

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 415**

21 Número de solicitud: 201930148

51 Int. Cl.:

C25F 3/16

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.02.2019

30 Prioridad:

12.11.2018 ES P201831092

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.12.2019

71 Solicitantes:

**DRYLYTE, S.L. (100.0%)
C/ Salvador Alarma, 16
08035 BARCELONA ES**

72 Inventor/es:

**SARSANEDAS GIMPERA, Marc y
SOTO HERNÁNDEZ, Marc**

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

54 Título: **USO DE ÁCIDOS SULFÓNICOS EN ELECTROLITOS SECOS PARA PULIR SUPERFICIES METÁLICAS A TRAVÉS DEL TRANSPORTE DE IONES**

57 Resumen:

Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones, caracterizado porque el líquido conductor del electrolito seco comprende al menos un ácido sulfónico. Preferentemente, las partículas porosas del electrolito seco comprenden polímero sulfonado y más preferentemente poliestireno-divinilbenceno. Preferentemente, el líquido conductor del electrolito seco comprende ácido metanosulfónico. Preferentemente, la concentración de ácido sulfónico en relación con el solvente está entre el 1 y el 70%. Opcionalmente el líquido conductor del electrolito seco comprende un agente complejante y/o un agente quelante. Electrolito seco caracterizado porque comprende ácido sulfónico como líquido conductor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

ES 2 734 415 A1

DESCRIPCIÓN

USO DE ÁCIDOS SULFÓNICOS EN ELECTROLITOS SECOS PARA PULIR SUPERFICIES METÁLICAS A TRAVÉS DEL TRANSPORTE DE IONES

5

Campo de la invención

El campo de la presente invención es el sector de la industria enfocado en el alisado, bruñido y pulido de superficies metálicas, con aplicaciones en campos como, por ejemplo, la industria dental, médica, automovilística y aeronáutica, entre muchos otros.

10

Objeto de la invención

El objeto de esta invención se refiere al método de alisar y pulir superficies metálicas caracterizado por el uso de transporte iónico que utiliza cuerpos sólidos libres que contienen ácidos sulfónicos como electrolitos, y también los cuerpos sólidos libres que contienen ácidos sulfónicos para realizar este método. El uso de dichos cuerpos sólidos libres que contienen ácidos sulfónicos tiene ventajas y características distinguidas que suponen una notable novedad frente al estado de la técnica conocido.

15

20

Antecedentes de la invención

Existen sistemas establecidos para el pulido de metales caracterizados por el uso de partículas que no están unidas a ningún soporte, es decir, cuerpos sólidos libres, que producen abrasión mecánica por fricción debido a un movimiento relativo entre las partículas y la superficie a tratar. Dichas partículas tienen que ser más duras que el material a tratar.

25

Los sistemas basados en la abrasión mecánica sufren una falta de uniformidad debido a que el efecto de la abrasión está relacionado con la presión entre la superficie y las partículas. Esto significa que las partes metálicas que sobresalen sufren más abrasión que las partes ocluidas. Esto generalmente se traduce en un redondeo excesivo de vértices y bordes de las piezas a tratar. Este es un obstáculo importante en el uso de sistemas de abrasión mecánica en metales que requieren precisión o bordes afilados.

30

Además, los sistemas basados en la abrasión mecánica producen deformaciones, a un nivel que depende del tamaño de las partículas, en la superficie

35

del metal. En este proceso, las superficies metálicas se contaminan con inclusiones provenientes de la partícula. Estas modificaciones de la composición de la superficie del metal a menudo dan lugar a una disminución, por ejemplo, de la resistencia química, la resistencia a la tracción o la durabilidad.

5 También hay sistemas establecidos para el pulido de metales caracterizados por el uso de una corriente eléctrica sobre el metal sumergido en un electrolito líquido. Estos sistemas de electropulido dieron como resultado superficies metálicas libres de inclusiones externas.

10 Sin embargo, los sistemas de electropulido tienen un efecto de alisado sobre la rugosidad del orden de magnitud de micrómetros. Los sistemas comerciales de electropulido convencionales a menudo reivindican una reducción de la rugosidad del 50 al 60 % sobre la rugosidad inicial. En muchas aplicaciones, este nivel de alisado no es suficiente.

15 Además, los sistemas de electropulido, debido a su funcionamiento intrínseco, tienden a revelar la estructura cristalina subyacente del metal, o la sal metálica u óxido metálico formado. Esto da lugar a superficies escalonadas, orificios y otros defectos correspondientes a la estructura metálica. De este modo, los sistemas de electropulido se extienden en metales y aleaciones que, por sus propiedades químicas, pueden superar intrínsecamente estas limitaciones, por ejemplo, el aluminio. Sin embargo, no se pueden utilizar en muchos otros metales y aleaciones sin estos inconvenientes.

20 Algunos de los problemas de los sistemas de pulido de metales basados en abrasión mecánica y sistemas de electropulido se resolvieron mediante el uso de cuerpos sólidos libres para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones. El mismo solicitante es propietario de la patente ES2604830A1 que se refiere a un "método para alisar y pulir metales a través del transporte de iones por medio de cuerpos sólidos libres (...)". Dichos cuerpos sólidos libres pueden realizar un transporte de iones compuesto por un conjunto de partículas porosas que retienen cierta cantidad de líquido, y un electrolito líquido conductor que se retiene en las partículas, preferiblemente HF acuoso entre el 1 y el 10 %. Sin embargo, dicho electrolito no proporciona resultados satisfactorios en muchos metales, como por ejemplo el hierro y las aleaciones de hierro.

30 El objetivo de esta invención es desarrollar un electrolito seco mejorado para el uso en el método para alisar y pulir metales a través del transporte de iones por medio de cuerpos sólidos libres.

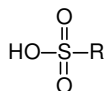
Sumario de la invención

El uso de ácidos sulfónicos en cuerpos sólidos libres o partículas para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones es una novedad en el campo del pulido de metales que tiene ventajas y características que se explican en el siguiente texto.

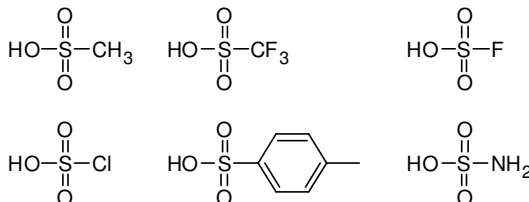
Un electrolito seco comprende un conjunto de partículas porosas con la capacidad de retener cierta cantidad de líquido y cierta cantidad de líquido eléctricamente conductor.

Esta invención se refiere específicamente a electrolitos secos que comprenden partículas porosas con la capacidad de retener una cierta cantidad de líquido, y una cierta cantidad de líquido eléctricamente conductor que contiene al menos un ácido sulfónico.

En esta invención, el líquido eléctricamente conductor comprende al menos un ácido sulfónico. Los ácidos sulfónicos son compuestos con una fórmula general RSO_3H , en la que R puede ser cualquier sustituyente orgánico, alquilo o aromático, otro grupo funcional o un átomo de halógeno. Esta es la estructura general de un ácido sulfónico.



Preferiblemente, los ácidos sulfónicos usados son aquellos con una alta solubilidad en agua u otro disolvente elegido. Además, preferiblemente, aquellos ácidos sulfónicos que forman sales solubles con los metales correspondientes. Por ejemplo se pueden usar, pero sin fines limitantes, los ácidos sulfónicos como el ácido metanosulfónico $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, el ácido trifluorosulfónico $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, el ácido fluorosulfónico FSO_3H , el ácido clorosulfónico ClSO_3H , el ácido para-toluensulfónico $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ y el ácido sulfámico $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, todos ellos representados a continuación.



Los ácidos sulfónicos se pueden usar puros en caso de que sean líquidos a la temperatura de trabajo o en solución. La concentración óptima de ácido sulfónico debe determinarse empíricamente ya que depende del ácido sulfónico elegido, el disolvente y también de los parámetros de la pieza a tratar, como el tipo de metal, la superficie total y la forma. En solución, opciones preferidas de solvente son el agua

o un solvente polar debido a razones de conductividad y solubilidad. Preferiblemente, el agua es el disolvente elegido. Unas concentraciones de ácido sulfónico en el líquido conductor entre el 1 y el 70 % han demostrado ser activas en este proceso. Preferiblemente, concentraciones entre el 2 y el 40 %. Estas concentraciones se refieren a la concentración final del líquido eléctricamente conductor en el electrolito seco, independientemente de cómo se preparen los electrolitos secos.

Los ácidos sulfónicos son ácidos fuertes, y su manipulación en líquidos o en soluciones, en cuanto a su uso en el electropulido clásico, ha acarreado muchos riesgos de manejo. En estado líquido o en solución, estos ácidos sulfónicos pueden producir un ataque no deseado sobre las superficies metálicas. Por lo tanto, después de usar ácidos sulfónicos en el electropulido clásico, a menudo se requiere un paso posterior de neutralización.

Sin embargo, cuando se limitan a las partículas porosas, el manejo se hace más fácil y se evitan los riesgos de ataques no deseados sobre la superficie. Además, debido al hecho de estar confinado en partículas, el efecto se centraría en los picos de la rugosidad de la superficie, teniendo así un efecto más fuerte donde se necesita. Además, el movimiento relativo de las partículas con respecto a la pieza de metal hace que el tiempo de contacto partícula-metal sea relativamente corto, lo que favorece una acción localizada sobre la superficie.

Los ácidos sulfónicos con un resto orgánico, tales como, por ejemplo, sin fines de limitación, ácido metanosulfónico, ácido trifluorosulfónico y ácido para-toluensulfónico, son mucho menos polares que los ácidos inorgánicos. Por lo tanto, la polaridad reducida localizada de estos ácidos sulfónicos facilita su movimiento a través de la resina apolar. Especialmente, el ácido sulfónico más pequeño que contiene un resto orgánico, el ácido metanosulfónico, se beneficiaría de este efecto mientras no sufriera impedimentos estéricos.

Además, se pueden añadir otros compuestos químicos al líquido conductor, como agentes complejantes. Esos agentes pueden capturar los iones metálicos formados y aumentar la capacidad de retirar óxidos y sales de metales de la superficie.

Los agentes complejantes con más de un grupo funcional se conocen como agentes quelantes. Los efectos de captura y transferencia de iones metálicos serían aún mayores por el uso de agentes quelantes, como el ácido cítrico, EDTA o fosfonatos. Dichos agentes tendrían una alta afinidad por los iones metálicos formados en la superficie y ayudarían a transportar esos iones a las partículas.

En una realización preferente el agente complejante quelante es un poliéter.

Se define poliéter como un compuestos que incluya más de un grupo éter (C-O-C) en su estructura, sin perjuicio de que pueda incluir a su vez otros grupos funcionales como ésteres, ácidos, amino, amida, etc.

- 5 Se ha comprobado que la adición de polieteres a la formulación del líquido contenido en las partículas aumenta la velocidad de transferencia de metales iónicos y por tanto aumenta la velocidad del proceso de pulido.

- En una realización aun más preferente el poliéter es un poliéter alquílico lineal. Dentro del grupo de los polieteres se incluyen a específicamente éteres corona y a
10 poliéteres alquílicos. Los poliéteres alquílicos pueden tener diferentes formas, como lineales, en estrella, ramificados o peine. Para el proceso de electropulido hemos descubierto los poliéteres alquílicos lineales producen mejores resultados en el proceso, ya que son más activos a la hora de formar complejos metálicos.

- Dentro de la categoría de agentes complejantes quelantes poliéteres alquílicos
15 lineales destaca el polietilenglicol o PEG, también llamado poli(oxi-1,2-etinediil), poli(óxido de etileno), polioxietileno, óxido de polietileno y nombres comerciales como Carbowax o Macrogol;

- Dentro de la categoría de agentes complejantes quelantes poliéteres alquílicos
20 lineales también destaca el polipropilenglicol o PPG.

- A continuación se representan el PEG y el PPG, donde R puede ser cualquier radical o grupo funcional, preferentemente H o CH₃. El número "n" de repeticiones de la unidad de repetición, es un factor importante. Los complejos metálicos con poliéteres
25 adoptan mayoritariamente una conformación tetrahedrica o octahédrica, es decir, el ion metálico está rodeado de cuatro o seis átomos de oxígeno respectivamente, por eso el óptimo número de repeticiones se sitúa alrededor de n=6, ya que cubre ambas posibilidades.



Para el caso del PEG, los pesos moleculares de 200 a 500 Da son los preferidos. Específicamente PEG 300 es el más preferido.

- 5 La adición de estos polímeros PEG y PPG a los líquidos eléctricamente conductores usados en la preparación de electrolitos secos que contienen ácidos sulfónicos producen procesos de electropulido a altas velocidades y con acabados finales especulares. Este efecto, para nada obvio, es debido a una serie de factores acumulados: son solubles en la fase en la que encuentran los ácidos sulfónicos,
- 10 tienen la capacidad de formar complejos con los iones metálicos extraídos, actúan como agentes de transferencia de fase entre el líquido retenido en las partículas y la fase gel de las propias partículas, son estables a los voltajes e intensidades de corriente a las que se somete el proceso, y, además, son biológicamente seguros.

- La cierta cantidad de líquido eléctricamente conductor para impregnar las
- 15 partículas porosas tiene que ser lo suficientemente alta como para permitir una conductividad eléctrica medible a través del electrolito seco. Además, esta cantidad debe estar por debajo del punto de saturación de la partícula porosa, para que no haya líquido libre observable, siendo así un electrolito "seco". Preferiblemente, la cantidad de líquido conductor está cerca pero por debajo del punto de saturación de
- 20 la partícula porosa. Esta cantidad debe determinarse empíricamente ya que depende del ácido sulfónico utilizado, el tipo de resina, la temperatura, el disolvente y la concentración. Como ejemplo, AMBERLITE 252RFH con una capacidad de retención de agua entre el 52 y el 58 % de la cantidad óptima de un líquido conductor que consiste en el 32 % de ácido metanosulfónico en agua se encuentra entre el 35 y el
- 25 50 % con respecto al peso absolutamente seco de la resina.

- El material de las partículas porosas utilizado se basa preferiblemente en un polímero sulfonado, lo que significa que tiene grupos ácido sulfónico activos RSO_3H o RSO_3^- unidos. Preferiblemente, el polímero sulfonado de partículas porosas se
- 30 basa en un copolímero de estireno y divinilbenceno. Específicamente, las partículas porosas pueden ser resinas de intercambio iónico, como por ejemplo, pero sin ningún propósito limitante, AMBERLITE 252RFH con una capacidad de intercambio iónico

de 1,7 eq/l, una densidad de 1,24 g/ml, un diámetro de entre 0,6 y 0,8 mm, y una capacidad de retención de agua de entre el 52 y el 58 %.

Es interesante el efecto cooperativo entre los grupos de ácido sulfónico unidos al polímero y los ácidos sulfónicos en el líquido conductor. Se ha descubierto, de una manera no obvia, que el hecho de que estos grupos tengan la misma estructura química, aunque en un estado diferente, ayuda a la circulación de iones metálicos del líquido conductor a la matriz polimérica. El entorno químico directo de los iones metálicos en solución (complejados por sulfonatos en solución) y en el polímero (complejado por sulfonatos unidos al polímero) es similar. Por lo tanto, la diferencia de niveles de energía entre estos estados debe ser muy baja, lo que presumiblemente implica un estado de transición con baja energía, que se convierte en una velocidad de transferencia líquido-sólido más rápida. Esto tiene dos efectos positivos para el proceso, por un lado, hace que el proceso sea más rápido y, por otro, mejora la capacidad general de la resina para actuar como receptor de iones metálicos, que alarga la vida útil del electrolito seco.

Con todo, la suma de estos diferentes efectos no obvios al usar ácidos sulfónicos en electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones permite que los procesos de mayor velocidad obtengan resultados especulares al mismo tiempo que aumentan la vida útil del electrolito seco.

También es un objeto de esta invención el electrolito seco que contiene ácido sulfónico.

Realizaciones ejemplares

A continuación se presentan algunos casos ejemplares sin ningún fin limitante.

Ejemplo 1

Se preparó un electrolito seco mezclando y homogeneizando 1,5 kg de resina de intercambio iónico AMBERLITE 252RFH con 550 ml de una solución de ácido metanosulfónico al 4 % en agua. Este electrolito seco se usó para pulir una pieza de aleación de hierro con la siguiente composición expresada en % C (0,17-0,23) Si (0,40) Mn (0,65-0,95) V (0,025) S (0,050) Cr (0,35-0,70) Ni (0,40-0,70) Mo (0,15-0,55) Cu (0,35) Al (0,050) con un área de superficie de 5 cm². El contraelectrodo era una red de iridio sobre titanio. La corriente utilizada fue una onda positiva de una corriente eléctrica de 50 Hz a 20 V, que proporcionó una intensidad de 0,1 A. La pieza tenía un movimiento hacia arriba/abajo a 4 Hz aproximadamente y el recipiente de

electrolito seco se sometió a vibración. Después de 5 minutos de este procedimiento, la superficie metálica había adquirido propiedades especulares.

Ejemplo 2

5 Se preparó un electrolito seco mezclando y homogeneizando 5,3 kg de resina de intercambio iónico AMBERLITE 252RFH con 1950 ml de una solución de ácido metanosulfónico al 32 % en agua. Este electrolito seco se usó para pulir una pieza de aleación de hierro con la misma composición que antes con un área de superficie de 36 cm². El contraelectrodo era una red de iridio sobre titanio. La corriente utilizada
10 fue una onda positiva de una corriente eléctrica de 50 Hz a 30 V. La pieza tenía un movimiento hacia arriba/abajo a 4 Hz aproximadamente y el recipiente de electrolito seco se sometió a vibración. Después de 10 minutos de este procedimiento, la superficie metálica había adquirido propiedades especulares.

15 **Ejemplo 3**

 Se preparó una solución con 550 mL de ácido metanosulfónico 70 %, 160 mL PEG y 3000 mL de agua desionizada. Esta solución se mezcla y homogeneiza con 6.7 kg de resina de intercambio iónico AMBERLITE 252RFH para producir un electrolito seco. Este electrolito seco se usó para pulir una pieza de acero al carbono
20 de 36 cm². El contraelectrodo usado fue una red de iridio sobre titanio. La corriente utilizada fue una onda positiva de una corriente eléctrica de 50 Hz a 30 V. La pieza tenía un movimiento hacia arriba / abajo ca. 4 Hz y el recipiente de electrolito seco se sometió a vibración. Después de 5 minutos de este procedimiento, la superficie metálica había adquirido propiedades especulares.

25

 Con estas instrucciones, se supone que un experto en la técnica podría reproducir estos resultados sin ningún problema adicional.

REIVINDICACIONES

1. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones, caracterizado por que el líquido conductor del electrolito seco comprende al menos un ácido sulfónico.
5
2. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones como se indica en la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas porosas del electrolito seco comprenden polímero sulfonado.
10
3. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones como se indica en la reivindicación 2, caracterizado por que las partículas porosas del electrolito seco comprenden resinas de intercambio de iones de poliestireno-divinilbenceno.
15
4. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones según cualquier reivindicación anterior, caracterizado por que el líquido conductor del electrolito seco comprende ácido metanosulfónico.
- 20 5. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado por que la concentración de ácido sulfónico en relación con el solvente está entre el 1 y el 70 %.
- 25 6. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el líquido conductor del electrolito seco comprende un agente complejante.
7. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones según la reivindicación 6 caracterizado porque el agente complejante comprende un poliéter
30
8. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones según la reivindicación 7 caracterizado porque el poliéter es alquílico lineal.
- 35 9. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones según la reivindicación 8 caracterizado porque el poliéter es polietilenglicol.

10. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones según la reivindicación 9 caracterizado porque el polietilenglicol tiene un peso molecular comprendido entre 200 y 500 Da.

5

11. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones según la reivindicación 8 caracterizado porque el poliéter es polipropilenglicol.

10 12. Uso de electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través del transporte de iones según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el líquido conductor del electrólito seco comprende un agente quelante.

15 13.- Electrólito seco caracterizado por que comprende ácido sulfónico como líquido conductor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20

25

30

35



- ②① N.º solicitud: 201930148
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.02.2019
③② Fecha de prioridad: **12-11-2018**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C25F3/16** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2604830 A1 (DRYLYTE S L) 09/03/2017, Todo el documento.	1-13
A	US 2008188162 A1 (KOBATA ITSUKI et al.) 07/08/2008, Párrafos [240 - 242]; párrafos [312 - 323].	1-13
A	JP 2017214615 A (KANEKA CORP) 07/12/2017, (resumen) Recuperado de: WPI/DERWENT [en línea] [recuperado el 28.01.02019]	1-13
A	US 2003178320 A1 (LIU FENG Q et al.) 25/09/2003, Párrafo [57].	1-13
A	WO 2007121999 A2 (SUPRAMOL LECULAR SYSTEMS S L et al.) 01/11/2007, (resumen)	1-13
A	US 2008217186 A1 (BOHME OLAF et al.) 11/09/2008, (resumen)	1-13
A	US 2008099345 A1 (PIESSLINGER-SCHWEIGER SIEGFRIE et al.) 01/05/2008, (resumen)	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
24.09.2019

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/2

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

C25F

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