

384136

PATENTE DE INVENCION

REGISTRO	
CATIFICACION	
CLAS. <u>C-23</u>	
SUBCLASE <u>G</u>	

FMC 1417

384136

80



# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA RETARDAR LA DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO EN UNA SOLUCION ACUOSA QUE CONTIENE IONES METALICOS LOS CUALES CATALIZAN LA DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO.

---

*Solicitante:* FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en  
633 Third Avenue, New York, New York, EE. UU. de A.

---

Esta invención se relaciona con la limpieza y decapado de metales con peróxido de hidrógeno acuoso acidificado, a temperaturas elevadas, y, particularmente, con el tratamiento de tales soluciones para retardar la descomposición del peróxido de hidrógeno a fin

5.



384136

de que las soluciones de limpieza sean comparativamente estables.

Los artículos fabricados a partir de cobre y aleaciones de cobre, en general han sido limpiados mediante decapado en ácido sulfúrico acuoso conteniendo trióxido de cromo o dicromato sódico. Dichos baños de decapado producen bastantes graves problemas de distribución de los residuos; puesto que no es económico separar y recuperar el cobre y cromo de los licores agotados de decapado, y puesto que ambos metales constituyen unos serios contaminantes, su distribución constituye un problema principal.

Durante muchos años se ha reconocido que el peróxido de hidrógeno acuoso acidificado es un agente decapante adecuado para el cobre y aleaciones de cobre. Sin embargo, a medida que se disuelve el metal, la descomposición del peróxido de hidrógeno se acelera, particularmente a las temperaturas claramente elevadas (50-80°C) utilizadas para el decapado. Se han efectuado diversos intentos para encontrar aditivos que retardan esta descomposición y que, por lo tanto, prolongaran la vida del peróxido de hidrógeno suficientemente de forma que su empleo fuera económicamente factible. Entre los materiales sugeridos, se encuentran la urea (patente alemana 1.255.443); ácidos grasos inferiores (patente británica 1.119.969) y patente francesa 1.468.442); alcoholes alifáticos saturados (patente francesa 1.539.960); y glicerina (patente USA 3.345.225).

No obstante, ninguno de estos materiales son suficientemente activos en reducir la descomposición pa-

384136



ra hacer que el empleo del peróxido de hidrógeno sea comercialmente atractivo, excepto bajo condiciones en las que el problema de distribución de los residuos no puede ser solucionado.

5. De acuerdo con la presente invención, el grado de descomposición de soluciones acuosas acidificadas de peróxido de hidrógeno que contienen iones metálicos puede reducirse de 5 a más de 500 veces, mediante la incorporación en la solución de 1 a 10.000 ppm de un estabilizador seleccionado entre un compuesto hidroxilo orgánico del grupo consistente en fenol, p-metoxifenol, alcohol alílico, alcohol crotilico y cis-1,4-but-2-eno-diol.
- 10.

- Una solución típica para el decapado de cobre y sus aleaciones contendrá de 5 a 15 % de ácido sulfúrico y 0,1 a 10 % de peróxido de hidrógeno, más especialmente 10 % de ácido sulfúrico y 5 % de peróxido de hidrógeno aproximadamente. Dicha solución, cuando se calienta a temperaturas de decapado de 50 a 80°C, actuará bien hasta que el cobre se acumule en el licor. A medida que el cobre se disuelve, el grado de descomposición del peróxido de hidrógeno se acelera, de modo que pierde oxígeno tan rápidamente que su reemplazamiento en el licor de decapado llega a ser antieconómico.
- 15.
- 20.

- Esta descomposición puede ser controlada mediante la adición de un estabilizador. Sin embargo, con el fin de obtener resultados económicos, el grado de descomposición deberá disminuirse tanto como sea posible; así, la reducción del grado de descomposición en un factor de dos o tres es solamente paliativo. Una reducción en un factor de cinco es útil en situaciones especiales y a
- 25.
- 30.



384136

medida que se obtienen las relaciones más elevadas, los resultados llegan a ser más y más económicos.

5. Según la invención, a una solución de decapado típica de peróxido de hidrógeno que contiene un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, se adiciona de 1 a 10.000 ppm, con preferencia de 100 a 500 ppm, de un compuesto hidroxilo orgánico seleccionado del grupo consistente en un fenol, p-metoxifenol, alcohol alifático, alcohol crotilico y cis-1,4-but-2-eno-diol, con lo que se

10. obtienen unos factores de reducción determinados en el grado de descomposición de 20 a 600, cuando el cobre es el metal a decapar.

15. La invención es también útil en soluciones de decapado para otros metales, tales como hierro y sus aleaciones, aluminio y sus aleaciones. Aquella es útil en conexión con una variedad de ácidos minerales, tales como ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico. Sin embargo, la reducción en los grados de descomposición varía con la combinación de ácido y metal.

20. Mientras que el cobre es un catalizador muy activo para la descomposición del peróxido de hidrógeno, el hierro, por ejemplo, es algo menos activo. Por consiguiente, aunque se obtienen reducciones marcadas en los grados de descomposición, las proporciones son mucho menos dramáticas en el caso en el que se emplean soluciones de

25. estabilizador de esta invención para el decapado de acero.

30. El fenol es el estabilizador preferido, siendo algo más activo que el p- metoxifenol y sustancialmente más activo que el alcohol alílico, alcohol crotilico y

384136

384136

30 SEP 1970



5. cis-1,4-but-2-eno-diol. Se ensayaron otros fenoles sustituidos y otros alcoholes vinil-insaturados, encontrándose con bastante extrañeza que no eran estabilizadores en absoluto, que tenían un efecto muy pequeño, que eran insolubles o que eran antieconómicos.

10. Una cantidad tan pequeña como 1 ppm de fenol poseía un efecto noticiable sobre el grado de descomposición de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno-ácido sulfúrico que contenía cobre disuelto. Con preferencia no se debe operar por encima de 10.000 ppm (1 %) debido a que en aquella concentración o más elevada, las concentraciones de estabilizador del orden de 100 a 500 ppm son más deseables, puesto que ellas producen la estabilización óptima sin producir problemas debidos a la concentración de estabilizador.

15. Evidentemente, el estabilizador puede adicionarse al peróxido de hidrógeno no empleado en la producción de la solución de decapado, seleccionando cantidades que produzcan la concentración deseada en la solución, es decir, de 20 a 200.000 ppm aproximadamente, basado en el contenido en peróxido de hidrógeno de la solución, y más preferiblemente de 2.000 a 10.000 ppm.

20. En los ejemplos siguientes, se muestra el efecto de la adición del estabilizador sobre una solución de decapado acabada mediante la preparación de soluciones que contienen iones metálicos, ácido, y peróxido de hidrógeno, con y sin estabilizador, comparándose el grado de descomposición de las soluciones con y sin estabilizador. En el decapado real se obtienen unos resultados similares, pero las comparaciones del grado de

25. 30.



384136

descomposición son difíciles debido a las variaciones en concentración causadas por velocidades de decapado desiguales a causa de diferencias en las superficies metálicas.

5. EJEMPLO 1 - Fenol a 275 ppm

Se preparó una solución decapante mezclando 100 ml de una solución almacenada que contenía 13,8 g de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  y 13,8 g de  $H_2SO_4$  con 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35 %. Cuando se mantuvo a una temperatura de 65,5°C, la solución desprendió oxígeno gaseoso en una proporción de 72 ml por minuto. Cuando se preparó una solución similar pero con la adición de 275 ppm de fenol, la proporción en la cual se desprendía el oxígeno resultó ser de 0,12 ml por minuto por lo que el fenol redujo el grado de descomposición en un factor de 600.

EJEMPLO 2 - Fenol a 50 ppm

Se preparó una solución decapante mezclando 100 ml de una solución almacenada que contenía 13,8 g de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  y 13,8 g de  $H_2SO_4$  con 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35 %. Se añadieron 50 ppm de fenol y la solución se mantuvo a 65,5°C. El oxígeno gaseoso se desprendió en una proporción de 0,58 ml por minuto o aproximadamente 125 veces más lentamente que en ausencia del fenol.

6-3-73

384136



EJEMPLO 3 - Fenol a 5 ppm

5. Se preparó una solución decapante mezclando 100 ml de una solución almacenada que contenía 13,8 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 13,8 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35 %. Se añadieron 5 ppm de fenol y la solución se mantuvo a 65,5°C. El oxígeno gaseoso se desprendió de la solución en una proporción de 4,0 ml por minuto o aproximadamente 18 veces más lentamente que en ausencia del fenol.

10. EJEMPLO 4 - Alcohol alílico a 250 ppm

15. Se preparó una solución decapante mezclando 100 ml de una solución almacenada que contenía 13,8 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 13,8 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35 %. Se añadieron 250 ppm de alcohol alílico y la solución se mantuvo a 65,5°C. El oxígeno gaseoso se desprendió en una proporción de 2,5 ml por minuto o aproximadamente 29 veces más lentamente que en ausencia del alcohol alílico.

20. En este ejemplo, el alcohol alílico se sustituyó por el alcohol crotilico proporcionando este último unos resultados algo más pobres pero todavía aceptables.

EJEMPLO 5 - Cis-1,4-but-2-eno-diol a 250 ppm

25. Se preparó una solución decapante mezclando 100 ml de una solución almacenada que contenía 13,8 g

384136

30



de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 13,8 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35 %. Se añadieron 250 ppm de cis-1,4-but-2-eno-diol y la solución se mantuvo a 65,5°C. El oxígeno gaseoso se desprendió en una proporción de 3,5 ml por minuto o aproximadamente 20 veces más lentamente que en ausencia del cis-1,4-but-2-eno-diol.

EJEMPLO 6 - p-metoxifenol a 275 ppm

Se preparó una solución decapante mezclando 100 ml de una solución almacenada que contenía 13,8 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 13,8 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35 %. Se añadieron 275 ppm de p-metoxifenol y la solución se mantuvo a 65,5°C. El oxígeno gaseoso se desprendió en una proporción de 1,2 ml por minuto o aproximadamente 60 veces más lentamente que en ausencia del p-metoxifenol.

EJEMPLO 7 - Alcohol alílico en la composición decapante de acero

Se preparó una solución decapante que contenía 11 % de ácido nítrico, 5 % de ácido acético y 4 % de peróxido de hidrógeno y que era 0,25 molar en nitrato férrico, que cuando se mantenía a 29,4°C la solución desprendía oxígeno gaseoso en una proporción de 7 ml por minuto. Cuando se añadió un 0,1 % de alcohol alílico a la solución, el grado de descomposición cayó a 1,5 ml por minuto de oxígeno desprendido o aproximadamente 5 veces más lentamente que en ausencia del alco-

384136<sup>3</sup>



hol alílico.

EJEMPLO 8 - Alcohol alílico en acero

5. Se preparó una solución decapante que contenía 11 % de ácido nítrico, 5 % de ácido acético y 4 % de peróxido de hidrógeno y que era 0,25 molar en nitrato férrico, que cuando se mantenía a 29,4°C con la adición de 0,5 % de alcohol alílico, la solución desprendía oxígeno gaseoso en una proporción de 0,9 ml por minuto o unas 8 veces más lentamente que en ausencia del alcohol alílico.
- 10.

EJEMPLO A con fines comparativos.

15. Se preparó una solución decapante mezclando 100 ml de una solución almacenada que contenía 13,8 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 13,8 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35 %. Se añadieron 400 ppm de metanitrofenol y la solución se mantuvo a 65,5°C. El oxígeno gaseoso se desprendió en una proporción de 65 mm por minuto o aproximadamente 1,1 veces tan lentamente como en ausencia del metanitrofenol.

20. EJEMPLO B con fines comparativos

Se preparó una solución decapante mezclando 100 ml de una solución almacenada que contenía 13,8 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 13,8 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con 20 ml de peróxido de hidrógeno al 35 %, Se añadieron 350 ppm de quinol y



30 SEP 1970

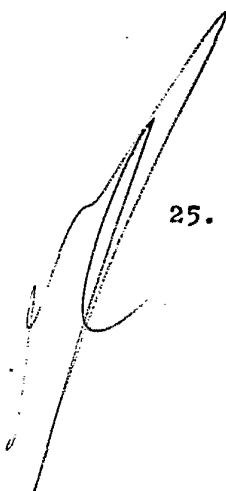
384136

La solución se mantuvo a 65,5°C. El oxígeno gaseoso se desprendió en una proporción de 70 ml por minuto o a un régimen esencialmente idéntico a aquel en ausencia de quinol.

5. A pesar de que es evidente que la presente invención es útil en la estabilización de soluciones para limpiar y decapar metales, deberá comprenderse que la misma resulta también útil en la estabilización de otros tipos de soluciones de peróxido de hidrógeno que
10. contienen metales. Por ejemplo, la invención es igualmente útil en la estabilización de soluciones de peróxido de hidrógeno empleadas en el mordentado de metales por ejemplo, cobre y en el procesamiento de minerales; esta incluye la purificación de pasta amarilla (concentrado de uranio) con soluciones de  $H_2O_2$ , y la separación de molibdenita a partir de concentrado de cobre
15. con soluciones  $H_2O_2$  tal como se describe en la patente USA 3.137.649.

N O T A  
=====

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
25. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, Ser- nº 871.938 de 28 de octubre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Conve-





384136

nios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA RETARDAR LA DESCOMPOSICION DEL

5. PEROXIDO DE HIDROGENO EN UNA SOLUCION ACUOSA QUE CONTIENE IONES METALICOS LOS CUALES CATALIZAN LA DESCOMPOSICION DEL PEROXIDO, caracterizándose por lo siguiente,

10. 1.- Procedimiento para retardar la descomposición del peróxido de hidrógeno en una solución acuosa que contiene iones metálicos los cuales catalizan la descomposición del peróxido, caracterizado porque comprende adicionar a la solución de 1 a 10.000 ppm de un aditivo estabilizador seleccionado del grupo consistente en fenol, p-metoxifenol, alcohol alílico, alcohol crofílico y cis-1,4-but-2-eno-diol.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizador es el fenol.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el estabilizador se adiciona en una concentración comprendida entre 100 y 500 ppm.

25. 4.- Procedimiento para retardar la descomposición del peróxido de hidrógeno en una solución acuosa que contiene iones metálicos los cuales catalizan la descomposición del peróxido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

30 SEP



**384136**

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid **30 SEP. 1970**

FMC CORPORATION

**J. GOMEZ ACEBO Y MODEY**  
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, located below the typed name and above the typed name of the signatory.

A large, stylized handwritten signature in black ink, located in the lower left quadrant of the page.