

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 455.003	(16) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 13-1-1977	

**PATENTE DE INVENCION**

P.- 64.925  
ORDER LETTER  
No. 1700

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 2737/76	(32) FECHA 14-1-76	(33) PAIS Japón
---	-----------------------	--------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C23G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE COBRE Y SUS ALEACIONES"
---

(71) SOLICITANTE (S) TOKAI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Room 428 Ohtemachi Building, 6-1, 1-Chome, Ohtemachi, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón
--

(72) INVENTOR (ES) Koji Kitamura
-------------------------------------

(73) TITULAR (ES)
-------------------

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
---

1                   Esta invención se refiere a un método de trata-  
miento superficial químico del cobre y sus aleaciones con  
una disolución acuosa ácida de peróxido de hidrógeno, en  
el que se inhibe la acción obstaculizante del ion cloro -  
5                   disuelto en la eliminación de las incrustaciones de meta-  
les y óxidos por disolución. Más particularmente, se re-  
fiere a la inhibición de la acción obstaculizante del ion  
cloro disuelto en el tratamiento superficial químico del  
cobre y sus aleaciones, tales como el decapado ácido, el  
10                   ataque químico o el pulido químico, para lo que se usa --  
una disolución acuosa ácida de peróxido de hidrógeno, aña-  
diendo a la disolución metilciclohexanol o ciclohexanol,  
o ambos.

15                   Los tratamientos superficiales químicos, tales  
como el decapado ácido, que implica la disolución de las  
incrustaciones de óxidos sobre la superficie de un mate-  
rial metálico para su eliminación, el ataque químico, que  
implica la eliminación de una parte de la capa metálica -  
por disolución, y el pulido químico, que implica el trata-  
20                   miento de vidriado de la superficie, se emplean ampliamen-  
te en los campos de la industria en los que se manejan ma-  
teriales metálicos.

25                   Es sabido que las disoluciones acuosas ácidas -  
de peróxido de hidrógeno tienen una excelente actividad -  
disolvente, como agente de tratamiento superficial quími-  
co, para los materiales de cobre y de aleaciones de cobre.  
Sin embargo, cuando hay incorporado ion cloro a 1 ppm. o  
más en la disolución, la actividad disolvente de incrusta-  
ciones de metal u óxido se reduce mucho, con un acabado -  
30                   insatisfactorio del decapado ácido, el ataque químico o -

1 el pulido químico. Para mejorar la reducción, se conoce -  
hasta ahora un método en el que se añade un compuesto de  
plata, tal como nitrato o sulfato de plata, para eliminar  
5 el ion cloro incorporado en forma de precipitados de clo-  
ruro de plata inactivo. Sin embargo, en el método es difí-  
cil añadir el ion plata en una proporción equivalente al  
ion cloro. Si el ion plata se añade en exceso, precipita  
la plata sobre la superficie del cobre y sus aleaciones,  
con la desventaja de que se inhibe indeseablemente la di-  
10 solución de la incrustación de metal u óxido.

Según la presente invención, se proporciona un  
método perfeccionado para el tratamiento superficial de -  
cobre y sus aleaciones con una disolución acuosa ácida de  
peróxido de hidrógeno, añadiendo a la disolución metilci-  
15 clohexanol o ciclohexanol, o ambos, inhibiendo así la ac-  
ción obstaculizante del ion cloro en la eliminación de --  
las incrustaciones de metales y óxidos del cobre o sus --  
aleaciones, por disolución.

La presente invención proporciona un método de  
20 inhibir la obstaculización, o impedimento, superior a --  
cualquiera de los métodos conocidos de inhibir la acción  
obstaculizante del ion cloro.

En general, la disolución acuosa de peróxido de  
hidrógeno usada para los tratamientos químicos superficia-  
25 les del cobre y sus aleaciones contiene de 10 a 150 g/l -  
de peróxido de hidrógeno, de 10 a 200 g/l de ácido sulfú-  
rico, y además un estabilizante del peróxido de hidrógeno  
y un agente tensioactivo. La disolución, que es un agente  
muy eficaz de tratamiento superficial en ausencia del ion  
30 cloro, experimenta un gran deterioro en su actividad di--

1        solvente de incrustaciones de metales y óxidos y una pér-  
dida de la actividad de pulimento químico, si se incorpo-  
ra ion cloro procedente del agua de dilución u otro ori-  
gen.

5                    La influencia del ion cloro puede excluirse --  
cuando se usa agua desionizada como agua de dilución. --  
Sin embargo, su uso es costoso, de modo que no es practi-  
cable a escala industrial. Por otro lado, el agua de uso  
10        industrial y el agua corriente de ciudad, que se usan ge-  
neralmente para el tratamiento superficial del cobre y -  
sus aleaciones, contienen usualmente 10 ppm o más de ion  
cloro.

15                    Esta invención se refiere a un método de inhi-  
bir la acción del ion cloro, que obstaculiza la elimina-  
ción del cobre y sus aleaciones, y sus incrustaciones de  
óxidos, por adición de metilciclohexanol o ciclohexanol,  
o ambos, a una disolución acuosa ácida de peróxido de hi-  
drógeno, método según el cual es posible emplear agua --  
que contiene ion cloro.

20                    Según la presente invención, la adición de me-  
tilciclohexanol o ciclohexanol, o ambos, en una propor-  
ción de 0,1 g/l o más, produce los resultados esperados,  
aunque una proporción menor de 0,1 g/l produce algunos -  
resultados, pero insatisfactorios. El efecto aumenta al  
25        aumentar la proporción añadida, hasta llegar a un efecto  
casi constante a 5 g/l. No hay problema si se añade más  
de 5 g/l, pero es antieconómico.

30                    El ácido empleado en el método de la invención  
incluye los ácidos minerales, excluyendo el ácido clorhí-  
drico, tales como los ácidos sulfúrico, nítrico y fosfó-

1 rico.

5 A la disolución acuosa ácida de peróxido de hidrógeno, con la adición de metilciclohexanol, ciclohexanol, o ambos, según la invención, puede ser aconsejable --  
añadir, si es necesario, un inhibidor de la descomposi- --  
10 ción de peróxido de hidrógeno, que incluye los éteres de glicol, tales como el éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, y éter monobutílico de etilenglicol, alcoholes alifáticos saturados tales como --  
15 el alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol butílico, ácidos carboxílicos, ácidos aminocarboxílicos y ácidos --  
fosfónicos. Además, la adición de un agente tensioactivo para reducir la tensión superficial, mejorando el contac-  
to entre el metal y el líquido, no ejerce influencia algu-  
na en absoluto en los resultados de la invención.

Es adecuada una temperatura de tratamiento del metal de entre 20 y 50°C. A temperaturas inferiores, no se producen satisfactoriamente los resultados esperados, mientras que las temperaturas superiores son indeseables  
20 porque se favorece la descomposición del peróxido de hi-  
drógeno, con una vida más corta de la disolución de trata-  
miento.

Se dan a continuación ejemplos comparativos y --  
ejemplos de la invención. Ha de entenderse que la inven-  
25 ción no se limita a ellos.

#### Ejemplo comparativo 1

Una placa de latón (Cu 60, Zn 40) con una capa de óxido se trató por inmersión en una disolución acuosa  
30 que contenía 20 g/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70 g/l de HNO<sub>3</sub>, 10 m/l de --

1 éter monoetílico de etilenglicol, 1 g/l de un agente ten-  
sioactivo no iónico, y 5 ppm de  $\text{Cl}^-$ , a 40°C y durante 1  
minuto. La eliminación de la capa de óxido no fue satis-  
factoria.

5

#### Ejemplo comparativo 2

Una placa de aleación de berilio-cobre se tra-  
tó por inmersión en una disolución acuosa que contenía -  
50 g/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 40 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 g/l de  $\text{HNO}_3$ , 50 ml/l  
10 de alcohol metílico, 2 ml/l de un agente tensioactivo no  
iónico, y 5 ppm de  $\text{Cl}^-$  a 25°C, durante alrededor de 2 mi-  
nutos. Se produjeron bandas negras sobre la superficie.

#### Ejemplo comparativo 3

15 Una placa de cobre puro con una capa de óxido  
se sumergió en una disolución acuosa que contenía 40 g/l  
de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 150 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 ml/l de alcohol etílico, -  
0,5 g/l de un agente tensioactivo no iónico, y una pro-  
porción predeterminada de ion cloro, a 40°C y durante al-  
20 rededor de un minuto. Los resultados se indican en la Ta-  
bla 1.

TABLA 1

<u>Contenido de <math>\text{Cl}^-</math></u>	<u>Aspecto acabado</u>
0	Buena eliminación de la capa de óxido
5 ppm	Eliminación incompleta de la capa de óxido, con formación de bandas negras en toda la 30 placa.

1 Ejemplo comparativo 4

5 En una disolución acuosa que contenía 70 g/l de  $H_2O_2$ , 100 g/l de  $H_2SO_4$ , 100 g/l de  $H_3PO_4$ , 20 ml/l de éter monoetílico de etilenglicol, y una proporción predeterminada de ion cloro, se sumergió, a 40°C y con agitación vigorosa, una placa de cobre puro, y se hicieron medidas sobre la velocidad de disolución. Los resultados se indican en la Tabla 2.

10

TABLA 2

Contenido de $Cl^-$	Velocidad de disolución del cobre
0	21,1 micras/min
5 ppm	1,6 micras/min

15

Ejemplo 1

20 A la disolución del ejemplo comparativo 1 se le añadió ciclohexanol en proporción de 0,5 g/l. En la disolución resultante, a 40°C, se sumergió una placa de latón (Cu 60, Zn 40) con una capa de óxido, durante alrededor de un minuto. La eliminación de la capa de óxido fue buena.

Ejemplo 2

25

A la disolución del ejemplo comparativo 2 se le añadió metilciclohexanol en proporción de 1 g/l. En la disolución resultante se sumergió, a 25°C, una placa de aleación de berilio-cobre durante unos dos minutos. Se produjo una superficie vidriada.

30

1 Ejemplo 3

Una placa de cobre puro se sumergió en una disolución acuosa que contenía 100 g/l de  $H_2O_2$ , 100 g/l de  $H_2SO_4$ , 20 ml/l de éter monometílico de etilenglicol, 1 -  
5 g/l de un agente tensioactivo no iónico, 50 ppm de  $Cl^-$  y 5 g/l de ciclohexanol, a 45°C y durante 10 segundos. Se produjo una superficie vidriada.

10 Ejemplo 4

Una placa de cobre puro con una capa de óxido se sumergió en una disolución acuosa que contenía 40 g/l de  $H_2O_2$ , 150 g/l de  $H_2SO_4$ , 50 ml/l de alcohol etílico, -  
0,5 g/l de un agente tensioactivo no iónico, 5-50 ppm de  $Cl^-$  y 0,1 a 5 g/l de metilciclohexanol, a 40°C y durante  
15 alrededor de un minuto. Los resultados del tratamiento - se dan en la Tabla 3.

TABLA 320 Aditivo de la invención

<u>Naturaleza</u>	<u>Cantidad añadida</u>	<u>Contenido de <math>Cl^-</math></u>	<u>Aspecto acabado</u>
Metilciclohexanol	0,1 g/l	5 ppm	Bueno
"	"	10 ppm	"
"	0,5 g/l	20 ppm	"
25 "	1,0 g/l	30 ppm	"
"	5,0 g/l	50 ppm	"

30 Ejemplo 5

A una disolución que contenía 70 g/l de  $H_2O_2$ , -

1 -100 g/l de  $H_2SO_4$ , 100 g/l de  $H_3PO_4$ , 20 ml/l de éter mono-  
 2 étílico de etilenglicol, y 10 a 30 ppm de  $Cl^-$ , se le añadió  
 3 ciclohexanol o metilciclohexanol. En la disolución resul-  
 4 tante, a 40°C, se sumergió con agitación vigorosa una placa  
 5 de cobre puro. Se hicieron medidas sobre la velocidad de  
 disolución. Los resultados se indican en la Tabla 4.

TABLA 4

Aditivo de la invención

	<u>Naturaleza</u>	<u>Cantidad añadida</u>	<u>Contenido de <math>Cl^-</math></u>	<u>Velocidad de disolución</u>
10	Ciclohexanol	0,5 g/l	10 ppm	18,6 micras/min
	"	1,0 g/l	20 ppm	18,3 micras/min
	"	5,0 g/l	30 ppm	20,7 micras/min
	Metilciclohexanol	0,5 g/l	10 ppm	20,1 micras/min.
	"	1,0 g/l	20 ppm	19,8 micras/min
15	"	5,0 g/l	30 ppm	20,3 micras/min

REIVINDICACIONES

20

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 que se re-  
 cogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Un método de tratamiento superficial de co-  
 bre y sus aleaciones por ataque químico a temperaturas de  
 20 a 50°C con una disolución ácida de peróxido de hidrógeno  
 que contiene de 10 a 150 g/l de peróxido de hidrógeno y 10  
 a 200 g/l de un ácido mineral, caracterizado por añadir a  
 30 la disolución, en calidad de inhibidor, metilciclohexanol o

1 ciclohexanol o ambos de los dos en cantidades de 0,1 a 5  
 g/l, con lo que cualquier ión cloro que esté presente en la  
 disolución ácida de peróxido de hidrógeno es inhibido de  
 obstaculizar el ataque químico de la superficie de cobre o  
 5 su aleación por la disolución ácida de peróxido de hidró-  
 geno para producir la superficie deseada.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el  
 que el ácido mineral es ácido sulfúrico.

3ª.- Un método de tratamiento superficial de co-  
 10 bre y sus aleaciones.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
 tecede y para los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 01.FEB.1978

P.A.

**Alberto de Elzaburu**  
 Por Poderes



20

25

30

28018

JL

