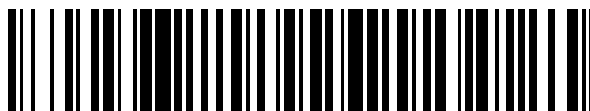


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 250 166**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/56** (2006.01)

**C25D 17/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2000** **E 00951046 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **23.12.2015** **EP 1292724**

54

Título: **Electrochapado de zinc-níquel**

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente modificada:  
**20.05.2016**

73

Titular/es:

**COVENTYA, INC. (100.0%)**  
**4639 Van Epps Road**  
**Brooklyn Heights OH 44131-1049, US**

72

Inventor/es:

**FRISCHAUF, ROBERT E. y**  
**ECKLES, WILLIAM E.**

74

Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**DESCRIPCIÓN**

Electrochapado de zinc-níquel

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un aparato y proceso para electrochapado de zinc-níquel.

**Descripción de la técnica anterior**

- 10 La US número 5.162.079A describe un aparato para electrochapar metales. El aparato incluye un baño de electrochapado que contiene una solución de chapado de una sal metálica, por ejemplo, sulfato de níquel. En el baño se coloca una pieza de trabajo de cátodo. También se ha dispuesto en el baño un conjunto de ánodo insoluble. El conjunto de ánodo incluye un ánodo que es esencialmente insoluble durante el electrochapado y un recinto de membrana de intercambio aniónico alrededor del ánodo. Una solución ácida conductora eléctrica se contiene dentro del recinto del conjunto de ánodo.

- 15 El flujo de corriente en el aparato produce aniones, por ejemplo iones sulfato, en la solución de chapado para avanzar a través de la membrana de intercambio aniónico aumentando la concentración ácida dentro del recinto de conjunto de ánodo.

El ácido acumulado se lava periódicamente del recinto.

Una finalidad del aparato de la US 5.162.079A es inhibir el aumento de concentración de metal disuelto en el baño de electrochapado debido a una eficiencia del cátodo que es inferior a la eficiencia del ánodo.

- 20 La US número 4.778.572A describe un aparato parecido al de la US 5.162.079A. Se ha previsto un aparato de electrochapado para revestir níquel sobre una pieza de trabajo.

- 25 En el aparato se ha dispuesto un baño de chapado de níquel. El baño es un baño de ácido de pH bajo de níquel Watts típico. En el baño se coloca una pieza de trabajo de cátodo. También se coloca en el baño una estructura de ánodo. La estructura de ánodo incluye una serie de ánodos de chapa de níquel. Los ánodos de chapa de níquel se encierran en una membrana de intercambio iónico que permite un flujo de corriente desde los nodos a la pieza de trabajo de cátodo protegiendo al mismo tiempo los nodos contra sustancias orgánicas, tal como curamina dentro del baño. Los ánodos de chapa de níquel se sumergen en ácido sulfúrico diluido contenido dentro del recinto de membrana de intercambio iónico.

- 30 La DE 19834353A1 describe un aparato parecido al de la US 5.162.079A para aplicar un recubrimiento de zinc-níquel sobre una pieza de trabajo de cátodo. El aparato incluye una cuba dividida por una membrana de intercambio catiónico en un compartimiento de cátodo conteniendo un catolito y un compartimiento de ánodo conteniendo un anolito. El catolito es un baño de electrochapado de zinc-níquel alcalino conteniendo aditivos de poli(alquilenimina) para complejión y brillo. En el compartimiento de cátodo se coloca una pieza de trabajo de cátodo a chapar. El anolito es un ácido tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Un ánodo de titanio recubierto de platino se sumerge en el anolito. La membrana de intercambio iónico permite el flujo de corriente desde el ánodo al cátodo, pero al mismo tiempo protege el ánodo del baño alcalino de electrochapado de zinc-níquel.

- 35 La electrólisis de baños alcalinos de zinc-níquel conteniendo poli(alquileniminas) produce descomposición de amina en el ánodo en nitrilos y cianuros si el ánodo se expone al baño de chapado. La membrana de intercambio iónico evita dicha descomposición de amina. Sin embargo, un aparato que incluye un baño de electrochapado alcalino junto a un anolito ácido puede ser peligroso. Además, un ánodo de titanio recubierto de platino es caro.

- 40 Cabe señalar también el documento DE 37 12 511 A1 y WO 98/40 539 A1.

**Breve descripción de los dibujos**

La presente invención y sus ventajas serán más evidentes después de leer la memoria descriptiva siguiente con referencia a los dibujos anexos en los que:

- 45 La figura 1 es una ilustración esquemática de un aparato de electrochapado de zinc-níquel según la presente invención.

Y la figura 2 es una ilustración esquemática de un conjunto de ánodo en el aparato de la figura 1

**Resumen de la invención**

La presente invención se refiere a un aparato para aplicar un electrorrevestimiento de zinc-níquel a una pieza de trabajo definida en la reivindicación 1. El aparato incluye un baño de electrochapado de zinc-níquel incluyendo un aditivo de amina, tal como poli(alquileniminas) capaces de oxidarse en el baño a cianuros.

5 El baño tiene un pH superior a aproximadamente 14. Una pieza de trabajo de cátodo está colocada en dicho baño. Un conjunto de ánodo está en contacto con el baño. El conjunto de ánodo incluye un recinto que define un compartimiento de anolito, siendo al menos una porción del recinto en contacto con el baño una membrana de intercambio iónico. Un anolito está colocado en el compartimiento. Un ánodo de metal insoluble se sumerge en el anolito. El anolito es una solución de hidróxido de sodio o potasio que comprende de 50 a aproximadamente 760 g/litro de hidróxido de sodio o potasio.

El ánodo es un acero dulce o una aleación de acero o una aleación de cromo hierro.

La presente invención también reside en un proceso para aplicar un electrorrevestimiento de zinc-níquel a una pieza de trabajo como se define en la reivindicación 5 o 6. Se ha previsto un baño de electrochapado de zinc-níquel incluyendo aditivo de aminas y que tiene un pH más de aproximadamente 14. Una pieza de trabajo de cátodo está prevista en el baño. Un conjunto de ánodo está en contacto con el baño. El conjunto de ánodo comprende un recinto que define un compartimiento de anolito, siendo al menos una porción del recinto en contacto con el baño una membrana de intercambio iónico. Un anolito está colocado en el compartimiento. Un ánodo de metal insoluble se sumerge en el anolito. El anolito es una solución de hidróxido de sodio o potasio que comprende de 50 a aproximadamente 760 g/litro de hidróxido de sodio o potasio y el ánodo es un acero dulce, una aleación de acero o una aleación de cromo hierro.

Se aplica un potencial entre el ánodo y cátodo para establecer un flujo de corriente desde el ánodo al cátodo a través de la membrana de intercambio iónico. La membrana de intercambio iónico protege el ánodo del baño de electrochapado de zinc-níquel evitando la descomposición de amina en cianuros.

Las realizaciones preferidas de la presente invención pueden ser recogidas de las reivindicaciones dependientes

**Descripción de realizaciones preferidas**

Con referencia a las figuras, el aparato de electrochapado de zinc-níquel 12 de la presente invención incluye un depósito 14. El depósito 14 contiene un baño de electrochapado de zinc-níquel 16 y una pieza de trabajo de cátodo 18. El depósito 14 también incluye un conjunto de ánodo 20. El conjunto de ánodo 20 incluye un recinto 22 que define un compartimiento de anolito 24. El compartimiento 24 se cierra por el recinto 22 en todos los lados y la parte inferior. Al menos una pared 26 del recinto 22 es una membrana de intercambio iónico. El compartimiento de anolito 24 incluye un anolito 28. Un ánodo 30 se sumerge en el anolito 28. El recinto 22 protege el ánodo 30 del baño de electrochapado 16 de manera que el baño 16 no contacte el ánodo 30. La membrana de intercambio iónico 26 mira a la pieza de trabajo de cátodo 18. Esto permite que fluya corriente desde el ánodo 30 a la pieza de trabajo de cátodo 18 a la aplicación de un potencial eléctrico al ánodo 30 y la pieza de trabajo de cátodo 18. El flujo de corriente produce chapado de la pieza de trabajo de cátodo 18.

Los expertos en la materia entenderán que el recinto 22 y el compartimiento 24 pueden tener muchas configuraciones, por ejemplo, una bolsa membrana suspendida en el catolito, o una pared conteniendo membrana que se extiende transversalmente en el depósito 14 que divide el depósito 14 en un compartimiento de catolito o un compartimiento de anolito.

40 En la presente invención, la pieza de trabajo de cátodo 18 es cualquier pieza de trabajo utilizada típicamente en el electrochapado de zinc-níquel. En el ejemplo de las figuras se utilizó una chapa de acero.

El recinto 22 del conjunto de ánodo 20 se puede hacer de cualquier plástico adecuado resistente al baño de electrochapado de zinc-níquel 16 y el anolito 28, por ejemplo, polietileno.

45 La membrana de intercambio iónico 26 del recinto 22 puede ser cualquier membrana de intercambio iónico utilizada en un baño de electrochapado, por ejemplo, una membrana de intercambio iónico, tal como una membrana de intercambio iónico de ácido perfluorosulfónico, comercializado por E.I. DuPont de Nemours bajo la marca comercial NAFION. En los ejemplos siguientes, se utilizó una membrana de NAFION 450.

50 El anolito 28 en el compartimiento de anolito 24 es una solución alcalina de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. Estas soluciones alcalinas pueden tener concentraciones, a modo de ejemplo, del orden de un mol a aproximadamente 20 mol de hidróxido, con un rango de concentración preferido de 1 a 10 molar. Un anolito preferido es de aproximadamente 50 g/litro de hidróxido de sodio a aproximadamente 760 g/litro.

El ánodo 30 del conjunto de ánodo 20 es un acero dulce, una aleación de acero, o una aleación de hierro cromo tal como acero inoxidable.

5 El baño de electrochapado de zinc-níquel es una solución acuosa que es alcalina con un pH preferiblemente superior a aproximadamente 14. El baño contiene un componente alcalino inorgánico en una cantidad eficaz para lograr este pH.

Se puede usar cantidades desde aproximadamente 50 gramos por litro a aproximadamente 200 gramos por litro, en base al baño de electrochapado del componente alcalino. Los ejemplos de componentes alcalinos adecuados son derivados de metales alcalinos tal como hidróxido de sodio y hidróxido de potasio.

10 El baño de electrochapado 16 también contiene una cantidad controlada de iones zinc y una cantidad controlada de iones níquel. La fuente para los iones zinc para el baño de electrochapado 16 puede ser cualquier compuesto de zinc que sea soluble en un medio acuoso alcalino. Los ejemplos de compuestos de zinc que se puede añadir al baño de electrochapado son óxido de zinc o una sal soluble tal como sulfato de zinc, carbonato de zinc, sulfamato de zinc, y acetato de zinc. La concentración de iones zinc en el baño de electrochapado es desde aproximadamente 1 a 100 gramos por litro, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 50  
15 gramos por litro (aproximadamente 4.000 a aproximadamente 50.000 ppm). A un pH superior a aproximadamente 14, la especie de zinc predominante en el baño es ion cincato.

20 La fuente para los iones níquel para el baño de electrochapado puede ser cualquier compuesto de níquel que se puede hacer soluble en una solución acuosa alcalina. Los ejemplos de compuestos de níquel adecuados son una sal ácida inorgánica u orgánica de níquel, tal como sulfato de níquel, carbonato de níquel, acetato de níquel, sulfamato de níquel y formato de níquel. La concentración de iones níquel en el baño de electrochapado puede ser desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 gramos por litro (aproximadamente 100 a 10.000 ppm), más preferiblemente en el rango de desde aproximadamente 0,1 gramo por litro a aproximadamente 3 gramos por litro (aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 3.000 ppm).

25 El baño de electrochapado de zinc-níquel también contiene un compuesto de amina capaz de oxidarse a cianuros en el baño, tal como un polímero de una amina alifática.

Ejemplos de polímeros de amina alifática oxidizables a cianuros en el baño son etilenimina, 1,2-propilenimina, 1,2-butilenimina y 1,1-dimetiletilenimina. Las poli(alquileniminas) pueden tener pesos moleculares desde aproximadamente 100 a aproximadamente 100.000 y deberán ser solubles en el baño. A modo de ejemplo, la poli(etilenimina), que es útil para el baño, puede tener un peso molecular de desde aproximadamente 150 a más de aproximadamente 2.000. Se pueden obtener poli(etileniminas) útiles en el mercado, por ejemplo de BASF, bajo las designaciones LUGALVAN G-15, LUGALVAN G-20 y LUGALVAN G-35. Los ejemplos de otras poli(alquileniminas) útiles son tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), y heptaetilenoctamina comercializada por Nippon Shokubai Co. Ltd., bajo la marca comercial EPOMIN 003.

Una función de las poli(alquileniminas) alifáticas es complejar iones níquel en el baño alcalino de zinc-níquel.

35 Los expertos en la materia entenderán que el baño de electrochapado de zinc-níquel también puede contener otros aditivos tales como otros abrillantadores, y agentes complejantes metálicos. Un agente complejante metálico útil es QUADROL de BASF. QUADROL es N,N,N',N'-tetraakis(2-hidroxipropil)-etilendiamina.

40 Con respecto al ánodo metálico 30, se comprobaron cobre y estaño como ánodos metálicos en la caja de ánodo, pero ambos se disolvieron durante la electrólisis. Se comprobó zinc, pero se polarizó severamente. También se comprobó un electrodo de grafito. El grafito se descompuso, y la caja de ánodo se llenó de partículas de grafito. Se comprobó óxido de iridio en titanio, pero hubo un deterioro significativo del recubrimiento durante la electrólisis.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención.

#### Ejemplo 1

45 El baño de zinc-níquel alcalino era un galón (3,78 l) conteniendo 10 g/litro de zinc, 1,5 g/litro de níquel, 20 g/litro de tetraetilenpentamina (TEPA) y 10 g/litro de QUADROL. En el baño de zinc-níquel se colocó una caja de ánodo (descrita en la figura) que tiene una membrana NAFION 450 en un lado, conteniendo 500 ml de una solución de 150g de hidróxido de sodio. En la caja de ánodo se colocó un ánodo de metal. El ánodo de metal se realizó de un recubrimiento de níquel no electrolítico (conteniendo 10% P) en acero. Se pasaron 5,0 amperios de corriente por la cuba de 1 galón (3,78 l) durante 6 horas. Se analizó cianuro en el baño de chapado, y no se detectó cianuro. No hubo erosión del ánodo de acero recubierto no electrolíticamente en la caja de ánodo.

#### Ejemplo comparativo 2

5 En este ejemplo comparativo, la caja de ánodo se llenó con una solución de 150 g/litro de hidróxido de sodio en agua. El ánodo de metal en la caja se realizó de metal níquel. Una cuba de un galón (3,78 l), parecida a la del ejemplo 1, operó a 5 amperios durante 6 horas como antes. Se analizó la presencia de cianuro en el baño de chapado, y no se detectó cianuro. El ánodo de níquel tenía un recubrimiento conductor fino de óxido de níquel/hidróxido de níquel que no interfería con el proceso de chapado. No hubo pérdida de peso del ánodo de níquel.

#### Ejemplo 3

10 La caja de ánodo del Ejemplo 1 se llenó de una solución a 20% de líquido cáustico a 50%. El ánodo de metal era níquel electrochapado de una solución de chapado de tipo Watts, sobre una base metálica de acero. El baño operó a 5 amperios y 6,84 voltios durante 6 horas. Se analizó la presencia de cianuro en el baño de chapado, y no se detectó cianuro. No hubo pérdida de peso del ánodo de metal.

#### Ejemplo 4

15 Un baño de chapado de zinc-níquel de 1 galón (3,78 l), parecido al baño del Ejemplo 1, se electrizó durante 100 amperios horas, usando una caja ánodo con una membrana de intercambio iónico de NAFION 450 que cubría un lado de la caja. El ánodo en la caja era acero recubierto con níquel no electrolítico con contenido 8%P. Después de 100 amperio horas, se analizó la presencia de cianuro en el baño y se halló que no contenía cianuro detectable. No hubo pérdida de peso del ánodo de metal.

#### Ejemplo comparativo 5

20 Se electrolizó un baño alcalino de zinc-níquel de 2 litros conteniendo 30 g/litro de una polietilenimina (TEPA) durante 160 amperio horas con un ánodo de níquel colocado directamente en el baño de chapado. Se halló que el baño contenía 508 ppm de cianuro.

#### Ejemplo 6

25 La caja de ánodo del Ejemplo 1 se llenó con una solución de 150 g/litro de hidróxido de potasio. El ánodo de metal en el ánodo era un panel Q de acero dulce. El baño, que era parecido al baño del Ejemplo 1, se electrolizó a 5 amperios durante 6 horas. Había una ligera pérdida de peso del ánodo de acero. Se analizó la presencia de cianuro en el electrolito, y no se detectó cianuro.

#### Ejemplo comparativo 7

30 Se llena la caja de ánodo del Ejemplo 1 de una solución de 150 g/litro de hidróxido de sodio. El ánodo de metal en la caja es cobalto. El baño alcalino de zinc-níquel contiene 20 g/litro de poli(etilenimina) y se electroliza durante 30 amperio-horas.

#### Ejemplo 8

El ánodo de metal en la caja de ánodo del Ejemplo 1 es acero recubierto con cobalto. El baño de chapado es similar al del Ejemplo 1. El ánodo en la caja es una solución a 20% de líquido cáustico a 50%.

#### Ejemplo comparativo 9

35 El ánodo de metal en la caja de ánodo de este Ejemplo comparativo es un ánodo de aleación de cobalto. El ánodo es una solución a 20% de líquido cáustico a 50%. El baño de chapado y el aparato son similares a los del Ejemplo 1.

#### Ejemplo 10

40 El ánodo de metal en este Ejemplo es acero recubierto con un recubrimiento de aleación de cobalto de un baño de chapado de cobalto no electrolítico. El baño de chapado de zinc-níquel y el aparato son similares a los del Ejemplo 1. La caja de ánodo contiene una solución a 15% de líquido cáustico a 50%. El baño alcalino de zinc-níquel se electroliza durante 6 horas a 5,0 amperios.

#### Ejemplo 11

45 En este ejemplo, el ánodo de metal en la caja de ánodo era acero inoxidable. El baño de chapado y el aparato eran similares a los del Ejemplo 1. Después de 30 amperio horas, no se pudo detectar cianuro. No hubo pérdida de peso del ánodo de acero inoxidable.

La presente invención proporciona un aparato y proceso por los que se puede recubrir con seguridad zinc-níquel sobre un sustrato usando un baño alcalino de electrochapado de zinc-níquel conteniendo poliaminas, especialmente poli(alquileniminas). Esto se lleva a cabo sin erosión del ánodo o generar cianuros en el baño de electrochapado.

- 5 Los expertos en la materia entenderán que un aparato y proceso comerciales emplearán un baño de electrochapado de zinc-níquel incluyendo aditivos además de una poli(alquilenimina) tal como otros abrillantadores y secuestrantes. Además, un baño comercial puede emplear típicamente un depósito de 1000 galones (3.780 l) y la pieza de trabajo de cátodo colocada entre las series de ánodos compartimentalizados en lados opuestos del cátodo a lo largo de los lados del depósito.
- 10 Por la descripción anterior de la invención, los expertos en la materia percibirán mejoras, cambios y modificaciones. Se pretende que tales mejoras, cambios y modificaciones dentro de los conocimientos de la técnica queden cubiertos por las reivindicaciones anexas.

# REIVINDICACIONES

1. Un aparato para aplicar un electrorrevestimiento de zinc-níquel a una pieza de trabajo que comprende:
  - (a) un baño de electrochapado de zinc-níquel que comprende un aditivo de amina y que tiene un pH superior a aproximadamente 14;
  - 5 (b) una pieza de trabajo de cátodo en dicho baño;
  - (c) un conjunto de ánodo en dicho baño que comprende:
    - (i) un recinto que define un compartimiento de anolito, siendo al menos una porción del recinto una membrana de intercambio iónico;
    - (ii) un anolito en dicho compartimiento; y
    - 10 (iii) un ánodo de metal insoluble sumergido en dicho anolito; donde el anolito es una solución de hidróxido de sodio o potasio que comprende 50 a aproximadamente 760 g/litro de hidróxido de sodio o potasio y el ánodo es un acero dulce, una aleación de acero o una aleación de cromo hierro.
2. El aparato de la reivindicación 1, donde dicho aditivo de amina es una poli(alquilenimina).
3. El aparato de la reivindicación 2, donde dicho baño de zinc-níquel comprende poli(etileniminas).
- 15 4. El aparato de la reivindicación 1, donde dicho ánodo es acero inoxidable.
5. Un proceso para aplicar un electrorrevestimiento de zinc-níquel a una pieza de trabajo que comprende las etapas de:
  - (a) proporcionar el aparato de la reivindicación 1; y
  - (b) aplicar un potencial a el ánodo y cátodo de la pieza de trabajo de dicho aparato para producir un flujo de corriente del ánodo al cátodo y el chapado de dicha pieza de trabajo.
  - 20 (c) proporcionar un conjunto de ánodo en dicho baño que comprende:
    - (i) un recinto que define un compartimiento de anolito, siendo al menos una porción de dicho recinto una membrana de intercambio iónico;
    - (ii) un anolito en dicho compartimiento; y
    - 30 (iii) un ánodo de metal insoluble sumergido en dicho anolito, donde el anolito es una solución de hidróxido de sodio o potasio que comprende 50 a aproximadamente 760 g/litro de hidróxido de sodio o potasio y el ánodo es un acero dulce, una aleación de acero o una aleación de cromo hierro.
  - (d) aplicar un potencial a dicho ánodo y cátodo para producir un flujo de corriente del ánodo al cátodo mediante dicha membrana de intercambio iónico.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 5, donde dicho aditivo de amina es poli(alquilenimina).
7. El proceso de la reivindicación 6, donde dicho baño de zinc-níquel comprende poli(etilenimina).
8. El proceso de la reivindicación 7, donde dicho baño de zinc-níquel comprende poli(etilenimina).
9. Un proceso según la reivindicación 6, donde dicho ánodo es acero inoxidable.

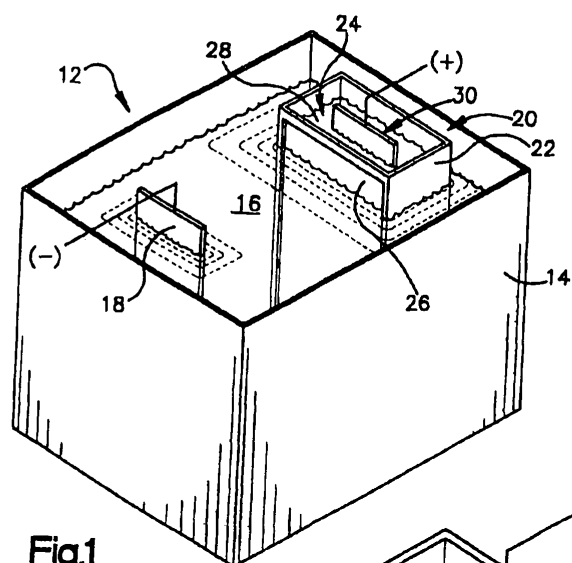


Fig.1

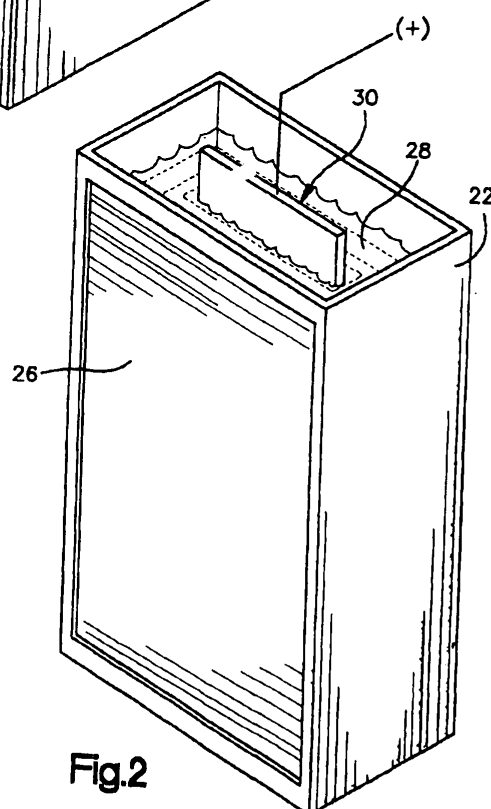


Fig.2