



CONCEDIDA

461379
NUMERO 10 A1
FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 26 36 993.7	32 FECHA 13 de agosto 1976	33 PAIS Alemania
---	-------------------------------	---------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23C, C23G, C25D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA LIMPIEZA DE OBJETOS DESPUES DE TRATAMIENTO SUPERFICIAL GALVANICO Y/O QUIMICO"

71 SOLICITANTE (S)
Schering Aktiengesellschaft

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1000 BERLIN 65, Müllerstrasse 170-178 y en 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14 (Alemania)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Kurt Heymann, Rolf Rolff y Walter Meyer

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Carlos Fernández Candelas

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 JUL. 1978

El invento concierne a un procedimiento para la limpieza de objetos después de tratamiento superficial galvánico y/o químico de agentes acuosos de tratamiento superficial adheridos, preferiblemente para la recuperación de los materiales valiosos contenidos en ellos.

Procedimientos para el lavado o enjuagado de objetos tratados galvánica- o químicamente con el fin de efectuar una limpieza para subsiguientes tratamientos ulteriores, ya son conocidos. El agente de tratamiento utilizado exclusivamente para ello era el agua.

Estos procedimientos tienen ciertamente la desventaja de trabajar con pérdidas relativamente grandes de materiales valiosos, contenidos en los agentes de tratamiento superficiales, especialmente las sales metálicas.

Por lo tanto se realizaron considerables esfuerzos para evitar estas pérdidas de metales valiosos y otras sustancias de tratamiento, por razones económicas, y precisamente en los últimos tiempos también con el fin de mantener incontaminado el ambiente para la conservación de la vida, en todo lo que fuera posible.

De este modo se puede lograr hacer mínima la cantidad de agua de enjuagado mediante el procedimiento conocido del denominado enjuagado por proyección o rociado y la utilización de cascadas múltiples. Además de ello han encontrado utilización procedimientos de volatilización o evaporación.

Una técnica utilizada en gran extensión en instalaciones galvánicas, de recubrimiento según el método Elox, de fosfatación o de decapado, es finalmente la recuperación del agua de enjuagado mediante instalaciones intercambiadoras de iones, que trabajan en circuito cerrado.

Sin embargo ninguno de estos procedimientos proporciona resultados satisfactorios.

Así, de acuerdo con el procedimiento mencionado en primer término, sólo mediante una costosa conducción por separado de las aguas residuales y una precipitación química de lodos hidroxídicos, se pueden recuperar en estado relativamente puro las sustancias valiosas metálicas; los procedimientos de volatilización y evaporación están unidos de modo desventajoso con un gasto de energía relativamente elevado; las instalaciones intercambiadoras de iones dan lugar a que se formen sales neutras, que cargan las aguas residuales de modo contaminante del ambiente.

Por lo general se puede comprobar además que ninguno de los procedimientos conocidos permite una recuperación aunque sólo sea aproximadamente cuantitativa de las sustancias valiosas.

Es misión del presente invento, por lo tanto, crear un procedimiento que permita tanto una total limpieza de objetos después de haberse efectuado un tratamiento superficial del tipo tomado en consideración, como

también una recuperación técnicamente sencilla y cuantitativa de materiales valiosos adheridos a los objetos, procedentes del tratamiento.

5 Esta misión es resuelta, de acuerdo con el invento, mediante un procedimiento que está caracterizado porque se tratan los objetos con un disolvente líquido no miscible con agua, que tiene una densidad específica mayor o menor que la del agente de tratamiento superficial acuoso.

10 Formas ventajosas de realización de este procedimiento consisten además en que

a) se utiliza un disolvente, que tiene una densidad específica mayor de 1,25 o menor de 0,75 p/cm³;

15 b) se utiliza un disolvente que no es combustible;

c) se utiliza un disolvente que es inerte frente a los agentes de tratamiento superficial utilizados;

d) se utiliza un disolvente que no es tóxico;

20 e) se utiliza un disolvente que posee un punto de ebullición por encima de 35°C;

f) como disolvente se utiliza un hidrocarburo halogenado preferiblemente un hidrocarburo clorofluorado;

g) como disolvente se utiliza triclorotrifluoroetano;

25 h) se utiliza un disolvente que contiene un agente humectante o mezclas de agentes humectantes;

i) se utiliza un disolvente que contiene un

agente humectante anfótero, no ionógeno, aniómicamente activo y/o catiónicamente activo;

5 k) el tratamiento de los objetos se realiza en un dispositivo apropiado para ello, preferiblemente una cámara de enjuagado;

l) se utiliza una cámara de enjuagado con dispositivo de refrigeración;

10 m) se retira el disolvente que se acumula por debajo o por encima de la fase acuosa del agente de tratamiento superficial, en la parte inferior de la cámara de enjuagado, y se le utiliza de nuevo para el tratamiento de los objetos; o

15 n) se retira el agente de tratamiento superficial acuoso que se acumula por debajo o por encima del disolvente, en la parte inferior de la cámara de enjuagado, y éste encuentra utilización, eventualmente después de purificación, preferiblemente por filtración a través de carbón activo, para el tratamiento superficial ulterior.

20 El procedimiento de acuerdo con el invento puede ser utilizado en todos los procedimientos de tratamiento superficial, galvánicos y/o químicos, en los cuales se necesita o se desea una purificación y/o una recuperación de los agentes de tratamiento superficial acuosos, todavía adheridos a los objetos después de haberse
25 efectuado el tratamiento.

El procedimiento caracterizado es apropiado

por lo tanto especialmente para la purificación de objetos tratados con baños químicos o galvánicos, por ejemplo a base de cromo, níquel, cobalto, cobre, cadmio, zinc, estaño, plomo, plata, oro o sus aleaciones, en los cuales una utilización rentable y los requisitos del medio ambiente establecen como condición previa una recuperación lo más cuantitativa posible de los materiales valiosos.

Estas misiones, que hasta ahora no pueden ser cumplimentadas por ninguno de los procedimientos conocidos, son logradas ahora de manera espectacular y sorprendente por el procedimiento de acuerdo con el invento, ya que éste hace posible, tanto una total limpieza de objetos tratados del modo descrito, como también la recuperación cuantitativa carente de problemas de los agentes de tratamiento adharidos por naturaleza después del tratamiento a los objetos, según un modo de procedimiento técnicamente elegante.

Para este fin, los objetos tratados son sometidos a tratamiento en cada caso con un disolvente líquido no miscible con agua, que tiene una densidad específica mayor o menor que la del agente de tratamiento superficial acuoso, preferiblemente mayor de $1,25 \text{ p/cm}^3$ o menor de $0,75 \text{ p/cm}^3$.

Este disolvente debe cumplir, por lo tanto, especialmente las condiciones de, por un lado, no ser miscible con agua y de, por otro lado, poseer una densidad específica que difiera tan grandemente del agua, incluso

también con sustancias disueltas en él, que pueda efectuarse una separación relativamente rápida en dos fases.

Disolventes utilizables de acuerdo con el invento, que poseen estas propiedades, son por ejemplo triclortrifluoroetano y tricloromonofluorometano.

Estos disolventes pueden ser empleados en cada caso por sí solos o, caso de que sea ventajoso, también en mezclas entre sí.

Los disolventes, especialmente con el fin de poder utilizarse sin peligro, deben preferiblemente ser incombustibles y poco, o mejor, nada tóxicos, y no deben ser descompuestos, o sólo deben serlo con mucha dificultad, por los agentes de tratamiento superficial que actúan la mayor parte de las veces de modo agresivo.

Se manifiesta además como conveniente que los disolventes no tengan un punto de ebullición demasiado bajo, o también, cuando sin embargo esto ocurriese, deben ser utilizados con intercalamiento de equipos refrigeradores apropiados.

Por lo tanto pueden mencionarse como bien apropiados los disolventes que tengan un punto de ebullición en lo posible mayor de 35°C.

Además de ello se ha manifestado como conveniente que al disolvente a utilizar de acuerdo con el invento se le añada un agente humectante o una mezcla de agentes humectantes, para en caso necesario disminuir la tensión superficial y de este modo favorecer el paso de la pelí-

cula de agua junto a los objetos tratados, a través del disolvente.

5 Para ello, dependiendo de la finalidad deseada, pueden utilizarse agentes humectantes anfóteros, no ionógenos, aniómicamente activos y catiónicamente activos o mezclas de los mismos, de los cuales son especialmente apropiados agentes humectantes que contienen flúor o cloro.

10 A modo de ejemplo se pueden mencionar los siguientes:

Agentes humectantes anfóteros

sal sódica de ácido N-lauril- β -imino-dipropiónico;

15 2-caprilimidazolinio-1-carboximetil-1-etoxilato de sodio;

ácido lauroilamidopropil-N-dimetilamino-acético; lauroilamidopropil-N-dimetilaminóxido; cetildietilaminotetraglicoléter sulfato y otros.

Agentes humectantes no ionógenos

20 nonilfenolpoliglicoléter;

diestearato de glicol;

polipropilenglicol etoxilado;

perfluorooctilsulfonamido-poliglicoléter

oleilamidopoliglicoléter y otros;

25 Agentes humectantes aniómicamente activos

laurilsulfato de sodio;

sal potásica de ácido perfluorooctilsulfónico;

sal sódica de sarcósido de ácidos grasos de coco;

sal sódica de ácido dibutilnaftalenosulfónico;
ésteres de ácido orto-fosfórico del oleiloctaglicoléter, sal de trietanolamonio y otras.

Agentes humectantes catiónicamente activos

cloruro de pentaoxietilestearilamonio;
yoduro de perfluorooctilsulfonamidopropil-trimetil-amonio;
bromuro de cetiltrimetilamonio y otros.

En el caso de la limpieza de objetos tratados con agentes o baños que contienen ácido crómico, es indispensable la utilización de los agentes humectantes con contenido de flúor inertes frente a aquéllos.

El tratamiento, según el invento, de los objetos puede efectuarse en un dispositivo usual apropiado para ello, por ejemplo en una cámara de enjuagado. Esta, tal como ya se ha mencionado, en el caso de la utilización de disolventes de bajo punto de ebullición, está provista convenientemente con un equipo de refrigeración, que es apropiado incluso en el caso de tratamientos superficiales que se efectúan a temperaturas más elevadas, tales como por ejemplo con baños de níquel en caliente.

En el caso de la realización del procedimiento según el invento, el agente de tratamiento superficial adherido a los objetos después de los correspondientes tratamientos, es eliminado cuantitativamente por medio

del tratamiento con el disolvente, es decir mediante aplicación por rociado, aplicación por proyección o aplicación por vertido, en un modo de trabajo permanente o realizado a intervalos, y puede ser recogido en un recipiente, para lo cual es apropiada, del modo más conveniente, la cámara de enjuagado propiamente dicha.

En la parte inferior del recipiente o de la cámara de enjuagado se efectúa entonces una separación de fases, en donde dependiendo de la densidad específica del disolvente utilizado, se separa éste por encima por debajo del agente de tratamiento superficial acuoso.

Por lo tanto, pertenece además al objeto del presente invento, por un lado, eliminar el disolvente mediante dispositivos apropiados, tales como bombas y sistemas de comunicación, y utilizarlo nuevamente para la limpieza, así como, por otro lado, utilizar para el tratamiento superficial ulterior el agente de tratamiento superficial acuoso separado, eventualmente después de purificación, preferiblemente por filtración.

Por lo tanto, estas medidas hacen posible, en su conjunto, tanto una plena limpieza de los objetos después de haberse efectuado el tratamiento superficial, como también una recuperación cuantitativa de los materiales valiosos empleados, según un modo de procedimiento técnicamente sencillo.

De ello resultan en cada caso particular otras ventajas, tales como por ejemplo la posibilidad de la

construcción de instalaciones de tratamiento superficial de menor tamaño, por ejemplo instalaciones de galvanización, así como la evitación casi total de aguas residuales, y por consiguiente el logro de una protección modelo del medio ambiente.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar el invento.

Ejemplo 1.

Piezas a base de acero o de hierro, por ejemplo tornillos, fueron tratadas galvánicamente en una cuba a 55°C en un electrolito acuoso de níquel de composición usual, después de ello se retiraron del baño y se transfirieron a una cámara de enjuagado. Entonces las piezas fueron rociadas con una solución que consistía en triclorotrifluoroetano (punto de ebullición 47,6°C, densidad específica 1,582 kp/m³) y 5 partes en peso de un agente humectante a base de ácido perfluorooctilsulfónico.

El rociado se efectuó a intervalos con una duración total de 2 a 5 minutos, con lo cual se logró una total limpieza respecto de la solución de baño adherida de las piezas niqueladas.

La limpieza de otras piezas adicionales siguió a continuación, en un ritmo de procedimiento durante varias horas, con efecto similar, y al mismo tiempo la mezcla resultante procedente de los electrolitos de níquel acuosos retirados por enjuagado de las piezas, y la solución de disolvente y agente humectante se recogieron

en la parte inferior de la cámara de rociado, donde en cada caso se efectuó una inmediata separación en dos capas. A través de un sistema de bombas y comunicaciones tubulares se utilizó entonces la fase inferior de disolvente y agente humectante para alimentar las boquillas de rociado, y la solución acuosa superior de electrolito, tras pasar por una filtración a través de carbón activo, fue introducida en la cuba con el electrolito de níquel.

El procedimiento trabajaba exento de aguas residuales y no apareció ninguna pérdida apreciable de electrolito.

El ensayo se repitió con el mismo éxito, utilizando un agente humectante a base de polipropilenglicol etoxilado.

15 Ejemplo 2.

El procedimiento descrito en el Ejemplo 1 fue realizado utilizando triclorotrifluoroetano como disolvente, sin adición de agente humectante. A pesar de que no estaba contenido ningún agente humectante, también este ensayo condujo a una satisfactoria limpieza de las piezas galvanizadas. La recuperación del disolvente y del caldo o masa de electrolito arrastrado se logró de un modo prácticamente cuantitativo.

25 Ejemplo 3.

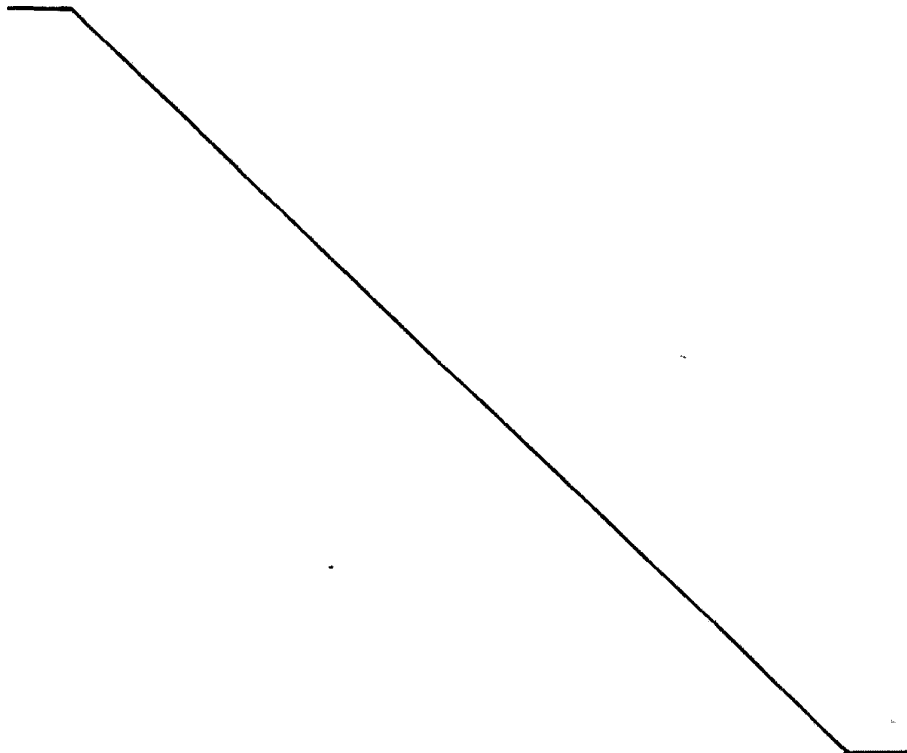
El procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se llevó a cabo utilizando un electrolito de zinc débilmente ácido, usual. Como disolvente sirvió triclorotrifluoro-

etano que contenía como agente humectante 3% en peso de sulfato de cetildietilaminopoliglicoléter.

El efecto de limpieza fue óptimo. No pudieron comprobarse pérdidas de electrolito por arrastre después de trabajar a fondo durante varios días.

Ejemplo 4.

El procedimiento descrito en el Ejemplo 1 fue llevado a cabo utilizando un electrolito de zinc con contenido de cianuro, alcalino, usual. Como disolvente sirvió triclorotrifluoroetano, que como agente humectante contenía 2% en peso de sarcósido de ácidos grasos de coco. Las piezas estaban libres de residuos. El disolvente pudo ser conducido prácticamente de modo cuantitativo a la utilización ulterior.



- REIVINDICACIONES -

- 5 1. Procedimiento para la limpieza de objetos después de tratamiento superficial galvánico y/o químico, respecto de agentes de tratamiento superficiales acuosos adheridos, preferiblemente para la recuperación de los materiales valiosos contenidos en ellos, caracterizado porque los objetos son tratados con un disolvente líquido, no miscible con agua, que tiene una densidad específica mayor o menor que la del agente de tratamiento superficial acuoso.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un disolvente que tiene una densidad específica mayor de 1,25, o menor de 0,75 g/cm^3 .
- 15 3. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un disolvente que no es combustible.
- 20 4. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un disolvente que es inerte frente al agente de tratamiento superficial utilizado.
5. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un disolvente que no es tóxico.
6. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un disolvente que posee un



punto de ebullición por encima de 35°C.

5 7. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como disolvente se utiliza un hidrocarburo halogenado, preferiblemente un hidrocarburo cloro-
rofluorado.

8. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como disolvente se utiliza tricloro-
trifluoroetano.

10 9. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizado porque se utiliza un disolvente que contiene un agente humectante o mezclas de agentes humectantes.

15 10. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizado porque se utiliza un agente humectante amfó-
tero, no ionógeno, aniómicamente activo y/o catiónicamen-
te activo.

20 11. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, ca-
racterizado porque como agentes humectantes se utilizan
sal sódica de ácido N-lauril- β -iminodipropiónico; 2-ca-
prilimidazolinio-1-carboximetil-1-etoxilato sódico; ácido
lauroilamidopropil-N-dimetilamino-acético; lauroilamido-
propil-N-dimetilaminóxido; sulfato de cetildietilamino-
tetraglicoléter; nonilfenolpoliglicoléter; diestearato
de glicol; polipropilenglicol etoxilado; perfluorooctil-
sulfonamido-poliglicoléter; oleilamidopoliglicoléter;
25 laurilsulfato de sodio; sal potásica de ácido perfluoro-

5 octilsulfónico; sal sódica de sarcósido de ácidos grasos de coco; sal sódica de ácido dibutilnaftalenosulfónico; sal de trietanolamonio de éster de ácido ortofosfórico del oleil-octaglicoléter; cloruro de pentaoxietilestearil-
10 amonio; yoduro de perfluorooctilgulfonamidopropil-trimetil-amonio o bromuro de cetiltrimetilamonio.

12. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento de los objetos se efectúa en un dispositivo apropiado para ello, preferiblemente en una cámara de enjuagado.
10

13. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una cámara de enjuagado con equipo de refrigeración.

14. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la parte inferior de la cámara de rociado se retira el disolvente que se acumula por debajo o por encima de la fase acuosa del agente de tratamiento superficial, y se le utiliza de nuevo para el tratamiento de los objetos.
15

15. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se retira el agente de tratamiento superficial acuoso que se acumula por debajo o por encima del disolvente, en la parte inferior de la cámara de enjuagado, y eventualmente después de purificación, preferiblemente por filtración a través de carbón activo, se
20
25



le utiliza de nuevo para el tratamiento superficial.

16. PROCEDIMIENTO PARA LA LIMPIEZA DE OBJETOS DESPUES DE
TRATAMIENTO SUPERFICIAL GALVANICO Y/O QUIMICO.

5 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 AGO, 1977

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. J. J.' with a flourish at the end.A small, stylized handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page.