



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 632**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 34/32 (2006.01)

C23G 1/08 (2006.01)

C23F 1/16 (2006.01)

C23F 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04425859 .8**

96 Fecha de presentación : **18.11.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1591545**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.11.2005**

54

Título: **Decapado respetuoso con el medio ambiente de materiales plásticos recubiertos de cromo y extensión a sustratos metálicos pasivables recubiertos de Cr.**

30

Prioridad: **27.04.2004 IT PD04A0106**

73

Titular/es: **Giuseppe Farnia**
Via Ancona, 5
35030 Selvazzano Dentro, Padova, IT
Birame Boye

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

72

Inventor/es: **Farnia, Giuseppe;**
Boye, Birame;
Sandona, Giancarlo y
Meneghetti, Moreno

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 315 632 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Decapado respetuoso con el medio ambiente de materiales plásticos recubiertos de cromo y extensión a sustratos metálicos pasivables recubiertos de Cr.

5

Estado de la técnica

En poco menos de medio siglo después de su descubrimiento, el recubrimiento galvánico ha alcanzado una gran importancia y se utiliza especialmente en la industria moderna para la protección anticorrosión, objetivos decorativos, fabricación de utensilios y artículos habituales, y en la tecnología electrónica. El proceso consiste en general en la reducción de iones metálicos a partir de electrólitos acuosos o sales fundidas. Lo expuesto anteriormente ocurre en el proceso de electrodeposición, en el que los electrones se proporcionan por un suministro externo de energía, o mediante la deposición sin electrodos en el que la fuente de electrones es un agente reductor presente en la disolución (sin suministro externo de energía). En la parte final del proceso se confiere una fina película brillante a los artículos recubiertos, incluso si son de naturaleza polimérica, con una bonita característica de reflejo típica de los metales recientemente cortados.

15

Con el fin de obtener una buena cohesión del cromo en el soporte que se debe revestir, como capas principales se utilizan metales como el níquel y el cobre, que tienen mejores características de soporte, en las que se deposita posteriormente el cromo.

20

De manera general, los procedimientos de recubrimiento galvánico y los procesos relacionados suponen grandes posibilidades de contaminación de aguas por metales pesados, especialmente el cromo. No obstante, la contaminación medioambiental elevada está relacionada con el desecho de los artículos recubiertos después de su uso. Existe otro problema que consiste en el reciclado de los artículos con defectos de fabricación.

25

Según este impacto negativo y las restricciones y directivas legales existentes y previstas sobre la protección del medio ambiente, deben promoverse procedimientos eficientes de decapado con el fin de evitar la contaminación del agua y del suelo. En la técnica de la electrodeposición se han sugerido ampliamente los procedimientos de decapado electroquímicos y/o químicos y la recuperación correspondiente de los metales de recubrimiento (véase por ejemplo, Brindis, Jr., *et al.*, patente US nº 4.302.246; Cunningham, patente US nº 4.356.069; Colgan *et al.*, patente US nº 6.428.625; Brooks, patente US nº 6.454.670). En la patente US nº 4.356.069, Cunningham describe una disolución acuosa de ácido crómico, peróxido y ácido sulfúrico que se utiliza en el decapado inverso actual de los sustratos metálicos recubiertos con Cr y/o Ni, para preparar el metal para su recubrimiento. En la patente US nº 3.738.867 se describe el decapado del depósito de cobre o de plata de sustratos no metálicos sin recubrimiento de cromo, tales como vidrios, en el intervalo amplio de pH [0,5-12], que utiliza agentes de oxidación tales como peróxido de hidrógeno, perborato sódico, persulfato sódico, persulfato potásico/persulfato amónico y mezclas de los mismos compuestos. En la patente US nº 4.439.289, Viglione describe la retirada de los recubrimientos magnéticos de los discos de memoria de los ordenadores en una disolución de ácido sulfúrico y glicerina aplicando una potencia eléctrica a los electrodos en el baño, estando uno de los mismos en el disco propiamente dicho. Dicho proceso va seguido por la retirada del metal restante de los recubrimientos y por lavados químicos. Recientemente, Kazuhisa, JP-A-11.109138, ha descrito la retirada de un recubrimiento de fibra óptica utilizando peróxido de hidrógeno junto con ácido sulfúrico, con el fin de retirar el recubrimiento de la fibra y una disolución acuosa de hidrogenocarbonato sódico para limpiar la fibra óptica. No obstante, se da poca información sobre el decapado de materiales de los artículos poliméricos recubiertos (Huang, patente US nº 5.019.161; Michaels *et al.*, patente US nº 6.436.197; Hodge *et al.*, patente US nº 2003131688 relativa al decapado de tipo mecánico) que son, en los últimos decenios, muy abundantes en todas las esferas de actividades humanas.

30

35

40

45

Conviene señalar que debe prestarse una gran atención a la recuperación de los artículos plásticos con sus características físico-químicas inalteradas. Con el fin de que los sustratos poliméricos sean reutilizables para los procesos de recubrimiento, según la normativa anticontaminación, debe prestarse atención a evitar la descomposición de los polímeros durante el proceso de decapado. Asimismo, es de gran importancia la recuperación y el decapado completos de los metales de recubrimiento, en su forma metálica o de sal, para su reutilización en los procesos de recubrimiento.

50

55

60

El procedimiento propuesto en la presente invención tiene la ventaja principal de combinar todas las características citadas anteriormente, es decir, la conservación segura y perfecta de la estructura de base plástica después del decapado, y la recuperación y reutilización completa del níquel, cobre y especialmente cromo, que no es atacado, ni disuelto y en consecuencia está listo para ser reutilizado. El proceso resulta ser una tecnología sin desechos, con una fácil aplicabilidad industrial y un coste muy bajo.

Resumen de la invención

La invención tiene como objetivo principal proponer un procedimiento para el decapado químico de artículos poliméricos o metálicos recubiertos, basándose el proceso de decapado en la acción del ácido-peróxido de hidrógeno en los metales depositados. Se ha comprobado que este proceso de ácido-peróxido es muy eficiente para la completa recuperación del níquel, cobre y el cromo de los polímeros recubiertos, en particular del grupo de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS o sus mezclas con cloruro de polivinilo, policarbonatos, polietileno, etc.), o de metales pasivables. Un hecho muy importante es que, al término del proceso, la superficie del polímero o del metal está completamente

65

ES 2 315 632 T3

limpia y sin ningún daño provocado por el tratamiento. Dicho hecho hace que los sustratos tratados estén listos para una redeposición o un uso adicional.

5 La disolución de decapado preferida utilizada en el procedimiento de la presente invención es acuosa y se ha realizado a partir de ácido sulfúrico concentrado (calidad técnica, 96%) y peróxido de hidrógeno (calidad técnica, 35%). De manera alternativa, pueden utilizarse, en lugar del ácido sulfúrico, también ácido clorhídrico (calidad técnica, 35%) u otros ácidos. El uso del peróxido de hidrógeno tiene la ventaja principal, en relación con otros oxidantes, de no solubilizar el cromo que, en caso contrario, debería retirarse posteriormente de la disolución. Podrían utilizarse otros peróxidos, pero los ensayos efectuados, por ejemplo, con peroxodisulfato potásico no han dado resultados satisfactorios. La composición, en porcentaje en volumen, de la disolución de decapado acuosa preferida, es del 10% de ácido sulfúrico y el 10% de peróxido de hidrógeno.

15 En cualquier caso, los componentes de la disolución se mezclan en primer lugar y los artículos que deben decaparse se añaden posteriormente. El proceso se efectúa a temperatura ambiente y se caracteriza por una ligera producción de gases y un rápido aumento de la temperatura hasta los 80-90°C. La oxidación del Cu y Ni tiene lugar bajo la capa de Cr y mediante la difusión del compuesto de decapado a través de los poros y los defectos presentes en el recubrimiento fino de cromo de los sustratos plásticos y metálicos recubiertos. El proceso de oxidación continúa hasta la completa disolución de las sub-capas de cobre y níquel. La capa de cromo se libera en finas láminas metálicas en la superficie de la disolución, debido a la formación de una película protectora de óxido de cromo producida por la acción del peróxido de hidrógeno. Las láminas de cromo se recuperan fácilmente mediante filtración.

25 El agitado de la disolución mejora notablemente el proceso de decapado. Con el fin de aumentar aún más la velocidad de decapado, el procedimiento puede incluir un tratamiento previo de las piezas recubiertas mediante la inmersión en nitrógeno líquido, lo que favorece un decapado físico parcial de las capas recubiertas. No obstante, la inmersión en el nitrógeno líquido rompe la estructura polimérica debido a la rápida disminución de la temperatura.

La recuperación del cobre y del níquel presentes en la disolución se efectúa mediante procesos electroquímicos o químicos.

30 El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso en el que: (i) un compuesto acuoso de peróxido ácido actúa como una disolución "segura" de decapado de metales recubiertos (especialmente níquel, cobre y cromo) de una estructura polimérica o metálica pasivable; (ii) una tecnología de dicho proceso; (iii) una tecnología para la recuperación de los sustratos y los metales decapados para un uso posterior.

35 Dichos tres aspectos conjuntamente constituirían parte de las ventajas principales de la invención, junto con otras que se describirán a continuación.

40 Descripción detallada de la invención

El procedimiento propuesto de decapado del metal de estructuras metálicas y poliméricas tiene la ventaja de ser una tecnología química muy simple, que evita el uso de procesos químicos y de oxidación electroquímica en los que se forma generalmente cromo hexavalente y que tiene un impacto medioambiental perjudicial. Al mismo tiempo, el procedimiento de la presente invención deja la estructura de los artículos sin alterar y lista para objetivos adicionales y usos inmediatos, puesto que la superficie liberada no necesita el tratamiento previo requerido generalmente para una primera deposición de capa, tal como el desengrase, pulido y preparación de ácido.

50 Aunque se han considerado en la presente invención dos compuestos de decapado (ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico-peróxido de hidrógeno), no existen limitaciones en el uso de otros ácidos o peróxidos. No obstante, se ha comprobado que el compuesto de ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno es más fiable debido a su relativa seguridad y facilidad de uso. En particular, se preferirá al compuesto de ácido clorhídrico-peróxido de hidrógeno puesto que: (i) los iones de cloruro interfieren en la etapa electrolítica de la recuperación del cobre (véase a continuación) debido a la formación de cloro en el ánodo; (ii) el cloruro de níquel es mucho más soluble que el sulfato, haciendo de este modo más difícil la recuperación del níquel; (iii) el ácido clorhídrico es volátil y corrosivo. La simplicidad y el bajo coste (véase a continuación) del proceso que se describe en la presente invención constituyen, evidentemente una gran ventaja para su aplicación a escala industrial.

60 Las disoluciones acuosas están constituidas por 1 volumen de ácido (ya sea sulfúrico, calidad técnica, 96% o clorhídrico, calidad técnica, 37%), 1 volumen de peróxido de hidrógeno (calidad técnica, 35%) y 8 volúmenes de agua, es decir, constituido por un 10% en volumen del ácido concentrado y un 10% en volumen al 35% de peróxido de hidrógeno y 80% por volumen de agua.

65 La secuencia de experimentos y análisis revela que los materiales recubiertos estudiados contienen aproximadamente 70-85% (en peso) de material plástico, estando la parte restante constituida de cobre, níquel y cromo en las proporciones de 63:29:8 (en peso), lo que es típico en el proceso de cromado en la industria del automóvil.

ES 2 315 632 T3

La reacción principal corresponde a la oxidación del cobre y el níquel (Me) mediante el peróxido de hidrógeno, según la ecuación:



5

Puesto que la reacción implica el consumo de H^+ y la velocidad del proceso de decapado aumenta con la concentración de ácido, es importante mantener esta última en exceso durante el proceso de decapado. A título de ejemplo, a un pH superior a 2, el proceso se detiene parcialmente. Sólo es necesario un ligero exceso de peróxido de hidrógeno en relación con el cobre y el níquel para completar el proceso de decapado. Con el fin de mantener el estado de pasivación del cromo, es preferible preparar en primer lugar la disolución de ácido sulfúrico, añadir a continuación en la misma la disolución de peróxido de hidrógeno, y finalmente proceder con la inmersión de los materiales recubiertos.

10

El proceso de decapado es elevadamente exotérmico, y la temperatura de la disolución aumenta rápidamente hasta 80-90°C. El calor producido puede utilizarse en otras etapas del plan tecnológico.

15

La ligera producción de gas, que se observa durante el proceso de decapado, se debe a la generación de oxígeno derivada de la reacción de desproporción catalizada del peróxido de hidrógeno.

20

En unas pocas horas, los metales están completamente decapados de la superficie de la estructura polimérica, que permanece totalmente limpia y sin daños, lista para un uso posterior. Como se ha descrito anteriormente, el cromo no se disuelve y se recupera en finas láminas después de su filtración.

25

La recuperación de los demás metales (Cu y Ni) se realiza del modo siguiente. El cobre se recupera de la disolución resultante mediante electrolisis, puesto que el níquel no se deposita en dichas condiciones (Patrizio Gallone, "Tratado de Ingeniería Electroquímica", Tamburini Editor, Milán, 1970, Capítulo XIV). El níquel puede recuperarse como sulfato una vez que se alcanza la saturación a través de la recirculación de la disolución electrolizada al reactor de decapado. De manera alternativa, dichos metales pueden recuperarse como hidróxidos mediante la neutralización de la disolución. El presente aspecto de la invención hace que todos los componentes de la disolución de decapado derivados sean recuperables y reutilizables en la tecnología de recubrimiento galvánico.

30

Otro aspecto relevante de la invención es el efecto medioambiental particularmente positivo del proceso propuesto, debido a la ausencia de desechos. En particular, se evita la formación de cromo hexavalente tóxico y otros iones de cromo. En consecuencia, la invención proporciona a la industria del recubrimiento galvánico una nueva tecnología química complementaria que permite la recuperación del cromo y otros metales de recubrimiento, tales como cobre y níquel, de artículos recubiertos, impidiendo su peligrosa acumulación en el medio ambiente.

35

El proceso propuesto es una tecnología de bajo coste, puesto que el peróxido de hidrógeno es el reactivo principalmente consumido y el ácido se regenera parcialmente durante la etapa de electrolisis.

40

El uso complementario de las tecnologías y procedimientos existentes de la producción *in situ* del peróxido de hidrógeno concentrado permite disminuir significativamente el coste del proceso.

45

Conviene señalar que el proceso presentado en la presente invención puede utilizarse también para el decapado análogo del recubrimiento de objetos de sustratos metálicos pasivables según las condiciones operativas realizadas.

La flexibilidad del procedimiento propuesto y del compuesto arriba indicado como forma de realización preferida es efectivo y se ilustra en las reivindicaciones.

50 Breve descripción del proceso tecnológico

El escalado de la invención requiere una tecnología sencilla de tres etapas, como se ilustra en el plan principal. En la primera etapa, se decapan los metales de los sustratos recubiertos, se recupera el calor, y los sustratos libres se sacan del reactor para un proceso posterior de recubrimiento o reutilización. En la segunda etapa, se efectúa la filtración de la disolución resultante para recuperar las finas láminas metálicas de cromo. El filtrado es una disolución concentrada de iones de níquel y de cobre. En la última etapa, el cobre metálico se recupera mediante electrolisis en un cátodo de Cu, mientras que el ácido sulfúrico se regenera mediante la oxidación anódica del agua. El proceso electrolítico produce una disolución concentrada de níquel, que se hace recircular al reactor de decapado hasta su saturación. De esta disolución saturada el níquel se recupera en forma de sulfato.

60

El coste del tratamiento de decapado propuesto en la presente invención es muy bajo y cuando se refiere al ácido y al peróxido de hidrógeno, los precios industriales son cercanos a 0,10 Euros/kilogramo de plástico revestido.

65

Como resultado de la investigación detallada de las posibilidades y variantes del procedimiento propuesto, se reivindica lo siguiente.

REIVINDICACIONES

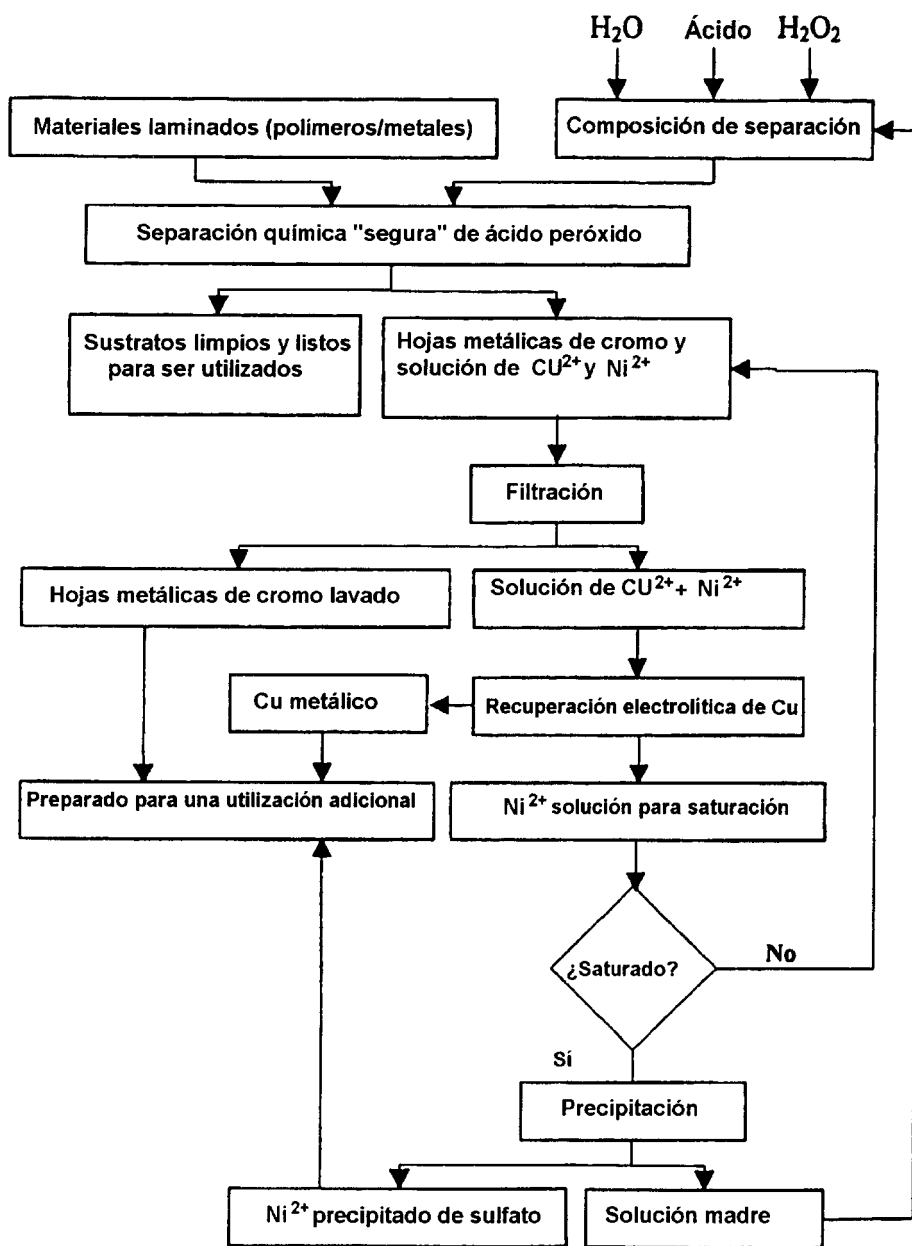
5 1. Procedimiento químico, libre de impacto medioambiental, para el decapado del cromo, cobre y níquel de su-
tratos poliméricos recubiertos de cromo o sustratos metálicos recubiertos de cromo pasivables según las condiciones
químicas de decapado, comprendiendo dichos sustratos metálicos pasivables aluminio, titanio, circonio y sus aleacio-
nes, y comprendiendo el procedimiento:

- 10 a) sumergir los sustratos poliméricos o metálicos recubiertos en un baño que contiene una disolución ácida
acuosa de peróxido de hidrógeno y mantener la concentración de ácido en exceso durante el decapado,
puesto que la etapa b) de reacción de decapado prácticamente se detiene a un pH superior a 2;
- 15 b) disolver las sub-capas de cobre y níquel mediante la reacción con la disolución oxidante acídica que se
difunde a través de los poros y los defectos del recubrimiento de cromo;
- 20 c) recuperar el cromo decapado como láminas metálicas finas de cromo mediante filtración, puesto que este
metal no se disuelve debido a la pasivación en presencia del peróxido de hidrógeno;
- d) recuperar completamente los sustratos poliméricos o metálicos en condiciones que permitan su uso para el
recubrimiento o para otros procesos;
- 25 e) recuperar el cobre disuelto como cobre metálico mediante la deposición electroquímica de iones de cobre
a partir del filtrado obtenido de la etapa c);
- f) recuperar el níquel disuelto como sal de níquel del ácido de decapado, mediante la saturación efectuada
mediante la recirculación de la disolución electrolizada en el reactor de decapado, seguido por la precipita-
ción;
- 30 g) o alternativamente a la etapa e) y f), recuperar simultáneamente el cobre y el níquel como peróxidos me-
diante la neutralización de la disolución filtrada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido es ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la disolución de decapado de ácido consiste en 10% en
volumen de ácido sulfúrico concentrado, calidad técnica 96% o 10% en volumen de ácido clorhídrico concentrado,
calidad técnica 37%, 10% en volumen de peróxido de hidrógeno concentrado, calidad técnica 35 y 80% en volumen
de agua, y en el que dicha disolución oxidante de ácido se utiliza asimismo para supervisar y ajustar la concentración
de ácido de la disolución de decapado durante el proceso de decapado.

40 4. Uso del procedimiento de la reivindicación 1 para evitar la contaminación del medio ambiente por los metales de
recubrimiento de cromo de los elementos recubiertos y artículos, en particular derivados de los artículos desechados de
las industrias del recubrimiento, de automóviles y de otras industrias, evitando la disolución del cromo y recuperando
el cromo y el níquel de los sub-recubrimientos de la placa de cromo.



Esquema principal de Tecnología de Separación Química Respetuosa con el Medio Ambiente