

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 940 762**

51 Int. Cl.:

C25F 3/16 (2006.01)

C25F 3/26 (2006.01)

C09G 1/02 (2006.01)

B23H 5/08 (2006.01)

B23H 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2019** **PCT/ES2019/070027**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2019** **WO19145588**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2019** **E 19744444 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2022** **EP 3640373**

54 Título: **Uso de H₂SO₄ como electrolito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres**

30 Prioridad:

26.01.2018 ES 201830074

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2023

73 Titular/es:

DRYLYTE, S.L (100.0%)
C/ Salvador Alarma nº 16
08035 Barcelona, ES

72 Inventor/es:

SARSANEDAS MILLET, PAU

74 Agente/Representante:

ESPIELL GÓMEZ, Ignacio

ES 2 940 762 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

Uso de H_2SO_4 como electrolito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere al uso de H_2SO_4 como electrolito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, aportando ventajas y características que se describirán en detalle más adelante.

El objeto de la presente invención es específicamente el uso de una solución a base de H_2SO_4 como electrolito líquido en procesos de alisado y pulido de piezas metálicas, por ejemplo piezas de joyería, basado en el transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, en donde dichos cuerpos son conductores de la electricidad y estar incorporados conjuntamente a un entorno, disponiéndose las piezas metálicas de tal manera que están conectadas al polo positivo de una fuente de alimentación eléctrica, tal como un generador de corriente continua y, preferiblemente, presentando movimiento respecto al conjunto de cuerpos sólidos (partículas) y estando dispuestos de manera que estén en contacto eléctrico con el polo negativo de la fuente de alimentación, y en donde los cuerpos sólidos mencionados son partículas poliméricas macroporosas capaces de retener interiormente una cantidad específica de dicho electrolito líquido, de tal manera que presentan la conductividad eléctrica apreciable que los convierte en conductores de la electricidad, consistiendo el electrolito en cuestión en una solución de H_2SO_4 utilizada en diferentes proporciones en basadas en el tipo de metal o aleación que se va a alisar o a pulir.

En concreto, el objeto de esta invención es proteger el uso de un electrolito determinado para pulir acero, acero inoxidable, y aleaciones de Cr-Co, titanio y aluminio.

CAMPO DE APLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

El campo de aplicación de la presente invención se enmarca dentro del sector industrial dedicado al alisado y pulido de piezas de metal, tales como, por ejemplo piezas de oro de joyería y sus aleaciones, abarcando especialmente los procesos de electropulido mediante partículas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Son conocidos diferentes sistemas de alisado y pulido de metales en medios con cuerpos sólidos (partículas) libres. Así, desde hace tiempo, se viene utilizando una gran diversidad de dispositivos en los cuales se produce abrasión mecánica mediante el uso de partículas no sujetas a ningún soporte, de diversas geometrías y tamaños y de mayor dureza que el material que se va a tratar.

Dichos dispositivos producen la fricción de las partículas sobre las piezas que se van a tratar gracias a que producen un movimiento relativo entre las mismas.

Estos dispositivos consisten, por ejemplo, en recipientes rotativos (tambores), recipientes vibrantes o chorreadoras de arena.

Sin embargo, todos los sistemas basados en la abrasión mecánica directa, tales como los sistemas mencionados anteriormente, adolecen del grave defecto de afectar a las piezas de una manera poco uniforme, lo que significa que haya una cierta proporcionalidad entre la presión ejercida por el medio abrasivo (las partículas) sobre las piezas y la cantidad de material erosionado, sufriendo las partes protuberantes de las piezas un desgaste y alisado que en muchos casos es excesivo.

Además, la energía mecánica global que utiliza en dichos sistemas, en muchos casos, provoca daños en las piezas por golpes y deformaciones por fuerzas excesivas.

Por otro lado, los sistemas basados en la abrasión mecánica producen, sobre piezas metálicas, superficies con deformación plástica y, al hacerlo, ocluyen, inevitablemente, cantidades no despreciables de materiales extraños, determinando, en muchos casos, la no idoneidad del tratamiento con contaminación de las capas superficiales del material. Se conocen asimismo sistemas de pulido que se llevan a cabo mediante tratamientos galvánicos, en los que las piezas metálicas que se van a tratar se sumergen en un electrolito líquido y sin partículas sólidas tales como ánodos, conocidos como electropulidos.

Dichos procesos tienen la ventaja de que producen superficies exentas de contaminación superficial, a diferencia de los procesos abrasivos exclusivamente mecánicos anteriormente expuestos.

Ahora bien, el efecto nivelador sobre asperezas del orden de más de unos pocos micrómetros que se consigue es, en muchos casos, insuficiente y, por ello, dichos tratamientos son utilizados mayormente como acabado de procesos previos de abrasión mecánica.

Existen, además, procesos galvánicos en los cuales son sumergidos las piezas metálicas que se van a tratar en un líquido electrolítico que contiene cuerpos sólidos (partículas) que se mueven libremente en su interior.

Los electrolitos desarrollados para dichos procesos producen capas anódicas más gruesas que en el caso de los procesos galvánicos sin partículas, de tal modo que cuando las partículas contenidas en su interior interaccionan mecánicamente con la capa anódica, se produce un alisado eficaz de las rugosidades de hasta un milímetro.

Sin embargo, en ambos casos, los procesos galvánicos utilizados hasta el momento producen defectos, tales como picaduras o superficies escalonadas, las cuales están relacionadas con la estructura y composición cristalina del metal que se va a tratar, quedando su uso, en muchos casos, restringido a piezas las cuales, por su composición (aleación) y tratamiento de moldeo y conformación, hayan demostrado de manera empírica que se pueden tratar sin presentar dichos defectos inaceptables.

La patente WO2010084213A1 divulga un medio electrolítico para el tratamiento superficial de piezas de oro o aleaciones de oro, caracterizado por que comprende ácido tiociánico (HSCN) o una sal del mismo. El ácido tiociánico es un agente complejante blando débilmente ácido que funciona bien para los cationes de baja valencia de metales pesados. Sin embargo, no funciona correctamente para metales de transición de la tercera y cuarta serie (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, etc.) ni con estados de oxidación superiores a +1 o +2.

La patente GB1513532 divulga un método de granulación electrolítica de aluminio o de una aleación de aluminio con corriente alterna en un electrolito ácido que comprende tratar el electrolito de manera continua o en intervalos con resina catiónica de intercambio iónico. Este método funciona bien con el aluminio, porque es un semimetal que forma un óxido no iónico (alúmina), un comportamiento químico totalmente diferente al de los metales de transición, que no pueden tratarse con este método.

La patente US20100096584A1 describe una composición de pulido utilizada para la planarización químico-mecánica de un sustrato que contiene una capa de metal noble, comprendiendo la composición de pulido partículas abrasivas cargadas positivamente; una sal inorgánica; un agente oxidante; un ácido inorgánico; y agua. Este método se basa en un electrolito líquido el cual limita la planaridad final que puede obtenerse. Además, debido a la química del electrolito, solo es adecuado para metales nobles.

La patente WO2006119058A1 divulga una invención que proporciona procesos de electropulido mediado por membrana (MMEP, *Membrane-Mediated ElectroPolishing*) para pulir y/o planarizar piezas metálicas utilizando membranas con patrones topográficos. Los procesos pueden utilizarse tanto para metales puros como para aleaciones, y proporcionan ventajas frente a los procesos de electropulido convencionales y los procesos de MMEP conocidos que utilizan membranas lisas. Esta invención también proporciona una semicelda catódica y un aparato útil en los procesos de electropulido mediado por membrana. La invención también proporciona procesos de electrograbado y electromecanizado de patrones topográficos, orificios y/o ranuras en la superficie de una pieza de trabajo metálica. Este método está limitado por el uso de membranas, lo que limita su aplicabilidad a superficies planas. Además, dado que solo hay un electrolito líquido, la reducción de la rugosidad final es limitada.

La patente US20140018244A1 describe un sistema de acabado electroquímico para cavidades de radiofrecuencia superconductoras (SCRf, *Super Conducting Radio Frequency*) que incluye una solución electrolítica de baja viscosidad que no contiene ácido fluorhídrico, un electrodo en contacto con la solución electrolítica, estando la cavidad de SCRf separada del electrodo y en contacto con la solución electrolítica y una fuente de alimentación que incluye un primer cable eléctrico acoplado eléctricamente al electrodo y un segundo cable eléctrico acoplado eléctricamente a la cavidad, estando la fuente de alimentación configurada para hacer pasar una corriente eléctrica entre el electrodo y la pieza de trabajo, en la que la corriente eléctrica incluye impulsos anódicos e impulsos catódicos, y en la que los impulsos catódicos se interponen entre al menos algunos de los impulsos anódicos. La cavidad de SCRf puede estar orientada verticalmente durante el proceso de acabado. La reducción de la rugosidad de este método está limitada por el hecho de que solo utiliza un electrolito líquido.

Para solventar estos inconvenientes, el solicitante es titular de una solicitud de patente que, con el n.º ES2604830A1, divulga un proceso para alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres así como cuerpos sólidos conductores de la electricidad para llevar a cabo dicho proceso, que comprende poner en contacto las piezas con el polo positivo de un generador de corriente, mediante un elemento de sujeción asociado a un dispositivo, y someterlas a fricción con partículas de cuerpos sólidos libres conductoras de la electricidad e incorporadas a un recipiente

con un entorno ocupando el espacio intersticial y que entran en contacto eléctrico con el polo negativo (cátodo) del generador de corriente, directamente a través del recipiente o de un anillo que actúa de cátodo, y en el que los cuerpos sólidos son partículas con porosidad y afinidad para retener el electrolito líquido, por debajo de la cantidad de saturación, de manera que presentan una conductividad eléctrica.

5

Pues bien, el objeto de la presente invención es proporcionar al mercado el uso, como electrolito idóneo para dicho tipo de proceso, del H_2SO_4 , y adicionalmente la proporción idónea del mismo en la solución en función del tipo de metal o aleación de las piezas que se vayan a pulir para obtener resultados óptimos.

10

Como es sabido, el H_2SO_4 es un ácido ampliamente utilizado para procesos de decapado, grabado y electropulido sobre una gran variedad de metales. Forma sales solubles con casi todos los metales, al ser un ácido poliprótico, y fundamenta la existencia de capas anódicas que posibilitan el electropulido.

15

Así mismo, como ocurría hasta la fecha, al utilizarse ácidos con tensiones de vapor elevadas, tales como: HNO_3 , HF , HCl , etc., se produce, de un modo inevitable, el transporte del electrolito debido a la evaporación y subsiguiente condensación en el núcleo de las esferas poliméricas y sobre la superficie de las piezas que se van a pulir. Esto conduce a ataques electroquímicos no limitados a la estricta relación geométrica entre las esferas y la superficie que se va a pulir y, como resultado, unos resultados defectuosos.

20

Por el contrario, el uso de H_2SO_4 con una tensión de vapor muy reducida conduce a un menor riesgo de que se produzcan dichos ataques. Por lo tanto, los resultados, por ejemplo, sobre Ti , son muy adecuados, dando lugar a superficies con brillo especular y muy baja rugosidad final.

25

Por otra parte, y como referencia al estado actual de la técnica, se puede afirmar que el solicitante desconoce el uso del H_2SO_4 como electrolito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres u otros procesos de electropulido.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

30

La presente invención se refiere al uso de la reivindicación 1. Las realizaciones específicas se definen en las reivindicaciones 2 a 13.

35

Concretamente, como se ha señalado anteriormente, la invención propone un uso de H_2SO_4 como un electrolito en procesos para el alisado y el pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, más específicamente, para el alisado y pulido de partes metálicas, por ejemplo, piezas de joyería, pero sin que ello suponga una limitación, basándose en el transporte iónico que se lleva a cabo con cuerpos sólidos libres (partículas) que son conductores de la electricidad en un entorno, consistiendo dichos cuerpos en partículas esféricas con porosidad y afinidad suficientes para retener una cantidad específica de dicho electrolito líquido de manera que presentan conductividad eléctrica apreciable.

40

Preferiblemente, los cuerpos sólidos libres mencionados anteriormente utilizados para dicho proceso son esferas poliméricas macroporosas intercambiadoras de iones de poliestireno sulfonado, y más concretamente, esferas constituidas por una matriz sólida de copolímero de estireno y divinilbenceno con grupos funcionales sulfónicos SO_3^- , con una densidad de $1,24 \text{ kg/m}^3$, con una capacidad de intercambio iónico igual o superior a $1,7 \text{ eq/l}$, con un diámetro comprendido entre $0,6$ y $0,8 \text{ mm}$ y con una capacidad de retención de agua del $52-58 \%$, que consisten en, por ejemplo, una resina tal como la comercializada con el nombre AMBERLITE 252RFH®.

45

La razón del uso de este tipo de esferas es que, considerando que ellas están constituidas por un polímero orgánico y, a la vez, contienen una elevada proporción de poros interconectados entre sí y uniformemente distribuidos en el núcleo de las esferas, forman un material que ofrece un compromiso adecuado entre rigidez y capacidad de retención de electrolito líquido y, al mismo tiempo, capacidad de liberación transitoria de electrolito líquido bajo presión, así como la consecuente deformación de las esferas.

50

Además, también presentan una elevada resistencia química, soportando elevadas concentraciones de ácidos fuertes tales como el ácido sulfúrico H_2SO_4 .

55

También tienen unos diámetros adecuados para pulir y nivelar ventajosamente las rugosidades presentes en la mayoría de las piezas para prótesis dentales metálicas.

60

En cualquier caso, y como se ha mencionado, el electrolito líquido que se utilizará es una solución acuosa de H_2SO_4 , con una concentración variable en función del tipo de metal o aleación de la pieza que se va a pulir. En concreto, se ha estudiado el uso de este electrolito en aceros, aceros inoxidables, aleaciones de $Cr-Co$, así como aleaciones de níquel,

titanio y aluminio.

Acero, acero inoxidable o aleaciones de Cr-Co

5 Específicamente, como electrolito absorbido y para su aplicación sobre piezas que se van a pulir de acero, de acero inoxidable o de aleaciones de Cr-Co, se contempla el uso de una solución acuosa de H_2SO_4 con una concentración de entre el 8 y el 25 % (preferiblemente del 15 %), y, preferiblemente, en una proporción del 40 al 50 % de electrolito sobre el polímero seco.

10 **Aleaciones de Ni**

Como electrolito absorbido para el procesamiento de piezas de aleaciones de Ni de tipo "Inconel", se contempla la utilización de una solución acuosa de H_2SO_4 con una concentración de entre el 15 y el 30 % (preferiblemente del 20 %).

15 **Ti**

Como electrolito absorbido para el procesamiento de piezas de Ti y sus aleaciones, se prevé la utilización de una solución de H_2SO_4 en un alcohol con un peso molecular inferior a 100, pudiendo ser dichos alcoholes simples o polioles, tales como: metanol, etanol, propanol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol, usados separada o simultáneamente.

20 El electrolito utilizado para el Ti tiene un contenido de agua muy bajo, inferior al 5 %, contrarrestando así la fuerte tendencia de dicho metal a pasivarse por oxidación según: $Ti + 2 H_2O = TiO_2 + 4H + 4 e^-$.

25 Al utilizarse alcoholes con viscosidad baja, tales como el metanol y el etanol (metanol: 0,5 mPa·s [0,5 cps], agua: 1 mPa·s [1 cps]), por un lado, se consigue una buena capacidad de absorción en las partículas poliméricas de copolímero de estireno y divinilbenceno, y por otro lado, una alta movilidad del electrolito a través de la red de poros de las partículas, dando lugar así a un proceso de alisado y pulido con una velocidad parecida al de los procesos para aceros y aleaciones de Cr-Co (entre 2 y 10 micrómetros de espesor/min.)

30 Preferiblemente, y debido a las razones expuestas anteriormente, se utiliza un electrolito compuesto por metanol y ácido sulfúrico, y con una concentración del ácido sulfúrico con respecto al metanol de entre el 10 y el 30 %, preferiblemente del 20 %.

35 Preferiblemente, el contenido de agua debe estar limitado a un máximo del 5 %.

Ejemplo : H_2O : 80 %; H_2SO_4 : 18 %; H_2O : 2 %.

El proceso se desarrolla preferentemente en una atmósfera de gas exenta de O_2 y anhídrica (por ejemplo: N_2 , CO_2 , Ar, etc.)

40 Preferiblemente, con una tensión aplicada de entre 30 y 80 V, y con inversiones cíclicas de polaridad con predominio temporal del semiperiodo en el que las piezas que se van a pulir son ánodos, por ejemplo, 2 segundos + 0,5 segundos.

Como aditivos acelerantes del proceso, preferiblemente se prevé la adición de haluros, preferiblemente cloruros y/o fluoruros en proporciones de entre el 0,05 y el 0,4 %.

45 Ejemplo : H_2O : 80 % H_2SO_4 : 17,8 % H_2O : 2 %; NaCl: 0,2 %.

50 El tamaño pequeño de los átomos de Cl, más el hecho de que los cloruros de Ti son fácilmente solubles, justifica la posibilidad de contrarrestar eficazmente la pasividad debida a la formación de capas de óxido y consecuentemente conseguir un transporte iónico eficaz.

Para el alisado y pulido del aluminio, se utilizan preferiblemente electrolitos parecidos a los adecuados para el Ti, pero con un contenido de agua y cloruro mayor.

55 Metanol: 30 %; agua: 40 %; H_2SO_4 : 17 %; NaCl: 13 %.

Preferiblemente, el contenido de electrolito líquido respecto a los cuerpos absorbentes poliméricos es de entre el 40 y el 50 %.

60 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la manera de ponerla en práctica, no se considera necesario hacer más extensa su explicación para que cualquier experto en la materia comprenda su alcance y las ventajas que de ella se derivan, especificando que, en su esencia, puede llevarse a cabo en otras realizaciones que

difieran en detalle de la proporcionada a título de ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Uso de H_2SO_4 como un electrolito para procesos de alisado y pulido de piezas de metales o de aleaciones por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres que son conductores de la electricidad en un entorno gaseoso, consistiendo dichos sólidos en partículas con porosidad y afinidad suficientes para retener una cantidad específica de electrolito de manera que tienen una conductividad eléctrica apreciable, **caracterizado porque** dicho uso es una solución de H_2SO_4 con una concentración variable basada en el tipo de metal o aleación de la pieza que se va a pulir.
2. El uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, para su aplicación sobre piezas de acero, de acero inoxidable o de aleaciones de Cr-Co, la solución de H_2SO_4 es una solución acuosa con una concentración de H_2SO_4 entre el 8 y el 25 %.
3. El uso según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la concentración de H_2SO_4 en la solución de H_2SO_4 es del 15 %.
4. El uso según las reivindicaciones 2 ó 3, **caracterizado porque** la proporción de electrolito en los cuerpos sólidos libres es de entre el 40 y el 50 % del peso.
5. El uso según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**, para su aplicación sobre piezas de aleaciones de Ni, la solución de H_2SO_4 es una solución acuosa con una concentración de H_2SO_4 de entre el 15 y el 30 %.
6. El uso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la solución de H_2SO_4 es una solución acuosa con una concentración del 20 %.
7. El uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, para su aplicación sobre piezas de aleaciones de Ti, la solución de H_2SO_4 es una solución en un alcohol con un peso molecular inferior a 100.
8. El uso según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la concentración de agua es inferior al 5 %.
9. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizado porque** el electrolito está compuesto de metanol y ácido sulfúrico con una concentración de ácido sulfúrico de entre el 10 y el 30 % con respecto al metanol.
10. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** el proceso se lleva a cabo en una atmósfera de gas exenta de O_2 y anhídrido con una tensión aplicada de entre 30 y 80 V, y con inversiones cíclicas de polaridad con predominio temporal del semiperiodo en el que las piezas que se van a pulir son ánodos.
11. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** el proceso se acelera mediante la adición de haluros como aditivos.
12. El uso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** los haluros son cloruros y/o fluoruros, y porque la concentración de los haluros en la solución es de entre el 0,05 y el 0,4 %.
13. El uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los cuerpos sólidos libres utilizados en el proceso son esferas poliméricas macroporosas intercambiadoras de iones de copolímeros de estireno y divinilbenceno sulfonados.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 2010084213 A1 [0016]
- GB 1513532 A [0017]
- WO 2006119058 A1 [0019]
- US 20140018244 A1 [0020]
- ES 2604830 A1 [0021]