

P.- 42.561

M & T Case  
729-Spain

321159

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-23

SUBCLASE B

**Memoria descriptiva**



1977 0089

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de M & T CHEMICALS INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SUPRIMIR LA FORMACION DE NIEBLAS EN UNA COMPOSICION ACUOSA"  
(Clase Internacional C23b)

12.9.69



Esta invención se refiere a nuevas composiciones supresoras y al uso de tales composiciones en los procedimientos de chapado con metales. Más particularmente, esta invención se refiere a composiciones que pueden utilizarse en operaciones electrolíticas de chapado con metales para reducir las pérdidas del baño de chapado debidas a la producción de humo y/o salpicaduras.

Como es bien sabido por los expertos en la técnica, los baños de galvanoplastia (tales como los baños de chapado de cromo) pueden caracterizarse por altas pérdidas por humos o salpicaduras. La producción de humos a partir de un baño galvanoplástico puede ser perjudicial desde un punto de vista relacionado con la salud, debido a problemas de contaminación y eliminación de residuos. El empleo de diversos aditivos en composiciones de baños de galvanoplastia no ha sido enteramente satisfactorio puesto que tales aditivos son usualmente agentes tensoactivos. Tales agentes tensoactivos pueden ser costosos y pueden producir efectos desfavorables sobre el artículo electrochapado que se produce finalmente.

Otros intentos de reducir la producción de humo y de salpicaduras han implicado el uso de materiales flotantes de plástico tales como pelotas de ping pong con objeto de reducir la superficie efectiva que puede producir tales humos y salpicaduras. Tales intentos, no obstante, no han sido enteramente satisfactorios porque se ha encontrado que tales artículos flotantes pueden captar partículas de cera u otros materiales extraños y depositar tales materiales en la superficie del artículo a chapar, antes o después del electrochapado, para producir defectos tales



como vetas, picaduras, etc.

Es un objeto de esta invención el producir nuevas composiciones útiles en los procedimientos de galvanoplastia. Un objeto ulterior de la invención es producir nuevas composiciones supresoras de humos que pueden utilizarse en procedimientos de galvanoplastia. Otro objeto de la invención es producir medios efectivos para controlar las pérdidas en los procedimientos de galvanoplastia debidas a producción de humo y/o salpicaduras sin producir efectos desfavorables sobre los artículos chapados obtenidos.

De acuerdo con algunos de sus aspectos, esta invención se refiere a nuevas composiciones y a un procedimiento para suprimir la formación de nieblas en una composición acuosa que comprende incorporar partículas hidrofóbicas que tienen un tamaño de partícula de 0,002-100 micras en dicha composición acuosa.

De acuerdo con uno de sus aspectos, esta invención se refiere a un procedimiento para suprimir la producción de humos y nieblas a partir de una solución de un baño acuoso de galvanoplastia, que comprende hacer pasar corriente desde un ánodo a un cátodo metálico a través de una solución de un baño acuoso de galvanoplastia que contiene un compuesto metálico que proporciona iones metálicos para el electrochapado con metal y que incluye una dispersión mezclada de partículas hidrofóbicas que tienen un tamaño de partícula de 0,002 a 100 micras, para producir un artículo chapado, y retirar dicho artículo chapado de dicha solución de baño acuoso de galvanoplastia.

Conforme a otro de sus aspectos, esta invención se puede emplear para controlar la formación de vapores,



nieblas, salpicaduras o burbujas, en otros líquidos (tales como soluciones de limpieza, soluciones de decapado, baños de anodizado, etc.).

5 Las partículas hidrofóbicas que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención pueden estar constituidas por un material inerte repelente al agua que no se disuelve apreciablemente en la solución de baño de galvanoplastia particular en la cual debe inhibirse o reducirse la producción de humos. Tal como aquí se emplea, el término "inerte" debe entenderse que se refiere a materiales que no reaccionan con las soluciones de baños acuosos de galvanoplastia. Los materiales polímeros hidrofóbicos típicos que pueden utilizarse de acuerdo con la invención incluyen poli(hidrocarburos fluorados), polipropileno, 10 poli(cloruro de vinilo), y poliestireno. Otros materiales hidrofóbicos naturales o artificiales que pueden utilizarse incluyen talco, cera, alúmina, polímeros o copolímeros de estireno, butadieno, acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, etc.; tierra de diatomeas; silicatos, p.ej., silicato sódico; carbonatos insolubles; 20 carburos insolubles; etc., o mezclas de tales materiales. La sílice que se ha recubierto con un polisiloxano (tal como polialcohol polisiloxanos, p.ej., caracterizados por grupos dimetilsiloxi o dietilsiloxi) es especialmente 25 útil. La sílice finamente dividida que contiene un recubrimiento superficial de dimetil-diclorosilano hidrolizado es un material hidrofóbico preferido para uso de acuerdo con la invención. Típicamente, las partículas empleadas de acuerdo con el procedimiento de la invención pueden 30 ser materiales finamente divididos que existan naturalmente

o que se preparen artificialmente. Pueden tener forma esférica, angular, rechoncha, ovalada, alargada o de pequeñas placas. Preferiblemente, las partículas pueden tener un diámetro medio de 0,002-100 micras, típicamente de 0,005 a 10 micras, y preferiblemente de 0,01 a 1,0 micras.

La densidad de tales partículas debe ser tal que permita que las mismas permanezcan dispersadas en la composición del baño acuoso de galvanoplastia y, preferiblemente, floten en la superficie de dicha composición de baño acuoso de galvanoplastia o permanezcan en dispersión en la interfase gas-líquido de dicha composición de baño acuoso de galvanoplastia. Así, se pueden emplear partículas hidrofóbicas recubiertas que tengan una densidad que ordinariamente no permitiría que dichas partículas permanecieran en suspensión, con tal que el recubrimiento (que puede obtenerse por medios químicos o físicos) permita que las partículas permanezcan en las proximidades de la interfase gas-líquido durante la operación de electrochapado.

Los materiales hidrofóbicos adecuados que se pueden utilizar de acuerdo con la invención, se caracterizan como materiales que, cuando se mezclan completamente en una solución acuosa de ácido sulfúrico al 5% (volumen-volumen), y a continuación se hace borbotear aire u otro gas no-reactivo en dicha dispersión durante un período de 30 minutos y se permite que la mezcla resultante se deposite durante 30 minutos, producen un sistema de dos fases en el que la fase superior contiene partículas hidrofóbicas en la interfase gas-líquido, y la fase in-



ferior está prácticamente exenta de dichas partículas.

Las partículas que se separan en la interfase gas-líquido, es posible observar que hayan formado una estructura compleja en la cual el gas o el aire ha sido atrapado en

5 una estructura alveolar o semejante a una espuma, no apareciendo prácticamente ninguna de las partículas aireadas en la fase líquida inferior de la dispersión después de dicho período de sedimentación de 30 minutos. En particular, los materiales hidrofóbicos que se utilizan de acuerdo

10 do con la invención son tales que cuando 1 gramo de tal material hidrofóbico se mezcla con 400 ml de una solución acuosa al 5% (volumen-volumen) de ácido sulfúrico en un mezclador típico de laboratorio (tal como un mezclador

tipo "Waring") a baja velocidad durante 3 minutos, se forma una dispersión que puede romperse haciendo borbotear un gas (típicamente aire) a través de dicha dispersión utilizando una pipeta recta de 1 ml como un tubo de gas durante 30 minutos, seguido por un tiempo de sedimentación de 30 minutos para producir un sistema de 2 fases.

20 Después de la sedimentación, los materiales hidrofóbicos útiles en la presente invención forman una fase superior que cubre la superficie de la fase líquida inferior que contiene el ácido sulfúrico acuoso al 5%. La fase superior contiene partículas hidrofóbicas en estructuras complejas

25 porosas en las cuales las partículas hidrofóbicas están incluídas con el gas formando burbujas o alvéolos irregulares de líquido, rodeando dichas burbujas o alvéolos irregulares las partículas hidrofóbicas. Las partículas hidrofóbicas se separan así de una manera prácticamente

30 total de la solución acuosa de ácido sulfúrico cuando el



aire u otro gas se mezcla completamente con la dispersión inicial formada por mezclado de las partículas hidrofóbicas con el ácido sulfúrico acuoso. Otros materiales que no son adecuados para uso de acuerdo con la invención (tales como partículas hidrofílicas) puede encontrarse que forman una dispersión inicial cuando se mezclan con un ácido sulfúrico acuoso, pero no se separan en dos fases cuando se ponen en contacto con una corriente de gas finamente dividida.

5

10

Baños de galvanoplastia típicos que pueden tratarse de acuerdo con la presente invención, pueden incluir baños de galvanoplastia de cromo; baños de galvanoplastia de estaño; baños de galvanoplastia de zinc, etc.

15

Se ha encontrado que las composiciones y procedimientos de la invención son particularmente efectivos en procedimientos de baños de chapado de cromo. En las operaciones de chapado de cromo es bien conocido que los humos y salpicaduras producidos durante el procedimiento de galvanoplastia pueden ser particularmente corrosivos y pueden ocasionar pérdidas importantes del material de chapado en el curso del procedimiento de galvanoplastia.

20

25

Se ha encontrado particularmente ventajoso incorporar partículas hidrofóbicas individuales finamente divididas que tienen un tamaño medio de partícula de 0,002-100 micras de diámetro en una parte de la composición del baño utilizando un mezclador de alta velocidad para obtener una dispersión preliminar de las partículas supresoras de la espuma en forma concentrada. Típicamente, la concentración de partículas individuales finamente divididas en tales dispersiones preliminares puede ser

30



10-400 g/l. La dispersión preliminar así preparada puede incorporarse entonces a la composición del baño de chapado con objeto de producir una concentración de aproximadamente 0,14 gramos de partículas hidrofóbicas por decímetro cuadrado de composición de baño acuoso de galvanoplastia que tenga una interfase gas-líquido a través de la cual podrían escapar normalmente humos o nieblas de la composición del baño.

Una ventaja particular de la invención es que el pequeño tamaño y el carácter hidrofóbico de las partículas puede dar lugar a una adsorción preferente en la interfase gas-líquido de las burbujas que pueden formarse en los electrodos. Esta acción de las partículas hidrofóbicas interfiere con la salpicadura de tales burbujas que se forman en los electrodos y tiende a reducir e inhibir la formación de nieblas o salpicaduras por reducción de dichos efectos de salpicadura. Además, se ha encontrado que puede formarse una estructura estable, fina, semejante a una estructura alveolar que contiene dichas partículas, en la superficie del baño de galvanoplastia de tal manera que queda una película fina en la totalidad de la superficie del baño de galvanoplastia a no ser que la superficie se agite constantemente y de forma enérgica. Esta película actúa ulteriormente impidiendo las salpicaduras y el desprendimiento de humos. Así, de acuerdo con la presente invención, se prefieren las condiciones de características de alta tensión superficial de un baño de galvanoplastia normal, y no es ventajosa la presencia de agentes tensoactivos que puedan reducir la tensión superficial.

11 SEP



Los ejemplos que siguen se ofrecen a fin de ilustración únicamente, y no debe pensarse que limitan en manera alguna el alcance de la invención.

5 EJEMPLO 1

Preparación de una dispersión concentrada

Se preparó una dispersión tixotrópica de sílice hidrofóbica mezclando los siguientes ingredientes durante un minuto, utilizando un mezclador "Waring" de laboratorio:

- 100 ml de agua
- 24,0 g de ácido crómico ( $CrO_3$ )
- 4,8 g de sílice hidrofóbica (que se puede adquirir de Degussa Corp., denominada sílice hidrofóbica de tipo Aerosil R-972); diámetro de partículas de 0,01-0,04 micras.

El volumen final de la mezcla resultante fué de 200 ml aproximadamente. Una muestra de 1 l. de esta dispersión es suficiente para cargar inicialmente un baño de galvanoplastia contenido en un depósito que tenga una superficie expuesta a la atmósfera de aproximadamente 170 dm<sup>2</sup>. La dispersión se puede preparar empleando cualquier equipo de mezclado de alto cizallamiento, o aparato similar.

EJEMPLO 2

Se prepararon 4 vasos de 1 l. que contenían 1 l. cada uno de la siguiente solución de chapado de cromo:



	Acido crómico	g/l.	125	250	250	400
	Sulfato	g/l.	1,25	1,25	1,25	2,0
5	Fluosilicato	g/l.	-	2,50	-	4,0
	Fluoruro	g/l.	-	-	0,50	-

Se sumergieron 2 electrodos en cada una de las 4 muestras de 1 l. de solución de chapado de cromo y se hizo pasar a través de la solución una corriente de 10 amperios. Se observó la formación de burbujas de gas en cada uno de los 4 vasos. Se agregó a cada vaso una cantidad de la dispersión concentrada del Ejemplo 1 suficiente para producir una concentración de sílice hidrofóbica en cada una de las muestras de 1 l. de solución de galvanoplastia de cromo de 0,1 g por decímetro cuadrado de solución expuesto a la atmósfera (esto es, 0,1 g/dm<sup>2</sup>). Se observó que el desprendimiento de humos y las salpicaduras disminuían casi inmediatamente. Se observó que se formaba un recubrimiento estable semejante a una espuma sobre la superficie de cada una de las muestras electrolizadas de solución de galvanoplastia de cromo.

### EJEMPLO 3

Utilizando los baños de galvanoplastia de cromo descritos en el Ejemplo 2, se chaparon con cromo diversos artículos que tenían superficies metálicas (tales como paneles, varillas, manecillas de ventanas, etc.), con y sin la adición de porciones de la dispersión concentrada supresora de nieblas del Ejemplo 1. Se determinó entonces la



118

calidad del chapado de cromo en cada una de las partes chapadas de cromo de cada uno de los baños que contenían la composición supresora de nieblas, y se comparó con la calidad del chapado de cromo en las partes que se chaparon en baños de galvanoplastia de cromo sin la dispersión supresora de nieblas del Ejemplo 1. Los resultados se resumen en la Tabla I.

10

Tabla I

Artículo chapado	Concentración de sílice hidrofóbica por dm <sup>2</sup> de interfase gas-líquido de la solución acuosa de chapado (g/dm <sup>2</sup> )	Calidad del artículo chapado	Supresión de la niebla
(a)	0,00	Excelente	Formación de espuma y salpicaduras severas.
(b)	0,04	Excelente	Supresión de las salpicaduras.
(c)	0,4	Excelente	Supresión de las salpicaduras.
(d)	4,0	Excelente	Supresión de las salpicaduras.

20

25

Como se puede observar fácilmente a partir de los resultados de la Tabla I, las partes chapadas en baños de galvanoplastia de cromo que contenían cantidades efectivas de las composiciones supresoras de la niebla de la inven-

30



ción se encontró que eran de excelente calidad, sin veteados, picaduras, ni otro defecto desfavorable alguno observado en los artículos finales chapados de cromo.

5 EJEMPLO 4

Se prepararon muestras duplicadas de 1 l. de los baños de chapado de cromo del Ejemplo 2, utilizando el procedimiento del Ejemplo 1. Se añadió una cantidad de dispersión concentrada supresora de nieblas a la primera  
10 muestra de 1 l. del baño de chapado de cromo, suficiente para producir una concentración de 0,1 g de sílice hidrofóbica por  $\text{dm}^2$  de interfase gas-líquido de baño. La segunda muestra de 1 l. de solución de electrochapado de cromo no se trató con supresor de nieblas. Se introdujeron electrodos en ambas muestras y se electrolizaron las soluciones a 10 amperios durante un período de tiempo de 8 horas  
15 a una temperatura de solución de 55°C. Al cabo de 6 horas, el volumen de la muestra de electrochapado de cromo sin tratar había disminuído desde 1000 ml hasta aproximadamente  
20 940 ml, mientras que el volumen de la muestra de 1 l. tratada de solución de electrochapado de cromo se encontró que había disminuído hasta aproximadamente 980 ml. De estos resultados puede deducirse que las pérdidas por humos y salpicaduras se redujeron apreciablemente según el procedimiento de la invención por el uso de la composición  
25 hidrofóbica supresora de nieblas de la invención.

EJEMPLO 5

Se preparó una muestra de 300 ml de una solución  
30 utilizada para operaciones de limpieza y decapado de meta-



les, combinando volúmenes iguales de ácido clorhídrico concentrado y agua. La solución de 300 ml se dividió en 2 porciones de 150 ml. La primera porción de 150 ml no recibió tratamiento ulterior de ninguna clase y se designó como Control. A la segunda porción se añadieron 0,76 g de sílice hidrofóbica (sílice hidrofóbica de marca Aerosil R-972). Se mezcló la sílice hidrofóbica con la muestra ácida de 150 ml, y después se pasó cada una de las dos muestras a un vaso separado de 400 ml para proporcionar superficies idénticas en las interfases aire-líquido. La concentración de la sílice hidrofóbica en términos de gramos por decímetro cuadrado de interfase aire-líquido era de 2,0 g/dm<sup>2</sup>. Se agregaron a cada muestra 20 tornillos chapados de cromo, de tamaño y forma idénticos. A medida que se fué disolviendo el cromo en ambas muestras, se observó el desprendimiento de gas. Las burbujas gaseosas de la solución sin tratar (Control) eran grandes y se apreciaba fácilmente que se rompían en la superficie y formaban gotitas y niebla. Se observó que las burbujas de gas que se formaban en la solución que contenía la sílice hidrofóbica eran pequeñas, se veían arrastradas, y se desprendían suavemente en la capa protectora del material semejante a una espuma que se observaba recubriendo la interfase aire-líquido de la segunda muestra que contenía la sílice hidrofóbica. No se detectó la formación de humos en absoluto. Al cabo de permanecer durante un período de tiempo de 66 horas, la muestra de Control había perdido un total de 20 ml en volumen debido a formación de humos y evaporación, mientras que la solución tratada que contenía la sílice hidrofóbica de acuerdo con la invención había

11 SEP



perdido únicamente 10 ml. de su volumen. Se observó que los tornillos chapados de cromo utilizados en el ensayo estaban igualmente limpios y decapados en ambas muestras.

5

EJEMPLO 6

Una muestra de 400 ml de un baño de chapado de cromo que contenía aproximadamente 240 g/l. de ácido crómico, 1,0 g/l. de ión sulfato, y 2,0 g/l. de ión fluosilicato en presencia de iones de estroncio y de potasio, se preparó como baño normalizado de chapado de cromo con catalizador mixto y auto-regulador. Se añadió a esta composición de baño de chapado de cromo 1 g de polipropileno sólido pulverizado en el cual el diámetro medio de las partículas de polipropileno era aproximadamente de 35 micras. La muestra de 400 ml se puso en un vaso de 1 l. para dar una concentración de agente supresor de nieblas por área de interfase aire-líquido de 1 gramo de polvo de polipropileno por  $\text{dm}^2$  de interfase aire-líquido. En la electrolisis de la composición tratada en el vaso de 1 l., la formación de salpicaduras se había eliminado por completo, y se observó que se formaba una capa supresora de la niebla en la interfase aire-líquido.

Aunque esta invención se ha ilustrado con referencia a realizaciones específicas, las modificaciones de la misma que quedan claramente dentro del alcance de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica.

30 Esta solicitud que corresponde a la presentada en

Estados Unidos de América, el día 25 de Septiembre de 1.968, bajo el Nº 762.624, se acogió a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



5

- N O T A -

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

15 1.- Un procedimiento para suprimir la formación de nieblas en una composición acuosa que comprende incorporar partículas hidrofóbicas que tienen un tamaño de partícula de 0,002-100 micras en dicha composición acuosa.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que las partículas hidrofóbicas tienen un diámetro medio de 0,005-10 micras, y en el que la concentración de dichas partículas es como mínimo de 0,04 g por  $dm^2$  de interfase gas-líquido.

25 3.- Un procedimiento para suprimir la producción de humos y nieblas a partir de una composición de baño de galvanoplastia acuoso, que comprende hacer pasar la corriente desde un ánodo a un cátodo metálico a través de una solución acuosa de baño de galvanoplastia que contiene un compuesto metálico que proporciona iones metálicos para el electrochapado de metales, y que incluye  
30 una dispersión mezclada de partículas hidrofóbicas que



tienen un tamaño de partícula de 0,002-100 micras, para producir un artículo chapado a partir de dicha solución de baño de galvanoplastia.

5 4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el baño de galvanoplastia se mantiene a una temperatura de 5-100°C.

10 5.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la concentración de las partículas hidrofóbicas en la solución de baño de electrochapado es aproximadamente de 0,04-75 gramos de partículas hidrofóbicas por dm<sup>2</sup> de composición de baño acuoso de galvanoplastia en la interfase gas-líquido.

15 6.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que las partículas hidrofóbicas contienen sílice hidrofóbica que tiene un diámetro medio de partícula de 0,005-10 micras.

20 7.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la solución de baño acuoso de galvanoplastia es una solución de baño de galvanoplastia de cromo.

20 8.- Un procedimiento para suprimir la formación de nieblas en una composición acuosa.

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

25 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 4 DIC. 1969

P.A.