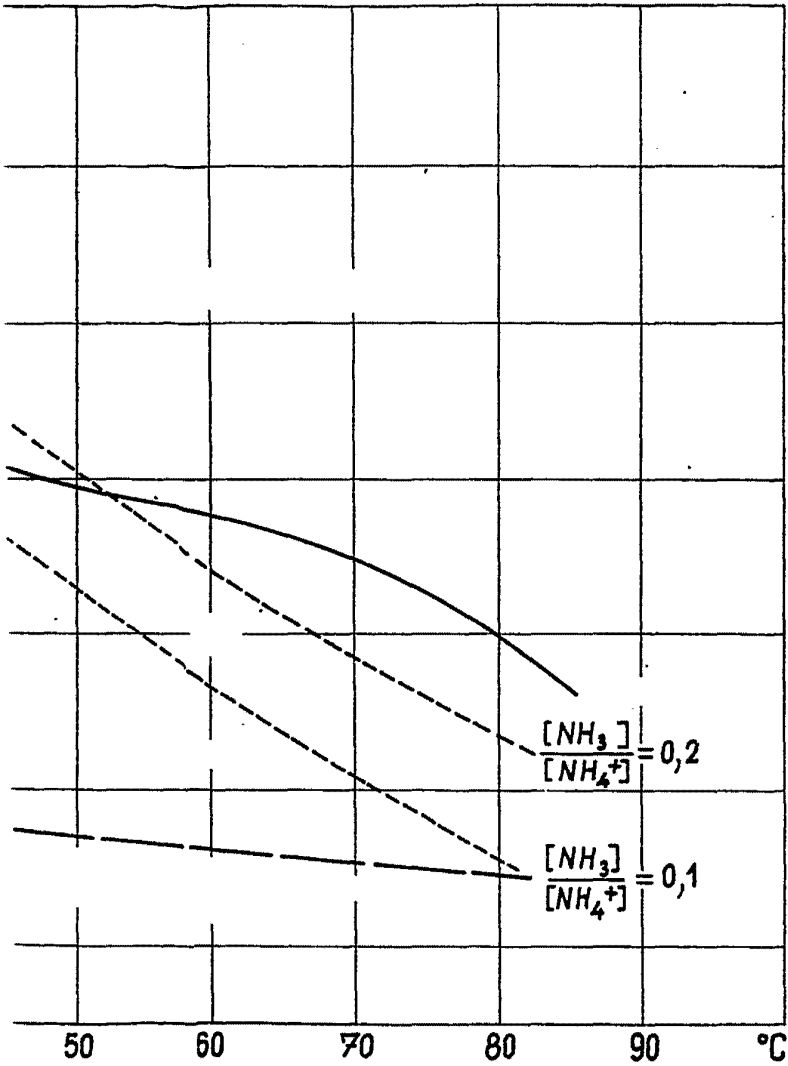
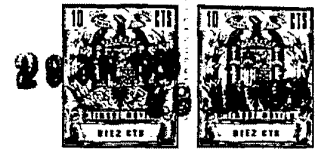
328510

328510



328510

HOJA UNICA



ESCALA VARIABLE
MADRID, 28 DE junio DE 19...
BERNARDO UNGRÍA
P. P.