

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 519**

51 Int. Cl.:

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2009 PCT/US2009/032547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009 WO09114217**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2009 E 09720501 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2242871**

54 Título: **Método para disolver níquel electrolíticamente en soluciones de níquelado no electrolítico**

30 Prioridad:

12.03.2008 US 46864

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

02.04.2018

73 Titular/es:

**MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**MICYUS, NICOLE, J.;
STENINECKER, CARL, P. y
BECKETT, DUNCAN, P.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 661 519 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

Método para disolver níquel electrolíticamente en soluciones de niquelado no electrolítico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método mejorado de reabastecimiento de la concentración de níquel de un baño de niquelado no electrolítico para evitar la introducción de aniones indeseados en el sistema.

10 **Antecedentes de la invención**

El metalizado no electrolítico se refiere a la reducción autocatalítica o química de iones metálicos en una solución acuosa a un metal que se deposita sobre un sustrato. Los baños de metalizado no electrolíticos típicos incluyen níquel no electrolítico y cobre no electrolítico, a modo de ejemplo y no como limitación. Los componentes del baño de metalizado no electrolítico incluyen una solución acuosa de iones metálicos, agentes reductores, agentes complejantes, estabilizadores del baño y un agente catalítico que opera a una concentración de iones metálicos específica y dentro del intervalo de temperatura y pH específicos del sistema. El sustrato de base, sobre el cual se deposita el metal, es normalmente de naturaleza catalítica. Por lo tanto, la preparación preferida produce un sustrato que tiene una superficie catalizada y una vez que se introduce el sustrato en la solución no electrolítica, comienza la deposición uniforme. Cantidades diminutas del metal que se debe depositar sobre el sustrato, es decir, níquel, cataliza adicionalmente la reacción. Después del recubrimiento de las superficies originales con metal, la deposición es autocatalítica. La deposición no electrolítica continúa, con la condición de que el ion metálico y el agente reductor se reabastezcan y se mantenga el pH apropiado del baño.

El niquelado no electrolítico generalmente deposita una aleación de níquel sobre un sustrato que es capaz de catalizar la deposición de esta aleación a partir de una solución del proceso que contiene iones níquel y un agente reductor químico adecuado que es capaz de reducir iones níquel en solución a níquel metálico. Estos agentes reductores normalmente incluyen borohidruro y iones hipofosfito. Normalmente, el niquelado no electrolítico se realiza utilizando iones hipofosfito como agente reductor. Como el hipofosfito reduce el níquel en la superficie catalítica, parte del fósforo se deposita conjuntamente con el níquel produciendo una aleación de níquel/fósforo que contiene entre aproximadamente 1 y 13 % de fósforo. Esta aleación tiene propiedades únicas en términos de resistencia a la corrosión y (después del tratamiento con calor) dureza y resistencia al desgaste. Las aplicaciones comunes del niquelado no electrolítico incluyen la electrónica, ordenadores, válvulas, partes de aviones y partes de fotocopiadoras y máquinas de escribir, a modo de ejemplo y no como limitación. Además de las propiedades únicas de las aleaciones de fósforo y níquel, el uso de un método químico en vez de uno electroquímico para producir estas aleaciones tiene ventajas en términos de distribución del espesor del depósito, obteniendo un revestimiento muy uniforme cuando se compara con los revestimientos producidos por métodos electroquímicos.

En el metalizado no electrolítico, los iones metálicos se reducen a metal por la acción de los agentes reductores químicos. Los agentes reductores se oxidan en el proceso. El catalizador puede ser el sustrato o la superficie metálica sobre el sustrato, que permite que ocurran las reacciones de reducción-oxidación con la deposición final del metal sobre el sustrato.

Las concentraciones de ion metálico y reductor se deben vigilar y controlar de cerca para mantener las relaciones apropiadas y para mantener el equilibrio químico global dentro del baño de metalizado. La velocidad de deposición de metalizado no electrolítico se controla seleccionando la temperatura, pH y concentraciones de ion metálico/reductor apropiados. Los agentes complejantes se pueden usar como inhibidores del catalizador para reducir el potencial de descomposición espontánea del baño no electrolítico.

El agente reductor químico usado de forma más común en el metalizado no electrolítico es el hipofosfito de sodio, dando como resultado la generación de aleaciones de fósforo y níquel. Otros incluyen borohidruro de sodio, dimetilamina borano y N-dietilamina borano, que tienen aleaciones de boro y níquel e hidrazina e hidrógeno, que dan aleaciones de níquel puro. Los baños de niquelado son generalmente de cuatro tipos: (1) fósforo y níquel alcalino; (2) fósforo y níquel ácido; (3) boro y níquel alcalino; y (4) boro y níquel ácido. Hay muchas formulaciones potenciales y actuales para los baños reductores de hipofosfito, borano e hidrazina. Sin embargo, En todos los casos el ion níquel se reduce a metal níquel y el agente reductor se oxida en su mayor parte pero, en una menor extensión, puede también volverse parte del depósito de níquel.

A pesar de las muchas ventajas de los depósitos de níquel no electrolítico desde el punto de vista de la ingeniería, la deposición del níquel no electrolítico genera un desperdicio significativo. A medida que la solución envejece, también se vuelve más viscosa y de esta manera la velocidad del metalizado y el brillo del depósito se pueden reducir. La mayor parte del hipofosfito usado para reducir el níquel se oxida a ortofosfito que permanece en la solución del proceso y aumenta en concentración hasta que se tiene que sustituir el baño.

El níquel se mantiene en la solución por la adición de una sal de níquel soluble, que es normalmente sulfato de níquel, cloruro de níquel, acetato de níquel, hipofosfito de níquel o combinaciones de uno o más de los anteriores. El

anión aumenta y limita la duración de la solución, junto con el producto de oxidación procedente del agente reductor, que es normalmente ortofosfito. En un sistema convencional, esto significa que solo aproximadamente 60 g/L de níquel se pueden depositar antes de que la concentración de las sales alcance los límites de solubilidad. En la mayoría de los procesos comerciales, la fuente de níquel es sulfato de níquel de manera que la solución del proceso también aumenta en ion sulfato. Durante la operación del baño, el pH tiende a caer debido a la generación de átomos de hidrógeno, que se deben neutralizar por la adición de un metal alcalino tal como soluciones de amoníaco, hidróxido sódico o carbonato potásico. Nuevamente, estos iones aumentan en concentración durante la operación de baño. En última instancia, el baño alcanza la saturación (o antes de ello la velocidad de la deposición de metal se vuelve demasiado lenta para la operación comercial) y debe reemplazarse.

Un método para extender la duración del baño es añadir níquel al baño como hipofosfito de níquel en vez de sulfato de níquel. Se puede producir por disolución de carbonato de níquel en ácido hipofosforoso. Sin embargo, el hipofosfito de níquel es un material relativamente caro y tiene una solubilidad limitada que da lugar a problemas con el mantenimiento del baño.

En un baño no electrolítico, se produce una reacción de oxidación-reducción que da como resultado productos de oxidación y níquel metálico. El pH disminuye con la eliminación de cationes metálicos dejando los aniones de la sal de níquel o el agente complejante y los productos de oxidación de los agentes reductores; es decir, hipofosfito a ortofosfito. Las concentraciones de ion níquel y de agente reductor disminuyen con la deposición. Es esencial que los agentes complejantes, los estabilizadores de baño y otros aditivos permanezcan en el baño en concentraciones aceptables mientras que el níquel se está depositando para prevenir la descomposición espontánea del baño y para minimizar el número de productos químicos que se deben vigilar y controlar.

Por lo tanto, se puede ver que los baños de níquel no electrolítico usados actualmente tienen una duración limitada. El pH del baño se debe ajustar constantemente sea con un ácido, normalmente ácido sulfúrico, o una base, normalmente hidróxido amónico. La combinación de la oxidación del hipofosfito que produce ortofosfito y la reducción de los iones níquel a níquel metálico normalmente da como resultado un exceso de acidez, lo que requiere la adición de hidróxido amónico para obtener el pH requerido.

Bolger *et al.*, en Environ. Sci. Technol., 36, 2273-2278 (2002) "Investigation Into Rejuvenation Of Spent Electroless Nickel Baths By Electrodialysis", investigan la permeoselectividad de la electrodiálisis para eliminar los contaminantes en un baño de níquel no electrolítico gastado mientras que se minimizan las pérdidas de iones valiosos del baño.

Vaughan en el documento US5716512 divulga un proceso y equipo para producir sales de metales, particularmente hipofosfito de níquel.

Los inventores de la presente invención han descubierto que al sumergir un ánodo de níquel sea directa o indirectamente usando una membrana de iones selectiva en el baño de níquel no electrolítico y pasando una corriente eléctrica a través del baño, preferentemente usando una disposición dividida en celdas con una membrana de intercambio catiónico perfluorada para separar el anolito y el catolito, el contenido de níquel del baño de metalizado se puede mantener sin la introducción de aniones indeseables. Esto permite que el baño se pueda usar para más renovaciones de metal que un baño mantenido de manera convencional, lo que minimiza la generación de desperdicios y mejora la consistencia de la velocidad de metalizado.

Otro beneficio inesperado del uso del proceso de la presente invención para mantener el contenido de níquel del baño de níquel no electrolítico es que el pH del baño es bastante más estable. Con un baño de níquel no electrolítico mantenido de manera convencional, el pH del baño cae durante la operación y se requieren adiciones de amoníaco o carbonato o hidróxido potásico, lo que a veces genera una inestabilidad localizada del baño. En la presente invención, el baño se mantiene por la disolución electrolítica del níquel y el pH permanece relativamente constante debido a que el equilibrio iónico de la solución se mantiene por el transporte de los iones hidrógeno a través de la membrana de intercambio catiónico al catolito (para reemplazar los iones hidrógeno descargados en el cátodo como hidrógeno). Lo anterior también contribuye a una mayor duración y estabilidad del baño.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método de reabastecimiento de la concentración de níquel en un baño de niquelado no electrolítico como se define en la reivindicación 1. Se definen otras características de la invención en las reivindicaciones dependientes.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una solución de baño de niquelado mejorada.

Otro objeto de la presente invención es extender la duración de un baño de niquelado no electrolítico evitando la adición de aniones indeseados al proceso.

Otro objeto adicional de la presente invención es mejorar la estabilidad del pH del baño y minimizar las adiciones de

aditivos correctores del pH.

Para este fin, la presente invención se refiere generalmente al uso de una celda electrolítica para disolver el níquel en una solución de níquelado no electrolítico. La presente invención se refiere también en general al uso de una celda separada para el cátodo, con una membrana para prevenir el paso de un níquel al cátodo de manera que no se deposite nada de níquel y el ánodo de manera que los demás constituyentes del baño no se oxiden durante la disolución del níquel.

En una realización, la presente invención se refiere a un método para mantener la concentración de iones níquel en un baño de níquel no electrolítico activo mediante la disolución electrolítica de níquel a partir de un ánodo de níquel sumergido en el baño, suministrando corriente a través de un contraelectrodo que consiste en un cátodo de plomo, titanio platinado o recubierto de óxido de iridio/tántalo, dicho cátodo estando separado del baño activo usando una membrana de intercambio iónico (perfluorada) y utilizando un catolito que consiste en ácidos sulfúrico, fosfórico, fosforoso o hipofosforoso o sales.

Descripción de las realizaciones preferidas

La presente invención se refiere a un método de reabastecimiento del contenido de níquel de los baños de níquelado no electrolíticos por disolución electrolítica de níquel en el baño de metalizado.

Para maximizar la eficacia de los baños de níquelado no electrolíticos, es necesario minimizar las adiciones de aniones indeseados.

En una realización, la presente invención se refiere a un método de reabastecimiento de la concentración de níquel en un baño de níquelado no electrolítico que comprende las etapas de:

- a) depositar el níquel no electrolítico procedente de un baño de níquelado no electrolítico sobre un sustrato;
- b) sumergir un ánodo de níquel en el baño de metalizado;
- c) completar el circuito utilizando un cátodo separado del baño de níquel por una membrana de intercambio iónico y usar un catolito que comprende un ácido o una sal del mismo; y
- d) pasar una corriente a través del baño, por lo que el níquel se disuelve en el baño de metalizado para mantener la concentración de níquel del baño y el hidrógeno se descarga desde el cátodo.

En una realización, el baño de metalizado de níquel comprende una fuente de iones níquel y una fuente de iones hipofosfito. La fuente de iones níquel puede ser cualquier fuente adecuada de iones níquel, incluyendo, por ejemplo, hipofosfito de níquel, pero es preferentemente sulfato de níquel.

El catolito normalmente comprende un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso y sales solubles.

El ánodo de níquel se selecciona normalmente del grupo que consiste en metal níquel y elementos adicionales que contienen metal níquel seleccionados del grupo que consiste en azufre, fósforo y carbón. En una realización preferida, el ánodo de níquel comprende Nickel S-Rounds en cesta de titanio, y la densidad de corriente del ánodo es preferentemente aproximadamente 30-40 Amperios/pie cuadrado.

La membrana de intercambio iónico es una membrana de intercambio catiónico. En una realización preferida, la membrana de intercambio catiónico es una membrana de intercambio catiónico perfluorada, tales como las membranas de intercambio iónico Nafion® (disponibles en DuPont de Nemours) o IONAC MC 3470 (fabricadas por Sybron Chemicals, Inc. Birmingham, NJ, EE.UU).

El cátodo se selecciona normalmente del grupo que consiste en titanio platinado, titanio recubierto de iridio/tántalo y plomo. Otros cátodos adecuados se podrían usar también en el proceso de la invención.

El baño de metalizado no electrolítico se opera normalmente a una temperatura en el intervalo entre aproximadamente 75 y aproximadamente 95 °C. Además, la densidad de corriente del cátodo se mantiene normalmente a aproximadamente 2,15-3,23 A/dm² (20-30 ASF). Uno de los beneficios de la presente invención es que el níquel se reabastece por un ánodo de níquel convencional, que se puede usar directamente en el tanque con la corriente anódica activada, o separado de la solución con una membrana. La capacidad de reabastecer el níquel electrolíticamente puede dar muchas ventajas, incluyendo (1) la reducción del coste para el usuario; (2) al no haber aniones introducidos con el níquel, la duración del baño aumenta por un factor de 2-3 veces; y (3) como el níquel se disuelve electrolíticamente, el pH en el baño aumenta lo que reduce la necesidad de corrección del pH y reduce la necesidad de la introducción de metales alcalinos potencialmente nocivos.

La celda se puede adaptar para el uso con todos los tanques usados de forma común, incluyendo, por ejemplo, acero inoxidable, polipropileno y titanio. Además, el fósforo en el depósito puede variar entre aproximadamente 1-13

ES 2 661 519 T3

por ciento en peso y/o el boro en el depósito puede variar entre aproximadamente 0,1-5 por ciento en peso.

Además, el depósito producido puede ser brillante a opaco dependiendo de los requisitos del cliente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reabastecer la concentración de níquel en un baño de niquelado no electrolítico, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 a) depositar el níquel no electrolítico procedente de un baño de niquelado no electrolítico sobre un sustrato;
b) sumergir un ánodo que comprende níquel en el baño de metalizado;
c) completar el circuito utilizando un cátodo separado del baño de niquelado no electrolítico por una membrana de intercambio iónico y usando un catolito que comprende una solución acuosa de un ácido o una sal; y
10 d) pasar una corriente a través del baño, por lo que el níquel se disuelve en el baño de niquelado no electrolítico.
2. El metodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el baño de niquelado no electrolítico comprende una fuente de iones níquel y una fuente de iones hipofosfito.
- 15 3. El metodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catolito comprende un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso y sales solubles.
4. El metodo de acuerdo con la reivindicación 2, donde la fuente de iones níquel es sulfato de níquel.
- 20 5. El metodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ánodo de níquel se selecciona del grupo que consiste en metal níquel y elementos adicionales que contienen metal níquel seleccionados del grupo que consiste en azufre, fósforo y carbón.
6. El metodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la membrana de intercambio iónico comprende una
25 membrana de intercambio iónico perfluorada.
7. El metodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el cátodo se selecciona del grupo que consiste en titanio platinado, titanio recubierto de iridio/tántalo y plomo.
- 30 8. El metodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el baño de niquelado no electrolítico se opera a una temperatura de entre 75 y 95 °C.
9. El metodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la densidad de la corriente del cátodo se mantiene en 2,
35 2,15-3,23 A/dm² (20-30 ASF).
10. El método de la reivindicación 1, en el que el ánodo se separa del baño de niquelado no electrolítico por una segunda membrana de intercambio iónico.