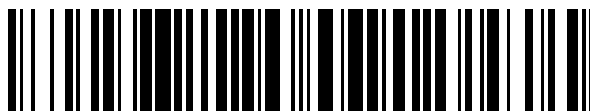


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 801**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/22** (2006.01)

**C25D 3/56** (2006.01)

**C25D 17/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008 E 08861431 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012 EP 2235236**

54 Título: **Baño galvánico, procedimiento para la deposición galvánica y uso de una membrana bipolar para la separación en un baño galvánico**

30 Prioridad:

**14.12.2007 DE 102007060200**

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

**27.02.2013**

73 Titular/es:

**COVENTYA GMBH (100.0%)  
STADTRING NORDHORN 116  
33334 GÜTERSLOH, DE**

72 Inventor/es:

**TRENKNER, HARTMUT y  
JIMENEZ, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 396 801 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

Baño galvánico, procedimiento para la deposición galvánica y uso de una membrana bipolar para la separación en un baño galvánico

5 La invención se refiere a un baño galvánico alcalino para la aplicación de cinc o aleaciones de cinc sobre sustratos, en el que el espacio de ánodo y el espacio de cátodo están separados entre sí mediante una membrana bipolar. El baño galvánico se hace funcionar con cinc o con baños de aleación de cinc que pueden contener otros aditivos. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la deposición galvánica de cinc o aleaciones de cinc sobre sustratos, en el que se introduce el sustrato en el baño galvánico de acuerdo con la invención. Además, la invención se refiere al uso de membranas bipolares para la separación del espacio de ánodo y el espacio de cátodo en baños galvánicos y para la prevención de la descomposición anódica de componentes orgánicos del electrolito en baños galvánicos.

10 Para posibilitar la deposición de capas funcionales a partir de baños de cinc se añaden al baño abrillantadores y humectantes orgánicos. Además, el baño contiene complejantes para posibilitar la deposición de otros metales de la aleación de cinc. El complejante sirve para regular el potencial y mantener en solución los metales, de tal manera que se consigue la composición deseada de la aleación. Sin embargo, el uso de los constituyentes orgánicos que se han mencionado conduce durante el funcionamiento de los baños a problemas, tales como se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/06807. En el mismo se considera particularmente desventajoso que estos baños después de algunas horas de tiempo de funcionamiento muestran un cambio de color de originalmente azul-violeta hacia marrón. El color marrón procede de productos de descomposición, cuya cantidad aumenta durante el tiempo de funcionamiento del baño. Después de varias semanas o meses se intensifica esta coloración. Esto causa alteraciones considerables del revestimiento de las piezas de trabajo, tales como, por ejemplo, espesores de capa irregulares o formación de burbujas. Por tanto, es inevitable una limpieza continua del baño. Sin embargo, la misma requiere tiempo y costes.

15 Con la separación de fases y con contenido creciente de impurezas orgánicas aparecen problemas decorativos cada vez mayores en el revestimiento y conducen a productividad disminuida. Para la disminución de los problemas decorativos se llevan a cabo por norma general dosificaciones aumentadas de los aditivos de baño orgánicos, por lo que continúa aumentando el contenido de productos de degradación.

Hasta ahora se conocen los siguientes procedimientos como medidas auxiliares:

- 30 • Una dilución del baño disminuye la concentración de las impurezas de forma proporcional al grado de dilución. Una dilución se puede llevar a cabo de forma sencilla, sin embargo, tiene la desventaja de que se tiene que suministrar la cantidad de electrolito extraída del baño a la eliminación de desechos de costes extremadamente altos. Una preparación nueva por completo del baño puede considerarse en este contexto un caso especial de la dilución del baño.
- 35 • Un tratamiento con carbón activado mediante mezcla por agitación de 0,5-2 g/l de carbón activado en el baño y filtración posterior disminuye la concentración de impurezas mediante adsorción en el carbón. La desventaja de este procedimiento es que es trabajoso y que causa solo una disminución relativamente reducida.
- 40 • Los baños de cinc alcalinos contienen una proporción de aditivos orgánicos menor en un factor de 5 a 10 que los baños ácidos. Correspondientemente, la contaminación por productos de degradación por norma general es menos crítica. No obstante, en el caso de los baños de aleación alcalinos, para la formación de complejos del aditivo de aleación (Fe, Co, Ni, Sn, Mn) se requiere la adición de cantidades considerables de complejantes orgánicos. Estos se degradan de forma oxidativa en el ánodo y los productos de descomposición acumulados tienen un efecto negativo sobre el procedimiento de producción.
- 45 • El documento EP 1 369 505 A2 desvela un procedimiento para la limpieza de un electrolito de cinc/níquel en un procedimiento galvánico, en el que una parte del baño de procesamiento usado en el procesamiento se concentra por evaporación hasta que se realiza una separación de fases en una fase inferior, al menos una fase central y una fase superior, y se separan la fase inferior y la superior. Este procedimiento requiere varios pasos y debido a su requisito de energía es desventajoso desde el punto de vista de los costes.
- 50 • Los documentos WO 00/06807 y WO 01/96631 describen baños galvánicos para la aplicación de revestimientos de cinc-níquel. Para evitar la descomposición indeseada de adiciones en el ánodo se propone separar el ánodo del electrolito alcalino mediante una membrana de intercambio iónico.

Sin embargo, estos sistemas tienen la desventaja de que el uso de tales membranas causa un excedente de volumen en el sistema completo.

55 El documento US 2005/189231 desvela un procedimiento para la deposición de aleaciones de cinc sobre sustratos, en el que se introduce el sustrato en un baño galvánico alcalino. El baño obtiene un espacio de cátodo con cátodo y catolitos respectivamente correspondientes y un espacio de ánodo con ánodo y anolitos respectivamente correspondientes, estando separado el espacio de cátodo del espacio de ánodo mediante una membrana bipolar.

Además, los baños conocidos en el estado de la técnica, que se hacen funcionar sin separación de la zona de cátodo y de ánodo, presentan la desventaja de que durante la descomposición anódica se produce el complejante que contiene nitrógeno cianuro y el mismo se acumula en una concentración no despreciable.

5 Partiendo de esto era objetivo de la presente invención proporcionar un baño galvánico alcalino que eliminase las desventajas que se han mencionado anteriormente, que se pudiese hacer funcionar de forma sencilla y que se posibilitase una elevada vida útil del baño galvánico. Al mismo tiempo debe posibilitarse una deposición galvánica con espesor de capa constante.

10 Este objetivo se resuelve mediante el baño galvánico genérico con los rasgos caracterizadores de la reivindicación 1 y el procedimiento para la deposición galvánica de cinc o aleaciones de cinc sobre sustratos con las características de la reivindicación 16. Las reivindicaciones 19 y 20 mencionan usos de acuerdo con la invención. Las demás reivindicaciones dependientes muestran perfeccionamientos ventajosos.

15 De acuerdo con la invención se proporciona un baño galvánico alcalino para la deposición de cinc o aleaciones de cinc sobre sustratos, que contiene un espacio de cátodo con cátodo y catolitos que contienen iones de cinc correspondientes y un espacio de ánodo con ánodo y anolitos correspondientes, estando separados el espacio de cátodo y el espacio de ánodo por un separador. De acuerdo con la invención se usa como separador una membrana bipolar. El baño galvánico presenta un espacio de electrolito adicional, que está separado por la membrana bipolar del espacio de ánodo y mediante una membrana de intercambio iónico del espacio de cátodo, y un segundo catolito.

El baño galvánico de acuerdo con la invención presenta a este respecto las siguientes ventajas económicas y ecológicas:

- 20 (a) aumenta la vida útil del baño,  
 (b) ahorro de hidróxido sódico mediante el procedimiento de autoformación en el anolito después de la disociación de agua,  
 (c) prevención de exceso de volumen en electrolitos de cinc galvánicos,  
 (d) prevención de reacciones de oxidación de las adiciones orgánicas en el ánodo,  
 25 (e) obtención de un alto grado de eficacia de la deposición de metal en el cátodo con aproximadamente el 90% de grado de eficacia,  
 (f) uso óptimo de los constituyentes químicos del electrolito, ya que no se produce ningún exceso de volumen que se tenga que tratar o eliminar adicionalmente al agua residual, sino que se tiene que registrar un descenso del volumen por la pérdida de masa en metales e hidrógeno en el electrolito durante el procedimiento de  
 30 deposición, que, dependiendo del contenido de hidróxido sódico en el electrolito, se puede compensar con agua, sosa cáustica o lejía de sosa del anolito,  
 (g) con su uso se obtiene un espesor de capa de calidad constantemente alta sobre el sustrato revestido.

35 La membrana bipolar presenta preferentemente al menos una membrana de intercambio catiónico, al menos una membrana de intercambio aniónico y una capa intermedia dispuesta entre estas membranas, que cataliza la disociación de agua en protones e iones de hidróxido.

El ánodo está compuesto preferentemente de níquel, acero inoxidable niquelado, acero o acero inoxidable. Esto tiene la ventaja con respecto a los baños galvánicos conocidos por el estado de la técnica, en los que por norma general se usan ánodos de titanio platinados, que los mismos son claramente más económicos.

40 Preferentemente, el catolito contiene otras sales de metal. A estas pertenecen particularmente sales de hierro, níquel, manganeso, cobalto y estaño o mezclas de las mismas. Asimismo, el complejante de catolito puede contener particularmente aminas, polialquileniminas, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, otros ligandos de quelato, tales como acetilacetona, urea, derivados de urea y otros ligandos de complejo, en los que el grupo funcional complejante contiene nitrógeno, fósforo y azufre. Son otros constituyentes opcionales del  
 45 catolito aditivos seleccionados entre el grupo compuesto por agentes de abrillantado, humectantes y mezclas de los mismos. A esto pertenecen preferentemente carboxilato de bencilpiridinio, ácido nicotínico, carboxilato de *N*-metilpiridinio y aldehídos.

A continuación se indica una composición ilustrativa como catolito de acuerdo con la invención:

- 80-250 g/l de hidróxido sódico o de potasio,  
 4-20 g/l de cinc en forma de una sal de cinc soluble,  
 50 0,02-20 g/l de níquel, hierro, cobalto, estaño en forma de una sal de metal soluble como metal de aleación,  
 1-200 g/l de complejante seleccionado entre el grupo compuesto por polialquencilaminas, alcanolaminas, polihidroxicarboxilatos y mezclas de los mismos y  
 0,1-5 g/l de abrillantadores aromáticos y/o heteroaromáticos.

Preferentemente, el anolito está compuesto de 50 a 200 g/l de NaOH y de 950 a 800 g/l de agua.

55 La membrana bipolar es térmicamente estable preferentemente hasta 50 °C, de forma particularmente preferente hasta 60 °C.

La membrana de intercambio iónico es preferentemente una membrana de intercambio aniónico. Sin embargo, también es posible usar una membrana de intercambio catiónico.

5 El segundo catolito presenta preferentemente un pH en el intervalo de 1 a 7. De forma particularmente preferente, el segundo catolito contiene ácido sulfúrico o ácido sulfúrico y sulfato sódico. También es posible que estén contenidos ácido carboxílico y/o sus sales, tales como, por ejemplo, formiato sódico o acetato sódico, en el segundo catolito.

10 El uso de un segundo catolito sirve a este respecto para la protección de la membrana bipolar. De este modo, los iones de hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) en lado del catolito de la membrana bipolar con los protones ( $\text{H}^+$ ) formados de la disociación de agua pueden formar ácido carbónico, que se descompone dando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y agua. El dióxido de carbono que se forma puede separar por presión a este respecto la membrana de cationes y aniones de agua en protones e iones de hidróxido. Mediante la membrana de intercambio iónico adicional, particularmente una membrana de intercambio aniónico, sobre todo los iones de hidróxido con la corriente continua aplicada llegan al segundo catolito, realizándose neutralización, descomposición de hidrogenocarbonato y aumento del valor de pH. Con ello se puede conseguir que ya no se altere la membrana bipolar en el lado de intercambio catiónico por los 15 iones de hidrogenocarbonato.

De acuerdo con la invención se proporciona también un procedimiento para la deposición galvánica de cinc o aleaciones de cinc sobre sustratos, en el que se introduce el sustrato en un baño galvánico, tal como se ha descrito anteriormente, y sobre el sustrato se depositan galvánicamente cinc o aleaciones de cinc.

20 A este respecto, la deposición se realiza preferentemente a una temperatura de 20 a 40 °C, de forma particularmente preferente a una temperatura de 25 °C. La densidad de corriente se encuentra durante la deposición preferentemente en un intervalo de 0,1 a 20 A/dm<sup>2</sup>, particularmente de 0,5 a 3 A/dm<sup>2</sup>.

25 De acuerdo con la invención se proporciona también el uso de una membrana bipolar para la separación del espacio de ánodo y del espacio de cátodo en un baño galvánico, presentando el baño galvánico un espacio de electrolito adicional que está separado mediante la membrana bipolar del espacio de ánodo y mediante una membrana de intercambio iónico del espacio de cátodo, y un segundo catolito, particularmente para la prevención de la descomposición anódica de componentes orgánicos del electrolito en un baño galvánico.

La membrana bipolar usada de acuerdo con la invención presenta preferentemente al menos una membrana de intercambio catiónico, al menos una membrana de intercambio aniónico y una capa intermedia dispuesta entre las membranas, que cataliza la disociación de agua en protones e iones de hidróxido.

30 Las membranas bipolares de la presente invención pueden producirse mediante el uso de membranas de intercambio iónico convencionales. Las membranas bipolares pueden producirse, por ejemplo, mediante copolimerización de estireno y divinilbenceno o butadieno o mediante copolimerización de acrilonitrilo y butadieno, uniéndose los cationes, por ejemplo, mediante sulfocloración, de forma fija a la membrana y uniéndose los aniones mediante clorometilación y reacción con aminas terciarias de forma fija a la membrana. El espesor de las 35 membranas bipolares se encuentra preferentemente entre aproximadamente 0,1 y 1 mm. Además, las membranas bipolares pueden incluir de forma facultativa un material de refuerzo de distintos tipos y formas, dependiendo del procedimiento con el que se producen las membranas de intercambio catiónico.

40 Las membranas bipolares de la presente invención se pueden producir con cualquier membrana de intercambio catiónico convencional, incluyendo membranas con un grupo de intercambio iónico tal como un grupo de ácido sulfónico o un grupo de ácido carboxílico. Las membranas de intercambio catiónico más preferentes incluyen un grupo de ácido sulfónico que retiene un grupo de intercambio incluso una condición ácida. Además, la membrana de intercambio catiónico puede incluir una pequeña cantidad de un grupo de intercambio aniónico, siempre que presente números de transporte de cationes no menores de aproximadamente 0,9.

45 La capa de intercambio aniónico puede producirse con cualquier material de intercambio aniónico convencional con grupos de intercambio iónico tales como iones orgánicos cargados positivamente, grupos amino o amonio cuaternario. La estructura de membrana polimérica contendría el grupo de intercambio aniónico que está incluido en la red orgánica. El polímero puede ser un polímero de vinilpiridina, divinilbenceno con los monómeros copolimerizados en distintas cantidades estireno, etileno, ácido metacrílico o propileno. La membrana de intercambio aniónico puede presentar una matriz de refuerzo que puede incluir polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo) y poli(acetato de vinilo). La membrana de intercambio aniónico poseerá preferentemente una capacidad entre 50 aproximadamente 1 y aproximadamente 3 miliequivalentes por gramo (mequiv/g). La membrana de intercambio aniónico puede ser un tipo polimerizable, un tipo homogéneo o un tipo no homogéneo.

55 De acuerdo con la invención, las membranas de intercambio iónico se unen entre sí preferentemente mediante el uso de un adhesivo, tal como, por ejemplo, un "adhesivo iónico", que está producido a partir de iones cargados positiva y negativamente de especies conductoras. Estos adhesivos incluyen, sin limitación, epiclohidrina, polietilenimina, ácido poliacrílico, polivinilamina, poli-(4-vinil) piridina, resina de intercambio aniónico y catiónico comercial pulverizada y combinaciones de los mismos. Después de la aplicación del adhesivo iónico, el material conductor de cationes y el material conductor de aniones se prensan en caliente preferentemente alrededor de

múltiples elementos que se pueden retirar a temperatura suficiente y presión suficiente para unir el material dando una membrana bipolar. Los elementos que se pueden retirar pueden retirarse mediante extracción o disolución, por lo que permanece un paso para fluidos. Un adhesivo preferente es una solución acuosa que contiene una mezcla de ácido poliacrílico y polietilenimina, de forma particularmente preferente en una proporción de polietilenimina: ácido poliacrílico de aproximadamente 6:1.

Como alternativa, el adhesivo puede incluir una polivinilamina, en la que el grupo amino está sustituido con un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y la polivinilamina posee un peso molecular entre aproximadamente  $10^4$  y  $10^6$ . La concentración de la solución acuosa de polivinilamina puede encontrarse entre aproximadamente el 0,5 y el 70% en peso, sin embargo, la concentración preferente se encuentra entre aproximadamente el 3 y el 15% en peso. Se pueden obtener soluciones de la polivinilamina acuosa, por ejemplo, con un procedimiento convencional de hidrólisis ácida o alcalina de polivinilformamida o de polivinilacetamida con solución de hidróxido sódico o ácido clorhídrico. Un procedimiento preferente para la producción de una solución acuosa de polivinilamina incluye la hidrólisis de polivinilformamida acuosa con ácido clorhídrico a una temperatura entre aproximadamente 60 °C y 100 °C. La concentración de polivinilformamida en agua se encuentra preferentemente entre aproximadamente el 1 y el 50% en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 5 y el 20% en peso. Las soluciones de polivinilamina resultantes todavía son líquidas y se pueden aplicar de forma sencilla sobre las membranas.

Las soluciones de adhesivo se pueden aplicar mediante el uso de cualquier técnica convencional, incluyendo cepillado o revestimiento con cilindros, sobre una o ambas membranas de intercambio iónico. La solución se aplica preferentemente a una temperatura entre aproximadamente 10 °C y 50 °C. También es posible impregnar las membranas a ambos lados con la solución. Sin embargo, la superficie externa de la membrana se lava eliminando el adhesivo preferentemente durante la terminación de la membrana bipolar. El espesor de la capa de adhesivo se encuentra preferentemente entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,05 mm.

En la membrana bipolar de la presente invención, la membrana de intercambio catiónico puede unirse con cualquier procedimiento a la membrana de intercambio aniónico. Sin embargo, se prefiere que la membrana de intercambio catiónico y la membrana de intercambio aniónico se peguen entre sí de forma estrecha, con un poder adhesivo de no menos de 0,2 kg·f/25 mm en un estado mojado, para evitar una separación de las dos membranas cuando la membrana bipolar se usa en el estado mojado, tal como, por ejemplo, durante la disociación de agua. Una membrana bipolar con un poder adhesivo bajo posibilitará que durante el uso se configuren burbujas o inclusiones en la superficie límite entre la membrana conductora de aniones y la membrana conductora de cationes. Las burbujas y las inclusiones dan lugar a una disminución de la eficacia de corriente por unidad de superficie de membrana y un aumento paulatino a lo largo de periodos de tiempo de uso más prolongados del potencial de membrana. Tales membranas tienen que sustituirse periódicamente.

De forma particularmente preferente se usa una membrana con los siguientes parámetros indicados en la Tabla 1:

**Tabla 1**

Refuerzo de tejido mecánico	Monofil de PEEK
Caída de tensión a 1 kA/m <sup>2</sup> a 30 °C, 5% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 1,20 voltios
Eficacia de la disociación de agua	> 98%
Espesor nominal	180 μm
Estructura de membrana (Kraton, PPO)	película homogénea

Mediante la siguiente figura y los ejemplos ha de describirse con más detalle el objeto de acuerdo con la invención, sin desear limitar el mismo a las formas de realización especiales mostradas en el presente documento.

La Fig. 1 muestra mediante una representación esquemática la estructura de un baño galvánico y de la reacción química que tiene lugar en el mismo.

La Fig. 2 muestra mediante una representación esquemática la estructura de un baño galvánico de acuerdo con la invención adicional con las reacciones químicas que tienen lugar en el mismo.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente un baño galvánico. En este caso, 1 se refiere al baño, 2 a los ánodos y 3 al cátodo o a la pieza de trabajo a revestir. Están representados además el anolito 4 que rodea al ánodo y el catolito 5 que rodea al cátodo. El anolito y el catolito están separados entre sí mediante una membrana bipolar 6.

En el baño, el espacio de ánodo está configurado preferentemente con menor tamaño que el espacio de cátodo, ya que en ese lugar se desarrollan los procedimientos esenciales. A este respecto, en el baño galvánico se desarrollan los procesos electroquímicos representados en la Tabla 2:

Tabla 2

- (1)  $Zn^{++} + 2 e^{-} \rightarrow Zn$  (deposición de metal en el cátodo)  
 (2)  $Ni^{++} + 2e^{-} \rightarrow Ni$  (deposición de metal en el cátodo)  
 (3)  $Na^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Na$  (reacción correspondiente de transporte de portador de carga en el cátodo)  
 (4)  $Na^{+} + OH^{-} \rightleftharpoons NaOH$  (reacción de disociación de NaOH en el anolito)  
 (5)  $4 H_2O \rightarrow 4 H^{+} + 4 OH^{-}$  (reacción de disociación de agua en la capa intermedia de la membrana)  
 (6)  $4 OH^{-} \rightarrow 2 H_2O + O_2 \uparrow$  (reacción de ánodo)  
 (7)  $OH^{-} + H^{+} \rightleftharpoons H_2O$  (reacción con protones de la disociación de agua en el catolito)  
 (8)  $OH^{-} + Na^{+} \rightleftharpoons NaOH$  (disociación de NaOH en el espacio de cátodo)  
 (9)  $4 H^{+} + 4 e^{-} \rightarrow 2 H_2$  (reacción de cátodo de los protones)  
 (10) Aminas +  $Zn^{++} \rightleftharpoons$  compuestos de complejo de Zn-amina (en parte aniones)  
 Amina +  $Un^{++} \rightleftharpoons$  compuestos de complejo de Ni-amina (en parte aniones)

En la Fig. 2 está representado el baño galvánico de la Fig. 1, presentando el mismo adicionalmente entre el espacio de cátodo y el espacio de ánodo un espacio de electrolito adicional, que contiene un segundo catolito 7, que en el presente caso contiene sulfato sódico y ácido sulfúrico (respectivamente 1 M), estando separado el espacio de electrolito adicional por una membrana de intercambio iónico 6 del espacio de cátodo. Mediante este baño de acuerdo con la invención se puede evitar la formación de  $CO_2$  en la membrana bipolar. El dióxido de carbono formado puede separar por presión la membrana de cationes y aniones de la membrana bipolar en la superficie de unión, lo que se puede evitar mediante la membrana de intercambio iónico adicional.

#### Ejemplo comparativo 1

Se preparó un baño galvánico para la deposición de aleaciones de cinc-níquel con los siguientes componentes:

- cinc 10,4 g/l (como ZnO soluble),
- níquel 1,2 g/l (como sulfato de níquel),
- NaOH 120 g/l,
- tetraetilenopentamina 25 g/l,
- trietanolamina 10 g/l,
- aditivo de brillo 0,1 g/l,

Este baño se hizo funcionar con una membrana bipolar. La membrana bipolar se introdujo en el baño entre el ánodo y el cátodo. A continuación se usaron chapas de hierro (7 x 10 cm), que habitualmente se usan para ensayos de celda de Hull, como piezas de trabajo a revestir y se revistieron con una densidad de corriente de 1 a 2 A/dm<sup>2</sup>. El movimiento de las chapas de hierro se realizó mecánicamente con una velocidad de 1,4 m/min.

A continuación se analizaron los baños y se complementaron con regularidad. La dosificación posterior de los baños se realizó de acuerdo con los resultados de los ensayos de celda de Hull. Un arrastre habitual en baños de producción de 12 l de baño/10.000 Ah también se tuvo en cuenta y los constituyentes del baño se complementaron correspondientemente.

#### Ejemplo comparativo 2

Se preparó un baño galvánico para la deposición de cinc con los siguientes componentes:

- cinc 16 g/l (como ZnO soluble),
- hierro 0,4 g/l (como sulfato de hierro),
- NaOH 120 g/l,
- trietanolamina 50 g/l,
- aditivo de brillo 0,1 g/l.

Este baño se hizo funcionar con una membrana bipolar. La membrana bipolar se introdujo en el baño entre el ánodo y el cátodo. A continuación se usaron chapas de hierro (7 x 10 cm), que habitualmente se usan para ensayos de celda de Hull, como piezas de trabajo a revestir y se revistieron con una densidad de corriente de 1 a 2 A/dm<sup>2</sup>. El movimiento de las chapas de hierro se realizó mecánicamente con una velocidad de 1,4 m/min.

A continuación se analizaron los baños y se complementaron con regularidad. La dosificación posterior de los baños se realizó de acuerdo con los resultados de los ensayos de celda de Hull. Un arrastre habitual en baños de producción de 12 l de baño/10.000 Ah también se tuvo en cuenta y los constituyentes del baño se complementaron correspondientemente.

40

## REIVINDICACIONES

1. Baño galvánico alcalino para la deposición de cinc o aleaciones de cinc sobre sustratos, que contiene al menos un espacio de cátodo con cátodo y catolito que contiene iones de cinc respectivamente correspondientes y al menos un espacio de ánodo con ánodo y anolito respectivamente correspondientes, estando separados los espacios de cátodo de los espacios de ánodo mediante una membrana bipolar como separador, **caracterizado porque** el baño galvánico presenta un espacio de electrolito adicional, que está separado por la membrana bipolar del espacio de ánodo y por una membrana de intercambio iónico del espacio de cátodo, y un segundo catolito.
2. Baño galvánico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la membrana bipolar presenta al menos una membrana de intercambio catiónico, al menos una membrana de intercambio aniónico y una capa intermedia dispuesta entre las membranas, que cataliza la disociación de agua en protones e iones de hidróxido.
3. Baño galvánico de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la membrana de intercambio catiónico comprende al menos un material que está seleccionado entre polímeros parcial o completamente fluorados con grupos funcionales de ácido carboxílico o ácido sulfónico, copolímeros de etileno con ácido acrílico, copolímeros de etileno con ácido metacrílico, polímeros de estireno con grupos funcionales de ácido carboxílico o grupos funcionales de ácido sulfónico, polímeros de divinilbenceno con grupos funcionales de ácido carboxílico o grupos funcionales de ácido sulfónico, derivados y mezclas de los mismos.
4. Baño galvánico de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, **caracterizado porque** la membrana de intercambio aniónico comprende al menos un material que está seleccionado entre polímeros con cadenas primarias (cadenas principales) parcial o completamente fluoradas, cadenas primarias de hidrocarburos saturadas, cadenas primarias parcialmente insaturadas, cadenas primarias aromáticas o parcialmente aromáticas o cadenas primarias saturadas, que contienen heteroátomos, con grupos funcionales que están seleccionados entre funcionalidades cargadas positivamente, aminas y derivados de las mismas.
5. Baño galvánico de acuerdo con la reivindicación 2 a 4, **caracterizado porque** la membrana de intercambio aniónico contiene un polímero de vinilpiridina y/o divinilbenceno con monómeros copolimerizados seleccionados entre el grupo compuesto por estireno, etileno, ácido metacrílico y/o propileno.
6. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la membrana bipolar es térmicamente estable hasta 50 °C, particularmente 60 °C.
7. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el ánodo está compuesto por níquel o esencialmente contiene el mismo.
8. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catolito contiene otras sales de metal, particularmente de hierro, níquel, manganeso, cobalto y estaño o mezclas de las mismas.
9. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catolito contiene complejantes, particularmente aminas, polialquileniminas, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, otros ligandos de quelato, tales como acetilacetona, urea, derivados de urea y otros ligandos de complejo, en los que el grupo funcional complejante contiene nitrógeno, fósforo y azufre.
10. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catolito contiene aditivos seleccionados entre el grupo compuesto por agentes de abrillantado, humectantes y mezclas de los mismos.
11. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catolito presenta la siguiente composición:
- 80-250 g/l de hidróxido sódico o de potasio,
  - 4-20 g/l de cinc en forma de una sal de cinc soluble,
  - 0,02-20 g/l de níquel, hierro, cobalto o estaño en forma de una sal de metal soluble como metal de aleación,
  - 1-200 g/l de complejante seleccionado entre el grupo compuesto por polialqueniilaminas, alcanolaminas, polihidroxicarboxilatos y mezclas de los mismos y
  - 0,1-5 g/l de abrillantadores aromáticos y/o heteroaromáticos.
12. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el anolito está compuesto de 50 a 200 g/l de NaOH y de 800 a 950 g/l de agua.
13. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la membrana de intercambio iónico es una membrana de intercambio aniónico.
14. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el segundo catolito presenta un pH en el intervalo de 1 a 7.

15. Baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el segundo catolito contiene ácido sulfúrico o ácido sulfúrico y sulfato sódico y/o ácido carboxílico y/o sus sales.
16. Procedimiento para la deposición galvánica de cinc o aleaciones de cinc sobre sustratos, en el que el sustrato se introduce en un baño galvánico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes y sobre el sustrato se depositan galvánicamente cinc o aleaciones de cinc.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado porque** la deposición se realiza a una temperatura de 20 a 40 °C, particularmente a 25 °C.
18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 16 o 17, **caracterizado porque** la deposición se realiza con una densidad de corriente de 0,4 a 5 A/dm<sup>2</sup>, particularmente de 0,5 a 3 A/dm<sup>2</sup>.
19. Uso de una membrana bipolar para la separación de espacio de ánodo y espacio de cátodo en un baño galvánico, presentando el baño galvánico un espacio de electrolito adicional, que está separado mediante la membrana bipolar del espacio de ánodo y mediante una membrana de intercambio iónico del espacio de cátodo, y un segundo catolito, particularmente para la prevención de la descomposición anódica de componentes orgánicos del electrolito en un baño galvánico.
20. Uso de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado porque** la membrana bipolar presenta al menos una membrana de intercambio catiónico, al menos una membrana de intercambio aniónico y una capa intermedia dispuesta entre las membranas, que cataliza la disociación de agua en protones e iones de hidróxido.



Fig. 1

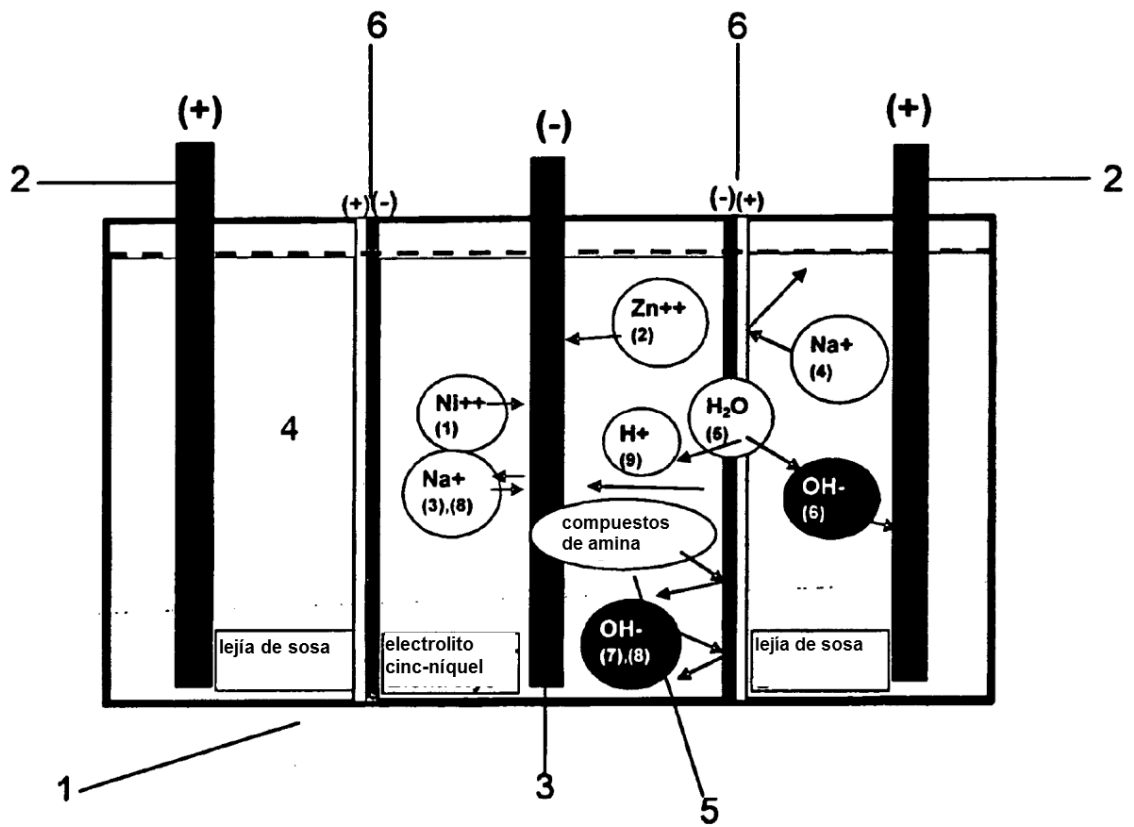


Fig. 2

