

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 170**

21 Número de solicitud: 201830074

51 Int. Cl.:

C25F 3/16 (2006.01)

C09G 1/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.01.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.07.2019

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

SARSANEDAS MILLET, Pau

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

54 Título: **USO DE SO₄H₂ COMO ELECTRÓLITO PARA PROCESOS DE ALISADO Y PULIDO DE METALES POR TRANSPORTE IÓNICO MEDIANTE CUERPOS SÓLIDOS LIBRES.**

57 Resumen:

Uso de SO₄H₂ como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, concretamente, piezas metálicas, por ejemplo de joyería, basado en el transporte iónico con cuerpos sólidos libres eléctricamente conductores en un entorno gaseoso, consistiendo dichos cuerpos en partículas esféricas con porosidad y afinidad para retener el electrólito de manera que presentan conductividad eléctrica apreciable, donde dicho uso es una disolución acuosa de SO₄H₂ concentración variable según el metal o aleación de la pieza a pulir y donde, preferentemente, los cuerpos sólidos libres son esferas poliméricas macroporosas intercambiadoras de iones de copolimer de estireno y divinilbenceno sulfonado.

ES 2 721 170 A1

DESCRIPCIÓN

**USO DE SO_4H_2 COMO ELECTRÓLITO PARA PROCESOS DE ALISADO
Y PULIDO DE METALES POR TRANSPORTE IÓNICO MEDIANTE
5 CUERPOS SÓLIDOS LIBRES**

OBJETO DE LA INVENCION

La invención, tal como expresa el enunciado de la presente memoria
10 descriptiva, se refiere al uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de
alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos
libres, aportando ventajas y características que se describen en detalle más
adelante y que suponen una destacable novedad frente a lo actualmente
conocido en su campo de aplicación.

15

El objeto de la presente invención recae, concretamente, en el uso de una
solución a base de SO_4H_2 como líquido electrólito en procesos de alisado
y pulido de piezas metálicas, por ejemplo piezas de joyería, basado en el
transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, donde dichos cuerpos
20 son eléctricamente conductores y se incorporan conjuntamente en un
entorno gaseoso, disponiéndose las piezas metálicas de manera que se
conectan al polo positivo de una fuente de alimentación eléctrica, por
ejemplo un generador de corriente continua y, preferentemente,
presentando movimiento respecto al conjunto de cuerpos sólidos
25 (partículas) y estando dispuestas de manera que contacten eléctricamente
con el polo negativo de la fuente de alimentación, y donde los mencionados
cuerpos sólidos son partículas poliméricas macroporosas capaces de
retener interiormente una cierta cantidad de dicho líquido electrólito, de
manera que presentan la conductividad eléctrica apreciable que los
30 convierte en eléctricamente conductores, consistiendo el electrólito en

cuestión una solución de SO_4H_2 utilizada en distintas proporciones en función de tipo de metal o aleación a alisar o pulir.

5 En concreto el objeto de esta invención es proteger el uso de un electrolítico determinado para pulir aceros, aceros inoxidable, aleaciones de Cr-Co, Titanio y aluminio.

CAMPO DE APLICACIÓN DE LA INVENCION

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

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se conocen diferentes sistemas de alisado y pulido de metales en medios con cuerpos sólidos (partículas) libres.

20 Así, desde hace tiempo, se vienen utilizando una gran diversidad de dispositivos en los que 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 a tratar.

25 Dichos dispositivos producen fricción de las partículas sobre las piezas a tratar gracias a que producen un movimiento relativo entre ambas.

Estos dispositivos consisten, por ejemplo, en contenedores rotativos (bombos), contenedores vibrantes o chorreadoras de partículas.

30

Sin embargo, todos los sistemas basados en la abrasión mecánica directa, como los mencionados, adolecen del grave defecto de afectar a las piezas de una manera poco uniforme, es decir, al existir 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 redondeo que en muchos casos es excesivo.

Además, la energía mecánica global que se pone en juego en dichos sistemas es, en muchos casos, razón de daños en las piezas por golpes y deformaciones por esfuerzos excesivos.

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 mediante tratamientos galvánicos, en los que las piezas metálicas a tratar se sumergen en un líquido electrolito y sin partículas sólidas como ánodos, conocidos como electropulidos.

Dichos procesos tienen la ventaja de que producen superficies libres de la contaminación superficial de los procesos abrasivos exclusivamente mecánicos anteriormente expuestos.

Ahora bien, el efecto nivelador sobre asperezas del orden de más de unas pocas micras que se consigue es, en muchos casos, insuficiente y por ello dichos tratamientos se utilizan mayormente como acabado de procesos

previos de abrasión mecánica.

Existen, además, procesos galvánicos en los que se sumergen las piezas metálicas a tratar en un líquido electrolito que contiene cuerpos sólidos (partículas) que se mueven libremente en su seno.

Los electrólitos desarrollados para dichos procesos producen capas anódicas más gruesas que en el caso de los procesos galvánicos sin partículas, de modo que al interaccionar mecánicamente las partículas contenidas con la capa anódica, se produce un alisado eficaz sobre rugosidades de hasta un milímetro.

Sin embargo, tanto en un caso como en el otro, los procesos galvánicos utilizados hasta el momento producen, en muchos casos, defectos en forma de picaduras o de superficies con escalones relacionados con la estructura y composición cristalina del metal a tratar, quedando su uso, en muchos casos, restringido a piezas que, por su composición (aleación) y tratamiento de moldeo y conformación, hayan demostrado de manera empírica que puedan ser tratadas sin presentar dichos defectos de forma inaceptables.

Para solventar estos inconvenientes, el propio solicitante es titular de una solicitud de patente que, con nºES2604830A1, divulga un proceso para alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, y cuerpos sólidos eléctricamente conductores para llevar a cabo dicho proceso, que comprende la conexión de las piezas al polo positivo de un generador de corriente, mediante un elemento de sujeción asociado a un dispositivo, y su sometimiento a fricción con partículas de cuerpos sólidos libres eléctricamente conductores e incorporadas en un recipiente con entorno gaseoso ocupando el espacio intersticial y que contactan eléctricamente con el polo negativo (cátodo) del generador de corriente, a

través del recipiente directamente o de un anillo que actúa de cátodo y donde los cuerpos sólidos son partículas con porosidad y afinidad para retener líquido electrolito, por debajo de la cantidad de saturación, de manera que presentan una conductividad eléctrica.

5

Pues bien, el objetivo de la presente invención es proporcionar al mercado el uso, como electrólito idóneo para dicho tipo de proceso, del SO_4H_2 , y más aún, la proporción idónea del mismo en la disolución en función del tipo de metal o aleación de las piezas a pulir para obtener resultados

10

Como es sabido, el SO_4H_2 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,

15

Así mismo, como podría ocurrir hasta ahora, utilizando ácidos con tensiones de vapor elevadas como p.ej : NO_3H , FH , ClH , sucede que, de un modo inevitable hay transporte de electrólito por evaporación y condensación posterior en el seno del conjunto de esferas poliméricas y sobre la misma superficie de las piezas a pulir. Esto redundaría en ataques electroquímicos no circunscritos a la estricta relación geométrica entre las esferas y la superficie a pulir y, con ello, unos resultados defectuosos.

20

Por el contrario, utilizando SO_4H_2 , con una presión de vapor muy reducida existe menos riesgo de producir dichos ataques . Por ello los resultados, por ejemplo sobre Ti , son muy convenientes, resultando superficies con brillo especular y muy baja rugosidad final.

25

Por otra parte, y como referencia al estado actual de la técnica, se puede

30

afirmar que, al menos por parte del solicitante se desconoce el uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres u otros procesos de electropulido.

5

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Concretamente, lo que la invención propone, como se ha señalado anteriormente, es un uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, más específicamente, para alisado y pulido de piezas metálicas, por ejemplo piezas de joyería pero sin que ello suponga una limitación, basado en el transporte iónico que se lleva a cabo con cuerpos sólidos libres (partículas) que son eléctricamente conductores en un entorno gaseoso, consistiendo dichos cuerpos en partículas esféricas con porosidad suficiente y afinidad para retener cierta cantidad de dicho líquido electrólito de manera que presentan conductividad eléctrica apreciable.

Preferentemente, los mencionados cuerpos sólidos libres 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 sulfónico SO_3^- , con una densidad de 1,24 Kg/m³, con una capacidad de intercambio iónico igual o superior a : 1,7 eq/L, con un diámetro comprendido entre 0,6 y 0,8 mm y con una capacidad de retención de agua de 52-58%, consistentes, por ejemplo, en una resina como la comercializada con el nombre AMBERLITE 252RFH ®

El motivo del uso de este tipo de esferas es que, al estar constituidas por un polímero orgánico y a la vez contener una elevada proporción de poros

interconectados entre sí y uniformemente distribuidos en el seno de las esferas, resultan en un material que ofrece un compromiso adecuado entre rigidez y capacidad de retención de líquido electrolito y, a la vez, capacidad de liberación transitoria de líquido electrolito bajo presión y consecuente deformación de las esferas.

Además, también presentan una elevada resistencia química, soportando elevadas concentraciones de ácidos fuertes como el sulfúrico SO_4H_2 .

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

En cualquier caso, y como se ha señalado, el líquido electrolito a utilizar es una disolución acuosa de SO_4H_2 , con una concentración variable en función del tipo de metal o aleación de la pieza a pulir. En concreto se ha estudiado el uso de este electrolito en aceros, aceros inoxidables, aleaciones Cr-Co, aleaciones de Níquel, Titanio y Aluminio.

Acero, acero inoxidable o aleaciones de Cr-Co

En concreto, como electrolito absorbido y para su aplicación sobre piezas a pulir de acero, acero inoxidable o de aleaciones de Cr-Co, se contempla el uso de una disolución acuosa de SO_4H_2 con una concentración de entre 8 a 25% (preferiblemente 15%), y, preferentemente, en una proporción del 40 a 50% de electrolito sobre el polímero seco.

Aleaciones Ni

Como electrolito absorbido para el procesado de piezas de aleaciones de

Ni tipo "Inconel", se contempla la utilización de una disolución acuosa de SO_4H_2 con una concentración de entre 15 a 30% (preferiblemente 20%).

Ti

5

Como electrolito absorbido para el procesado de piezas de Ti y sus aleaciones, se prevé la utilización de una disolución de SO_4H_2 en un alcohol con un peso molecular inferior a 100, pudiendo ser dichos alcoholes simples o polioles como por ejemplo : metanol, etanol, propanol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, propanotriol. Usados aisladamente o simultáneamente.

El electrolito utilizado para el Ti tiene un contenido de agua muy bajo, inferior al 5%, con ello se consigue contrarrestar la fuerte tendencia de dicho metal a pasivarse por oxidación según : $\text{Ti} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 + 4\text{H} + 4 \text{e}^-$

Al utilizar alcoholes con viscosidad baja como lo son p. ej. el metanol y el etanol (metanol : 0,5 cps, agua : 1 cps) se consigue, por un lado, una buena capacidad de absorción en las partículas poliméricas de copolímero de estireno y divinilbenceno y así mismo una alta movilidad del electrolito a través de la red de poros de las partículas, resultando, por ello 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 micrones de grosor/ min.)

25

Preferentemente y por lo expuesto se utiliza un electrolito compuesto por metanol y ácido sulfúrico y con una concentración de ácido sulfúrico respecto al metanol de entre : 10 a 30 %, preferentemente del 20%.

30 Preferentemente el contenido de agua debe estar limitado a un máximo del

5%.

Ejemplo : H₂O: 80% SO₄H₂: 18% H₂O: 2%

El proceso se desarrolla preferentemente en una atmósfera de gas libre de
5 O₂ y anhídrido (p.ej: N₂, CO₂, Ar)

Preferentemente, con un voltaje aplicado de entre 30 y 80V y con
inversiones cíclicas de polaridad con predominio temporal del semiperiodo
en el que las piezas a pulir son ánodo, p.ej: 2seg.+ 0,5seg.

10

Como aditivos acelerantes del proceso preferentemente se prevén
adiciones de alogenuros, preferiblemente cloruros y o fluoruros en
proporciones de entre 0,05 a 0,4%

15 Ejemplo : H₂O: 80% SO₄H₂: 17,8% H₂O: 2% ClNa: 0,2%

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
20 consecuentemente conseguir un transporte iónico eficaz.

Para el alisado y pulido del aluminio se utilizan preferentemente electrolitos
parecidos a los adecuados para el Ti pero con un contenido de agua i
cloruros mayor

25

Metanol: 30% agua: 40% SO₄H₂: 17% ClNa: 13%

Preferentemente el contenido de electrolito líquido respecto a los cuerpos
absorbentes poliméricos es de entre un 40 y 50%

30

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, haciéndose constar que, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otros modos de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba siempre que no se altere, cambie o modifique su principio fundamental.

10

REIVINDICACIONES

1.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, concretamente, para alisado y pulido de piezas metálicas, tales como piezas de joyería, basado en el transporte iónico que se lleva a cabo con cuerpos sólidos libres eléctricamente conductores en un entorno gaseoso, consistiendo dichos cuerpos en partículas esféricas con porosidad suficiente y afinidad para retener cierta cantidad del electrolito de manera que presentan conductividad eléctrica apreciable, **caracterizado** porque dicho uso es una disolución de SO_4H_2 con una concentración variable en función del tipo de metal o aleación de la pieza a pulir.

2.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, para su aplicación sobre piezas de acero, acero inoxidable o de aleaciones de Cr-Co, se prevé el uso de una disolución acuosa de SO_4H_2 con una concentración de entre 8 a 25%.

3.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque para su aplicación sobre piezas de acero, acero inoxidable o de aleaciones de Cr-Co, la concentración de SO_4H_2 en la disolución es del 15%.

4.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado** porque, para su aplicación sobre piezas de acero, acero inoxidable o de aleaciones de Cr-Co, la disolución acuosa de SO_4H_2 presenta una proporción del 40 a 50% sobre el polímero seco.

- 5.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque, para su aplicación sobre
5 piezas de aleaciones de Ni, se prevé la utilización de una disolución acuosa de SO_4H_2 con una concentración de entre 15 a 30%.
- 6.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según la
10 reivindicación 5, **caracterizado** porque, para su aplicación sobre piezas de aleaciones de Ni, se prevé la utilización de una disolución acuosa de SO_4H_2 con una concentración del 20%.
- 7.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de
15 metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, para su aplicación sobre piezas de aleaciones de Ti, se prevé la utilización de una disolución de SO_4H_2 en un alcohol con un peso molecular inferior a 100
- 20 8.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el electrolito utilizado tiene un contenido de agua inferior al 5%.
- 25 9.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizado** porque , para su aplicación sobre piezas de aleaciones de Ti, un electrolito compuesto por metanol y ácido sulfúrico y con una concentración del 10 a 30 % de ácido
30 sulfúrico respecto al metanol de entre.

- 10.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado** porque, para su aplicación sobre piezas de aleaciones de Ti, el proceso se desarrolla en una atmósfera de gas libre de O_2 y anhídrido con un voltaje aplicado de entre 30 y 80V y con inversiones cíclicas de polaridad con predominio temporal del semiperiodo en el que las piezas a pulir son ánodo.
- 5
- 10 11.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado** porque, para su aplicación sobre piezas de aleaciones de Ti, como aditivos acelerantes del proceso se prevén adiciones de alogenuros.
- 15
- 12.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según cualquiera la reivindicación 11, **caracterizado** porque, para su aplicación sobre piezas de aleaciones de Ti, los alogenuros son cloruros y/o fluoruros en proporciones de entre 0,05 a 0,4%
- 20
- 13.- Uso de SO_4H_2 como electrólito para procesos de alisado y pulido de metales por transporte iónico mediante cuerpos sólidos libres, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los cuerpos sólidos libres utilizados en el proceso son esferas poliméricas macroporosas intercambiadoras de iones de copolímero de estireno y divinilbenceno sulfonado
- 25



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201830074

②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.01.2018

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C25F3/16** (2006.01)
C09G1/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A | WO 2017186992 A1 (DRYLYTE S L) 02/11/2017, párrafos [0018 - 0026]. | 1-13 |
| A | WO 2010084213 A1 (METAL FINISHING DEV SL et al.) 29/07/2010, páginas 4 - 5. | 1-13 |
| A | GB 1513532 A (KODAK LTD) 07/06/1978, columna 2. | 1-13 |
| A | US 2010096584 A1 (SAEKI FUSAYO) 22/04/2010, resumen. | 1-13 |
| A | WO 2006119058 A1 (DU PONT et al.) 09/11/2006, Página 3. | 1-13 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
11.07.2018

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25F, C09G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL