

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 497**

51 Int. Cl.:

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2002 E 02797725 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 1420891**

54 Título: **Disolución de revestimiento no electrolítico de níquel y procedimiento para su uso**

30 Prioridad:

31.08.2001 US 945011

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

08.11.2013

73 Titular/es:

**MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 FREIGHT STREET
WATERBURY, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

MORCOS, BOULES H.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 428 497 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

Disolución de revestimiento no electrolítico de níquel y procedimiento para su uso

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una nueva composición y a un procedimiento para su uso en depósitos de revestimiento no electrolítico de níquel. La composición y el procedimiento son para el revestimiento no electrolítico de níquel sin utilizar hidróxido de amonio, que tiene un olor desagradable, complica el tratamiento de las aguas residuales, y se considera un contaminante del aire.

Antecedentes de la invención

10 Los procedimientos para el depósito no electrolítico de metales son ahora ampliamente conocidos y se utilizan en la industria para depositar una diversidad de metales, incluyendo el níquel, sobre diversos sustratos. En general, las composiciones de depósito no electrolítico contienen una sal del metal que se va a depositar, un agente reductor capaz de reducir iones metálicos al metal en presencia de una superficie catalítica, un agente quelante para mantener el metal en disolución, y un agente de ajuste del pH. También pueden estar presentes otras sustancias, tales como estabilizantes, abrillantadores, tensioactivos y otros aditivos similares.

15 Las disoluciones de revestimiento no electrolítico de níquel son probablemente las disoluciones de revestimiento no electrolítico más ampliamente utilizadas. Estas disoluciones de revestimiento son una mezcla delicada de varios ingredientes, realizando cada uno funciones específicas. En general, contienen una sal de níquel, tal como cloruro de níquel, carbonato de níquel y/o sulfato de níquel. Además, pueden quelarse con una diversidad de ácidos orgánicos y quelantes. Los baños de níquel no electrolíticos que más ampliamente se emplean en la industria actual
20 utilizan el ion hipofosfato como agente reductor, y utilizan amoniaco acuoso para ajustar el pH de la disolución. Estas disoluciones de revestimiento también pueden emplear diversos estabilizantes, tampones y tensioactivos. El revestimiento no electrolítico de níquel, a nivel comercial, se produce a unas temperaturas que varían de aproximadamente 80 °C (175 °F) a 90 °C (195 °F).

25 Las composiciones no electrolíticas de níquel de este tipo en general son reponibles, porque cuando se emplean para revestir níquel, el níquel, el quelante, el agente reductor y otros componentes pueden volver a añadirse al baño en forma concentrada para reponer los constituyentes utilizandos en el revestimiento. De esta manera, el baño se mantiene en condición óptima para un uso continuo o repetido durante muchos recambios del metal. Se alcanza un recambio del metal cuando el metal sale del baño revestido con una cantidad igual al contenido inicial, de partida, del metal en el baño.

30 Sin embargo, a medida que avanza el revestimiento, el pH de la disolución disminuye y necesita controlarse y ajustarse hacia arriba para mantener el baño en la condición óptima para el revestimiento. El pH de la disolución disminuye de modo natural durante el revestimiento, porque la reacción de revestimiento produce hidrógeno en forma gaseosa e iónica. Esta producción de hidrógeno obviamente continúa hasta acidificar la disolución a medida que avanza el revestimiento. En general, el mantenimiento del pH se logra con la adición de amoniaco acuoso, y el
35 pH se controla dentro del intervalo de aproximadamente 4-7. Además del uso de amoniaco, el pH también se controla en algún grado mediante tampones en la disolución de revestimiento.

Históricamente, los álcalis más fuertes que el hidróxido de amonio, tales como los hidróxidos de metal alcalino, no han resultado útiles para controlar el pH de las disoluciones no electrolíticas de níquel de este tipo, puesto que se ha descubierto que, en general, afectan de forma adversa a la estabilidad de la disolución de revestimiento y/o a la
40 calidad del depósito. En algunos casos, se ha descubierto que provocan un fracaso catastrófico de la disolución. Se cree que estas dificultades son debidas, en parte, al hecho de que los hidróxidos de metal alcalino no tienen la capacidad de quelar iones de níquel, y de que pueden provocar cambios bruscos en el pH de forma localizada. Sin embargo, a pesar de estas dificultades, siguen realizándose esfuerzos para desarrollar un procedimiento de revestimiento no electrolítico de hipofosfito de níquel que pueda utilizar de modo eficaz los hidróxidos de álcalis para ajustar y manter el pH. Se cree que el uso, de esta manera, de hidróxidos de metal alcalino sería ventajoso, puesto que sería más fácil tratar los residuos de esta disolución de revestimiento que los residuos que contienen amoniaco, y también proporcionaría ventaja la naturaleza concentrada de los hidróxidos de metal alcalino.

45 El documento US 2658839 describe un procedimiento para mantener las concentraciones de los reactivos en un baño de revestimiento. Esto se logra proporcionando una cámara de revestimiento relativamente pequeña, aislada y calentada, y un cámara de depósito mucho mayor. El grueso de la mezcla de revestimiento se almacena en el depósito y se deja que fluya hacia dentro y hacia afuera de la cámara de revestimiento. Si son necesarias adiciones para compensar el agotamiento de ciertos reactivos, estas adiciones se realizan en el depósito.

50 La publicación francesa n.º 1143324 describe un sistema similar que emplea dos depósitos y una cámara de revestimiento. De nuevo, si son necesarias adiciones para compensar el agotamiento de ciertos reactivos, estas

adiciones se realizan en los depósitos.

La publicación de EEUU n.º 6245389 describe un procedimiento de revestimiento no electrolítico que comprende la etapa de eliminar HPO_3^{-2} de una disolución de revestimiento para mantener su pH. El procedimiento incluye la electrodiálisis de la mezcla de revestimiento, tras lo cual se añaden los reactivos a la mezcla de revestimiento antes de volver a utilizar la mezcla de revestimiento.

La publicación de patente del Reino Unido n.º 2066510 analiza la medición de la concentración de al menos un ingrediente consumible en un baño de revestimiento no electrolítico. Una composición de reposición de ingredientes consumibles se añade automáticamente al baño de revestimiento después de detectar que la concentración medida ha alcanzado un valor predeterminado.

La publicación de EEUU n.º 4150180 analiza el uso de un único tanque, en el que la capa superior de la disolución de trabajo se calienta, mientras que la capa inferior de la disolución se enfría simultáneamente.

La publicación de EEUU n.º 2955959 analiza un revestimiento no electrolítico de níquel, en el que, en lugar de calentar la disolución de revestimiento, se calienta el objeto que se va a revestir.

Así, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el revestimiento no electrolítico de níquel, utilizando dicho procedimiento, al menos en parte, hidróxidos de metal alcalino para ajustar y mantener el pH de la disolución de revestimiento.

Sumario de la invención

Los inventores presentes proporcionan un procedimiento, cuyas características se establecen en las reivindicaciones adjuntas, para el revestimiento no electrolítico de níquel a partir de una disolución de revestimiento de hipofosfito de níquel, en el que una porción de la disolución de revestimiento se retira de modo continuo o regular del tanque de revestimiento (es decir, el tanque en el que se produce el revestimiento), se enfría por debajo de aproximadamente 60 °C (140 °F), y se coloca en un recipiente separado del tanque de revestimiento. Mientras está en el recipiente separado, la porción retirada de la disolución de revestimiento se mezcla, el pH se mide, y se añade un hidróxido de metal alcalino con un mezclado para ajustar el pH de la porción retirada de la disolución de revestimiento a un intervalo óptimo. La porción retirada de la disolución de revestimiento preferiblemente después se filtra y luego se vuelve a introducir en el tanque de revestimiento. La reposición de otros materiales, tales como sales de níquel, quelantes, agente reductor y otros aditivos se produce en el tanque de revestimiento, aunque los hidróxidos de metal alcalino solo se añaden en el recipiente separado, con un mezclado, y después de que la parte retirada de la disolución de revestimiento se haya enfriado hasta menos de aproximadamente 60 °C (140 °F).

Breve descripción del dibujo

La figura representa un diagrama de flujo de una realización preferida de la presente invención. Haciendo referencia a la figura, se especifican los siguientes componentes del procedimiento:

1- El tanque de revestimiento, 1, en general está construido de polipropileno libre de tensión, plástico reforzado de alta temperatura, acero inoxidable revestido con plástico, o acero inoxidable pasivado. La construcción del tanque de revestimiento, 1, debe ser de tal manera que pueda contener, de modo fiable, la disolución de revestimiento a una temperatura de aproximadamente 80 °C (175 °F) a aproximadamente 90 °C (195 °F). El tamaño del tanque de revestimiento, 1, variará basándose en el tamaño y el número de partes que se van a revestir en cada lote.

2- La presa de rebosamiento, 2, representa una sección separada del tanque de revestimiento, 1, hacia la cual rebosa la disolución de la cámara principal del tanque de revestimiento, 1. La disolución rebosada se filtra a través de una membrana, 3, y después se devuelve a la cámara principal del tanque de revestimiento, 1.

3- La membrana de filtración, 3, abarca la abertura de la presa de rebosamiento, 2, de forma que toda la disolución que fluye hacia la presa de rebosamiento, 2, fluye a través de la membrana de filtración, 3. La membrana de filtración, 3, generalmente está compuesta de una tela de filtro con un tamaño de filtración de 1 a 5 micrómetros. La membrana de filtración, 3, puede ser un filtro de bolsa.

4- La tubería de reciclaje, 4, permite que la disolución procedente del sumidero de rebosamiento, 2, sea reciclada hacia la cámara principal del tanque de revestimiento, 1.

5- La bomba de reciclaje, 5, bombea la disolución desde la cámara de rebosamiento, 2, a través de la tubería de reciclaje, 4, de nuevo hacia la cámara principal del tanque de revestimiento, 1.

6- La tubería de retirada, 6, conduce la disolución a través de la bomba, 7, y el intercambiador de calor de enfriamiento, 8, hacia el tanque de reposición, 9.

7- La bomba de retirada, 7, bombea la disolución desde el tanque de revestimiento, 1, a través del intercambiador de calor de enfriamiento, 8, hacia el tanque de reposición, 9.

8- El intercambiador de calor de enfriamiento, 8, enfría la disolución que pasa a través de la tubería de retirada, 6, en su camino hacia el tanque de reposición, 9.

5 9- El tanque de reposición, 9, está construido con los mismos materiales o con materiales similares a los del tanque de revestimiento, 1. El tamaño del tanque de reposición en general dependerá del tamaño del tanque de revestimiento, y preferiblemente variará del 20% al 30% del volumen del tanque de revestimiento.

10- Un medio de mezclado, 10, puede consistir en un mezclador de turbina eléctrico o impulsado por aire, según se indica en la figura, o puede consistir de otros medios de mezclado, tales como bombeado o burbujado de aire.

10 11- La tubería de retorno, 11, conduce la disolución desde el tanque de reposición, 9, a través del intercambiador de calor de calentamiento, 12, hacia la presa de rebosamiento, 2.

12- El intercambiador de calor de calentamiento, 12, calienta la disolución que pasa a través de la tubería de retorno, 11.

15 13- La bomba de retorno, 13, bombea la disolución desde el tanque de reposición, 9, a través del intercambiador de calor de calentamiento, 12, hacia la presa de rebosamiento, 2.

Descripción detallada de la invención

20 Los inventores de la presente han descubierto, de modo sorprendente, que es posible ajustar y mantener el pH de disoluciones de revestimiento no electrolítico de hipofosfito de níquel con un álcali fuerte, concretamente hidróxidos de metal alcalino, con la condición de que la disolución de revestimiento no electrolítico se enfríe por debajo de aproximadamente 60 °C (140 °F) antes y durante el ajuste del pH, de que se emplee un mezclado eficaz durante el ajuste del pH, y de que la concentración del hidróxido de metal alcalino en la disolución de reposición sea menor que aproximadamente 700 g/l. Es más fácil tratar los residuos de las disoluciones de níquel no electrolíticas, preparadas y utilizadas según este procedimiento, que de otras disoluciones de níquel no electrolíticas que contienen hidróxido de amonio como agente para ajustar el pH.

25 Las composiciones de revestimiento no electrolítico de níquel de la presente invención comprenden: (a) agua, (b) una fuente soluble de iones de níquel, (c) agentes quelantes, (d) un agente reductor capaz de reducir los iones de níquel a níquel metálico en presencia de una superficie catalítica, que es una fuente soluble de iones hipofosfito, y (e) un hidróxido de metal alcalino como agente de ajuste o de mantenimiento del pH. Además de los anteriores, la disolución también puede contener estabilizantes, abrillantadores, tensioactivos y otros aditivos similares. La disolución estará sustancialmente exenta de amoníaco e iones amonio.

30 La fuente soluble de iones de níquel en general será sulfato de níquel, debido a su disponibilidad, coste y solubilidad, y debido a que no es una fuente de iones amonio; sin embargo, cualquier sal de níquel que cumpla los criterios de solubilidad y no tenga iones amonio sería adecuada. La concentración de níquel de la sal de níquel en la disolución de revestimiento puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 gramos por litro, y preferiblemente será de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 gramos por litro.

35 El agente reductor será un hipofosfito, en particular hipofosfito de sodio. La concentración de hipofosfito en la disolución de revestimiento puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 gramos por litro, pero preferiblemente es de aproximadamente 18 a aproximadamente 24 gramos por litro.

40 Los agentes quelantes pueden variar en gran medida, e incluyen una diversidad de ácidos orgánicos, tales como ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido málico, ácido maleico y ácido glucónico o las sales de cualquiera de estos; aminoácidos, tales como glicina, alanina, etilendiamina, ácido tetraacético, y pirofosfatos. Como puede observarse en esta lista, los ingredientes que contienen grupos amina funcionales son aceptables, en oposición a los ingredientes que contienen amoníaco libre o iones amonio, que están ausentes. La concentración total de agente quelante en general debería estar en un exceso estequiométrico ligero a moderado con respecto a la concentración de iones de níquel.

45 La composición también debe tener un agente de ajuste o de mantenimiento del pH, que esté exento de amoníaco y de iones amonio. Los agentes de ajuste/mantenimiento del pH adecuados son los hidróxidos de metal alcalino, tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. También pueden utilizarse carbonatos alcalinos. El pH de la composición debe mantenerse preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 7, más preferiblemente de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6.

50 Además de lo anterior, la composición también puede contener estabilizantes, tensioactivos, tampones y otros

aditivos similares. Con frecuencia, se añaden compuestos de plomo, tal como acetato de plomo, a estas composiciones a unas concentraciones de unos pocos ppm, para estabilizar la composición e inhibir un revestimiento indiscriminado. Se conocen otros aditivos estabilizantes. Pueden añadirse tensioactivos para una diversidad de funciones, incluyendo como materiales que ayudan al refinamiento del grano del depósito de níquel. Se emplean tampones, tales como carbonatos, para estabilizar el pH de la composición.

Para que realice un revestimiento eficaz, la composición se calentará entre aproximadamente 80 °C (175 °F) y 90 °C (195 °F), preferiblemente entre aproximadamente 85 °C (185 °F) y 90 °C (195 °F). Unas temperaturas menores que las anteriores producen unas velocidades de revestimiento irrazonablemente bajas y un revestimiento poco fiable. Después, las superficies catalíticas generalmente se sumergen en la disolución para el revestimiento. A medida que se desarrolla el revestimiento, se produce hidrógeno en forma gaseosa y en forma iónica. Como resultado, a medida que avanza el revestimiento, el pH de la composición disminuye y debe ajustarse continuamente para mantenerlo en su intervalo óptimo.

Si se emplea un álcali fuerte para ajustar y mantener el pH, los inventores han descubierto que resulta fundamental enfriar la composición hasta por debajo de aproximadamente 60 °C (140 °F) antes de añadir el álcali, y mezclar a fondo la composición mientras se está añadiendo el álcali. Esto es una desviación sustancial de la práctica actual con disoluciones de revestimiento no electrolítico de níquel, en las que se añade un álcali débil, tal como hidróxido de amonio, directamente a la disolución de revestimiento, durante el revestimiento (es decir, mientras la temperatura de la disolución está en el intervalo de trabajo) y sin prestar mucha atención al mezclado. Sin embargo, el uso de la anterior práctica con un álcali fuerte, tal como hidróxido de sodio, ha provocado invariablemente que la disolución de revestimiento se haga inestable, y afecta de modo perjudicial al revestimiento de níquel o provoca un fracaso catastrófico de la disolución de revestimiento. Por contraste, mediante el uso del procedimiento de esta invención, un álcali fuerte puede utilizarse de modo eficaz para ajustar y mantener el pH de estas disoluciones de revestimiento sin un efecto perjudicial.

Así, los inventores proponen un procedimiento mediante el cual una porción de la disolución de revestimiento se retira de forma continua o regular del tanque de revestimiento, y se enfría hasta menos de aproximadamente 60 °C (140 °F). Esta porción enfriada retirada de la disolución después se somete a un medio de mezclado y después se controla el pH y se ajusta añadiendo un álcali fuerte, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La concentración del hidróxido de metal alcalino que se añade a la porción enfriada retirada de la disolución de revestimiento es de entre aproximadamente 400 g/l y 700 g/l. La porción enfriada retirada de la disolución de revestimiento después se devuelve de forma continua o regular al tanque de revestimiento. Preferiblemente, la porción enfriada de la composición de revestimiento se calienta hasta por encima de aproximadamente 74 °C (165 °C) después de añadir el agente de ajuste del pH pero antes de devolver dicha porción al tanque de revestimiento. Si es necesario, la fuente soluble de iones de níquel, los agentes quelantes, y el agente reductor de hipofosfito se reponen en el tanque de revestimiento.

Para lograr el anterior procedimiento de una manera preferida, los inventores han propuesto un plan de procedimiento preferido, que se muestra esquemáticamente en la figura. Así, haciendo referencia a la figura, una porción de la disolución de revestimiento no electrolítico de níquel se retira del tanque de revestimiento, 1, a través de la tubería de retirada, 6, con el uso de una bomba de retirada, 7, y se envía a través del intercambiador de calor de enfriamiento, 8, en donde la disolución de revestimiento se enfría hasta menos de aproximadamente 60 °C (140 °F), hacia el tanque de reposición, 9. En el tanque de reposición, 9, el pH se controla y se ajusta con una disolución de un álcali fuerte, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La disolución del álcali fuerte debe comprender menos de aproximadamente 700 g/l del álcali fuerte. El níquel no electrolítico del tanque de reposición, 9, después se envía a través de la tubería de retorno, 11, mediante una bomba de retorno, 13, a través del intercambiador de calor de calentamiento, 12, en donde se vuelve a calentar hasta la temperatura de trabajo, hacia la presa de rebosamiento, 2, del tanque de revestimiento, 1. En la presa de rebosamiento, 2, la disolución se filtra a través de una membrana de filtración, 3, y después se devuelve continuamente al tanque de revestimiento, 1, a través de la tubería de reciclaje, 4, y la bomba de reciclaje, 5.

La invención se describirá con más detalle mediante el siguiente ejemplo, que debe tomarse solo como ilustración y no como limitación de ninguna manera.

Ejemplo I

Se preparó una disolución de revestimiento no electrolítico de níquel con la siguiente formulación:

ES 2 428 497 T3

Componente	Concentración
Sulfato de níquel	34 g/l
Ácido succínico	12 g/l
Ácido láctico (al 88%)	20 g/l
Glicina	20 g/l
Ácido málico	25 g/l
Hipofosfito de sodio	33 g/l
Hidróxido de potasio	hasta un pH de 4,8

5 La disolución después se colocó en un tanque de revestimiento calentado hasta una temperatura de 88 °C (190 °F). La disolución se empleó para revestir partes con níquel no electrolítico y, al mismo tiempo, fue procesada a través del equipo mostrado en la figura. En el tanque de reposición, todos los ingredientes se volvieron a añadir a la disolución de revestimiento, de modo que se mantuvo en una condición de revestimiento óptima. Además, en el tanque de reposición, el pH de la disolución se controló y se ajustó añadiendo una disolución de hidróxido de sodio 700 g/l.

10 La disolución se utilizó continuamente para el revestimiento no electrolítico de níquel hasta que la disolución alcanzó 6 recambios del metal. Durante este tiempo, el revestimiento no electrolítico de níquel fue aceptable en todos los aspectos.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento de revestimiento no electrolítico de níquel, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un sustrato con una composición de revestimiento contenida dentro de un tanque de revestimiento, comprendiendo dicha composición de revestimiento:

- 5 (a) una fuente soluble de iones de níquel;
(b) agentes quelantes;
(c) un agente reductor de hipofosfito; y
(d) un agente de ajuste del pH que comprende un hidróxido de metal alcalino;

10 en el que una porción de la composición de revestimiento se retira regular o continuamente del tanque de revestimiento, se enfría por debajo de 60 °C , y después el pH de la porción retirada y enfriada de la disolución de revestimiento se controla y se ajusta añadiendo el agente de ajuste del pH con mezclado, y después se devuelve la porción retirada y enfriada de la composición de revestimiento al tanque de revestimiento, en el que el agente de ajuste del pH es una disolución de un hidróxido de metal alcalino que comprende menos de 700 g/l del hidróxido de metal alcalino,

15 y dicho procedimiento **se caracteriza porque** dicha fuente soluble de iones de níquel, dichos agentes quelantes y dicho agente reductor de hipofosfito se reponen en el tanque de revestimiento,
en el que la disolución está exenta de iones amonio.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la porción retirada y enfriada de la composición de revestimiento se calienta por encima de 74 °C (165 °F) después de añadir el agente de ajuste del pH, pero antes de devolver dicha porción al tanque de revestimiento.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la porción retirada y enfriada de la composición de revestimiento se filtra antes de devolver dicha porción al tanque de revestimiento.

