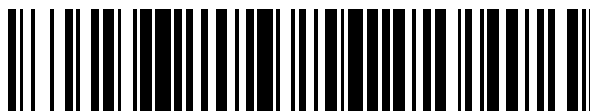


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 205**

51 Int. Cl.:

C23C 18/16 (2006.01)

C25D 21/22 (2006.01)

B01J 47/02 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2005** **E 05025726 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 1803837**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la purificación de soluciones de proceso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.02.2019

73 Titular/es:
MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US

72 Inventor/es:
WERNER, CHRISTOPH DR.;
FUHRMANN, AXEL DR. y
MÖBIUS, ANDREAS PROF. DR.

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 698 205 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

Procedimiento y dispositivo para la purificación de soluciones de proceso

5 La presente invención se refiere a un procedimiento así como a un dispositivo para la purificación de una solución de proceso que puede usarse en la técnica de superficie, en particular de un electrolito para la deposición galvánica o autocatalítica de una capa de metal o de aleación de metal sobre un sustrato, que son adecuados para separar sustancias perturbadoras orgánicas e inorgánicas de la solución de proceso al menos parcialmente y por consiguiente elevar la duración de uso de la solución de proceso.

10 Los baños de proceso en la técnica de superficie están sujetos a una modificación mediante el intercambio de materias pretendido, la introducción de agua e impurezas, el arrastre de electrolito y otras influencias tal como evaporación, reacción secundaria anódica o catódica, absorción de componentes del aire hasta obtener una dosificación errónea. Esto conduce a que de manera continua o en determinados intervalos deba realizarse una regeneración de las soluciones de proceso usadas, cuando deben evitarse una nueva preparación y la eliminación unida a ello de la antigua solución de proceso. Por el estado de la técnica se conocen los más diversos procedimientos para la separación de sustancias perturbadoras individuales de soluciones de proceso, en particular de electrolitos. En este caso pueden mencionarse en particular procedimientos de filtración, oxidación, extracción así como diálisis.

20 Los procedimientos mencionados se subdividen en cada caso en distintos subprocedimientos. Así se conoce filtrar las soluciones de proceso para la separación de partículas tal como laminillas de metal, partículas de polvo, coloides, microorganismos, lodos de ánodo etc.. Para ello se filtran las soluciones de proceso por medio de filtros adecuados, eventualmente con ayuda de materias auxiliares de filtración tal como Celite o carbón activo para separar las partículas perturbadoras de la solución de proceso. Es desventajoso en este procedimiento que en el transcurso de la filtración se forma en el filtro una torta de filtro que puede conducir a un aumento de la resistencia de flujo delante del filtro hasta finalmente a una obstrucción del filtro. Por medio de alto gasto mecánico, por ejemplo mediante el uso de filtros de banda es posible mantener la resistencia de flujo del dispositivo de filtro a un valor constante.

30 Las sustancias perturbadoras que pueden separarse con la filtración dependen de la configuración del filtro en cuanto al tamaño de poro y a la elección de correspondientes materias auxiliares de filtración.

35 Una forma de configuración de la filtración es la micro- o ultrafiltración con filtros de membrana adecuados. Los filtros de membrana usados en este caso presentan tamaños de poro muy pequeños con una alta capacidad de retención, sin embargo conducen desventajosamente a una alta resistencia de flujo. Principalmente se usa la micro- o ultrafiltración para baños de desengrasado o baños de decapado ácidos o alcalinos.

40 Los procedimientos de filtración tienen en común que las sustancias perturbadoras disueltas completamente en las soluciones de proceso no pueden separarse con esta técnica de las soluciones de proceso.

45 Muchas soluciones de proceso usadas en la técnica de superficie presentan sin embargo partes constituyentes orgánicas, que se degradan en el transcurso del proceso de tratamiento y finalmente forman productos de degradación que alteran la química del proceso. En muchos casos, estos productos de degradación perturbadores están completamente disueltos en la solución de proceso y no pueden captarse con procedimientos de filtración.

Un procedimiento para la separación de estos productos de degradación orgánicos es la oxidación de los productos de degradación con por ejemplo oxidación con UV-H₂O₂.

50 Según esto se tratan al menos volúmenes parciales de un baño de proceso, por ejemplo de un electrolito de níquel brillante, con UV/H₂O₂. Las partes constituyentes orgánicas del electrolito se oxidan de manera discontinua fuera del baño. Todos los compuestos orgánicos, productos de degradación y también los agentes formadores de brillo y agentes humectantes eficaces se oxidan. Como producto final de un tratamiento de este tipo se obtiene en el caso de un electrolito de níquel brillante una mezcla de reacción básica de Watt, que puede añadirse mediante mezclado de nuevo al baño de proceso. Los aditivos eficaces tal como agentes formadores de brillo y agentes humectantes, que se han oxidado igualmente en el transcurso de la oxidación con UV/H₂O₂, deben dosificarse posteriormente de manera correspondiente. Además de este inconveniente, la oxidación con UV/H₂O₂ no es adecuada para separar sustancias perturbadoras inorgánicas tal como por ejemplo iones extraños de las soluciones de proceso.

60 Otra posibilidad de la purificación de soluciones de proceso la ofrece la extracción de líquido/líquido con agentes de extracción líquidos adecuados. Según esto, con ayuda de un agente de extracción líquido se separan impurezas del líquido portador, por ejemplo un electrolito galvánico que va a purificarse. El transporte de materia que tiene lugar a este respecto de un fluido a otro resulta de las distintas solubilidades de la materia en los fluidos y el gradiente de concentración imperante.

65

El agente de extracción y el líquido portador debían ser a este respecto a ser posible insolubles uno en otro para garantizar una buena separación y al mismo tiempo para arrastrar a ser posible poco disolvente. En la práctica, una de las dos fases es acuosa, la otra es un disolvente orgánico o bien una solución de agentes de extracción en un disolvente orgánico.

5 Dado que en el caso de la extracción se trata de una distribución entre dos fases no miscibles, se realiza el intercambio y el ajuste de equilibrio a través del límite de fases. Una superficie límite de fases grande acelera el ajuste de equilibrio. A escala técnica se realizan por tanto aplicaciones de extracción según el principio de *mixer-settler*. Según esto se mezclan (*mixer*) en una primera cámara el agente de extracción y el líquido portador cargado (electrolito) entre sí. A través de una presa llega la mezcla al denominado *settler*, la cámara de deposición. En este caso pueden separarse de nuevo las fases. Las fases separadas se separan entonces por separado de la cámara. Si el resultado de la extracción no corresponde aún a los requerimientos, pueden conectarse una detrás de otra varias unidades de *mixer-settler*.

15 Una condición previa para una aplicación con éxito de la extracción de líquido/líquido es que se encuentre un disolvente que disuelva de manera selectiva la impureza que va a separarse, que puede separarse bien de nuevo y que las bajas cantidades residuales que queden en el electrolito no alteren el objetivo de aplicación de la solución de proceso.

20 Una forma de configuración de la extracción de líquido/líquido es la extracción soportada con membrana con ayuda de módulos de fibras huecas. Según esto se separan el agente de extracción orgánico y el líquido portador (electrolito) mediante una membrana porosa. En el caso de una membrana hidrófoba microporosa, la fase orgánica humedecerá la membrana de manera espontánea e intentará llegar a través de los poros al otro lado de la membrana. Esta irrupción puede evitarse mediante una ligera sobrepresión en el lado del líquido portador. La intersección entre la fase acuosa y orgánica puede inmovilizarse así en la boca del poro. La fuerza propulsora para el intercambio de materia es también en este caso el gradiente de concentración. Los líquidos se conducen pasando por los dos lados de la membrana. La velocidad de flujo de las dos fases puede variarse a este respecto a través de un amplio intervalo. Ventajosamente, con la extracción de líquido/líquido con membrana soportada con fibras huecas pueden tratarse también sistemas con tendencia a la formación de emulsiones. Además, un correspondiente dispositivo para la extracción de líquido/líquido soportada con módulo de fibras huecas requiere claramente menos piezas móviles en comparación con la extracción según el principio de *mixer-settler*.

25 Los procedimientos de extracción de líquido/líquido tienen en común que están limitados a correspondientes sistemas de líquido de extracción/líquido portador no miscibles y con ayuda de la extracción de líquido/líquido no pueden separarse por regla general sustancias perturbadoras inorgánicas tal como por ejemplo iones extraños de las soluciones de proceso.

30 Otro procedimiento conocido por el estado de la técnica para la purificación de soluciones de proceso son los procedimientos de diálisis tal como diálisis de difusión o electrodiálisis. En la diálisis selectiva de iones se usa tal como en la extracción un gradiente de concentración para el transporte de materia entre las fases, sin embargo usando membranas de intercambio de iones hidráulicamente herméticas.

35 El núcleo de una instalación de este tipo está constituido por las membranas que se cohesionan según el tipo de prensa de filtro. Por las membranas selectivas de aniones se retienen teóricamente todos los cationes, excepto los iones hidrógeno, que debido a su pequeño tamaño y alta movilidad sin embargo atraviesan la membrana. Al mismo tiempo difunden los aniones y los iones hidronio. Sólo los ácidos de fuerte disociación ofrecen por tanto buenas condiciones previas para una aplicación.

40 La solución de proceso que va a purificarse y la solución de diálisis que va a usarse, por ejemplo agua, fluyen a través del apilamiento de membrana por regla general en el principio de contracorriente. Los dos líquidos están separados entre sí por membranas y bastidores que permiten la distribución en forma alterna.

45 Además de las membranas selectivas de aniones pueden usarse también membranas selectivas de cationes o combinaciones de membranas selectivas de aniones y cationes.

50 Una forma de configuración de la diálisis es la electrodiálisis que representa un proceso electroquímico, en el que con membranas de intercambio de iones y la fuerza propulsora de un campo eléctrico se separan o bien se intercambian y eventualmente se concentran partes constituyentes iónicas de una solución.

55 Según esto, el campo eléctrico aplicado puede reforzar o también invertir el transporte de materia hacia el gradiente de concentración.

60 Los dispositivos de electrodiálisis son adecuados para separar de manera selectiva también iones disueltos en las soluciones de proceso. Desventajosamente son sensibles las membranas usadas y, en particular en el caso de la electrodiálisis, el procedimiento está unido a un alto gasto de energía.

65

Además de los procedimientos ya descritos se conoce por el documento DE 43 28 876 A1 así como el documento DE 43 18 793 A1 usar un polímero adsorbedor para la eliminación de sustancias perturbadoras orgánicas. Según esto se adsorben las sustancias perturbadoras orgánicas al menos parcialmente en la superficie de polímeros adsorbedores y así se retiran de la solución de proceso. Ventajosamente puede realizarse un procedimiento de este tipo de manera continua y el polímero adsorbedor usado puede regenerarse con soluciones adecuadas, por ejemplo con una solución de oxidación que contiene peróxido de hidrógeno.

El documento DE 43 28 876 A1 divulga un procedimiento para la prolongación del tiempo de uso de soluciones de electrolito mediante eliminación de sustancias perturbadoras orgánicas con ayuda de polímeros adsorbedores que pueden regenerarse. A este respecto se tratan soluciones de electrolito que se usan por ejemplo en la deposición galvánica de revestimientos y capas de metal y en las que como consecuencia de reacciones se han convertido las partes constituyentes orgánicas en sustancias secundarias indeseadas. El objetivo de la invención es la eliminación económica de las sustancias perturbadoras orgánicas con ayuda de agentes adsorbentes que pueden regenerarse, especialmente con polímeros adsorbedores, no produciéndose o produciéndose pérdidas de electrolito sólo mínimas y realizándose la regeneración de los agentes adsorbentes con ácidos o bases inorgánicos. A este respecto se consigue la completa desorción de las mezclas adsorptivas mediante un tratamiento previo oxidativo de los agentes adsorbentes cargados y las posteriores etapas de regeneración.

Otros procedimientos y dispositivos para la purificación de líquidos de procedimiento se describen en los documentos US 5 885 462 A, US 3 663 403 A, DE 40 31 526 A1 o JP 59197555 A.

El documento US 2002/153254 divulga un sistema y un procedimiento para la separación selectiva de una o varias impurezas orgánicas e inorgánicas y también preferentemente una o varias impurezas inorgánicas de baños de revestimiento. En particular, este documento se refiere al uso de una fuente de energía en combinación con agentes de oxidación químicos, solos o en unión con un catalizador para oxidar impurezas orgánicas en el baño de plaquado hasta un nivel, de modo que el baño de electroplaquado pueda recuperarse y usarse de nuevo ajuste químico adecuado. El procedimiento de tratamiento oxidativo puede ser un proceso continuo o un proceso discontinuo que se realiza en un único paso. Las sustancias orgánicas restantes, en caso deseado, y los iones cloruro en el baño se separan mediante un tratamiento de quimiosorción o fisiorción de la solución. Las impurezas inorgánicas se separan del baño de electroplaquado mediante resinas de intercambio de iones selectivas o electrodiálisis, mientras que las partículas coloidales suspendidas y en forma particulada se separan mediante filtración antes de que se recicle el baño de plaquado tratado.

Andreas Möbius *et al.* divulgan en "Möglichkeiten der Prozessbadregenerierung vertieft am Beispiel von Nickelelektrolyten" en GALVANOTECHNIK, tomo 9, septiembre 2005, páginas 2054-2062, que los baños de proceso en la técnica de superficie están sujetos a una modificación mediante el intercambio de materias pretendido, la introducción de agua e impurezas, el arrastre de electrolito y otras influencias tal como evaporación, están sujetos a reacciones secundarias anódicas o catódicas, absorción de componentes del aire (por ejemplo absorción de dióxido de carbono en electrolitos alcalinos, polvo, microorganismos, hasta obtener una dosificación errónea. Es decir debe realizarse de manera continua o en intervalos determinados una regeneración de los electrolitos, cuando no se quiera trabajar con nueva preparación y eliminación. Para evitar esto se ofrecen muchos procedimientos distintos, que deben mejorar la capacidad de limpieza del electrolito. En esta contribución se describen los sistemas.

Un inconveniente de este procedimiento es sin embargo que el polímero adsorbedor deba adaptarse a la sustancia perturbadora orgánica que va separarse en cada caso y separe sólo ésta de manera muy selectiva. Además, con ayuda de esta técnica no pueden separarse sustancias perturbadoras inorgánicas, tal como por ejemplo iones extraños.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es mostrar un procedimiento así como un dispositivo que sean adecuados para separar una pluralidad de sustancias perturbadoras de la solución de proceso que va a purificarse con la superación de los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica de maneja sencilla y económica.

Este objetivo se consigue con respecto al procedimiento mediante un procedimiento para la purificación de una solución de proceso que puede usarse en la técnica de superficie, en particular de un electrolito para la deposición galvánica o autocatalítica de una capa de metal sobre un sustrato, por medio de una resina polimérica que es adecuada para absorber impurezas de la solución de proceso y a este respecto separar las impurezas al menos parcialmente de la solución de proceso, que está caracterizado por que la solución de proceso se lleva a contacto sucesivamente con al menos dos resinas poliméricas o flujos parciales de la solución de proceso se llevan a contacto de manera paralela con al menos dos resinas poliméricas, en el que las resinas poliméricas se diferencian en cuanto a sus propiedades físico-químicas. A este respecto, el uso de los polímeros adsorbedores no está limitado a un baño. Éstos pueden incorporarse también al material de enjuagado o bien al material enjuagado más concentrado de una cascada de lavado y puede reconducirse el agua de lavado purificada eventualmente con concentración. El término solución de proceso comprende por consiguiente un baño o material de enjuagado.

Las resinas poliméricas en el sentido de la invención son según esto resinas adsorbedoras y/o resinas de intercambio de iones, que son adecuadas para separar al menos parcialmente impurezas orgánicas y/o inorgánicas

de la solución de proceso. Esto comprende resinas adsorbedoras orgánicas con y sin grupos funcionales y/o polímeros adsorbedores inorgánicos tal como silicatos, aluminosilicatos, nitruros de boro y también zeolitas. Los polímeros adsorbedores orgánicos pueden ser poliacrilatos reticulados, poliestireno, poliacrilamida y copolímeros de divinilbenceno/estireno.

5 Por propiedades físico-químicas de las resinas poliméricas en el sentido de la invención ha de entenderse en particular su capacidad de adsorción, la capacidad de intercambio de iones, el tamaño de grano o tamaño de poro.

10 La solución de proceso se lleva a contacto de acuerdo con la invención con las resinas poliméricas en dispositivos de alojamiento individuales, separados uno de otro para las resinas poliméricas con la solución de proceso. Ventajosamente, los dispositivos de alojamiento individuales para las resinas poliméricas están conectados entre sí de manera técnica de flujo de modo que la solución de proceso que va a purificarse puede conducirse sucesivamente por los dispositivos de alojamiento o en cada caso flujos parciales de la solución de proceso pueden conducirse de manera paralela por los dispositivos de alojamiento.

15 Las resinas poliméricas pueden regenerarse de acuerdo con la invención por medio de soluciones de regeneración adecuadas. Para ello se regeneran las resinas poliméricas en los dispositivos de alojamiento mediante contacto de las resinas poliméricas con la solución de regeneración. Ventajosamente pueden regenerarse las resinas poliméricas independientemente entre sí con distintas soluciones de regeneración. En una forma de configuración del procedimiento de acuerdo con la invención se regeneran las resinas poliméricas al menos parcialmente con la misma solución de regeneración.

20 En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención se transporta la solución de proceso al menos parcialmente desde un baño de proceso hacia un dispositivo adsorbedor, presentando el dispositivo adsorbedor al menos tres dispositivos de alojamiento para el alojamiento de al menos dos resinas poliméricas distintas, de manera que la solución de proceso se lleva a contacto sucesivamente con las resinas poliméricas que se encuentran en las unidades de alojamiento, alojando los dos primeros dispositivos de alojamiento resinas poliméricas que son adecuadas para adsorber impurezas orgánicas de la solución de proceso al menos parcialmente y alojando el último dispositivo de alojamiento una resina de intercambio de iones que es adecuada para separar impurezas inorgánicas al menos parcialmente de la solución de proceso.

25 En una configuración de este tipo del procedimiento de acuerdo con la invención puede cargarse al menos la resina de intercambio de iones ventajosamente antes del contacto con la solución de proceso con una sustancia contenida en la solución de proceso, que se descompone o bien se consume en el transcurso del proceso de tratamiento técnico de superficie y por tanto debe complementarse en la solución de proceso, de modo que durante el contacto de la solución de proceso con la resina de intercambio de iones cargada se emita la sustancia a la solución de proceso, con la condición de que la cantidad de sustancia descompuesta o bien consumida en el proceso de tratamiento técnico de superficie se complemente al menos parcialmente en la solución de proceso.

40 En particular es adecuado el procedimiento de acuerdo con la invención para la purificación de electrolitos para el revestimiento galvánico o autocatalítico de una superficie con una capa de metal.

45 La resina polimérica que puede usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención es ventajosamente al menos una resina del grupo que está constituido por copolímero de divinilbenceno/estireno.

La resina polimérica usada en el procedimiento de acuerdo con la invención puede regenerarse con una o varias soluciones de regeneración del grupo que está constituido por agua, una solución acuosa alcalina, una solución acuosa alcohólica, una solución alcohólica alcalina, una solución ácida o una solución alcohólica ácida.

50 Además, la solución de regeneración puede presentar un agente de oxidación o un agente de reducción para la regeneración de la resina polimérica.

Ventajosamente, al menos una solución de regeneración presenta peróxido de hidrógeno como agente de oxidación.

55 La solución de regeneración puede presentar el agente de oxidación o de reducción en una concentración entre aprox. el 0,1 % y aprox. el 10 % en peso, preferentemente entre el 1 % y el 5 % en peso, aún más preferentemente entre el 1,5 % y el 3 % en peso.

60 Mediante el tratamiento de las resinas poliméricas cargadas con sustancias perturbadoras orgánicas con una solución de regeneración que contiene un agente de oxidación se oxidan las sustancias perturbadoras orgánicas. Ha resultado que las sustancias perturbadoras orgánicas oxidadas no se adsorben de nuevo por las resinas poliméricas usadas. Mediante esto puede usarse la solución que contiene agente de oxidación ventajosamente varias veces para la regeneración de las resinas poliméricas, lo que representa otra ventaja económica y ecológica del procedimiento de acuerdo con la invención.

65

La resina de intercambio de iones que puede usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a contacto tras la regeneración y antes del contacto con la solución de proceso con una solución que contiene sacarina, cargándose la resina de intercambio de iones con sacarina. Además pueden cargarse también las resinas adsorbedoras con sustancias adecuadas activas para el revestimiento.

Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención pueden purificarse continuamente soluciones de proceso. Además puede combinarse el procedimiento de acuerdo con la invención con otros procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la purificación de soluciones de proceso tal como filtración, diálisis, electrodiálisis, UV- H_2O_2 , oxidación con UV. H_2O_2 , extracción, cristalización, precipitación.

Con respecto al dispositivo se logra el objetivo mediante un dispositivo para la purificación de una solución de proceso en la técnica de superficie, en particular de un electrolito para la deposición galvánica o autocatalítica de una capa de metal sobre un sustrato, que presenta al menos dos dispositivos para el alojamiento de una resina polimérica, que está caracterizado por que los dispositivos para el alojamiento de una resina polimérica están conectados de manera técnica de flujo de modo que la solución de proceso fluya a través de los dispositivos para el alojamiento de una resina polimérica sucesivamente o en cada caso flujos parciales de la solución de proceso fluyan a través de los dispositivos de manera paralela, alojando los dispositivos resinas poliméricas distintas en cuanto a sus propiedades físico-químicas.

En una configuración del dispositivo de acuerdo con la invención, un dispositivo para el alojamiento de una resina polimérica aloja una resina de intercambio de iones.

Además, los dispositivos para el alojamiento de una resina adsorbedora y/o de una resina de intercambio de iones pueden estar conectados con al menos una reserva de una solución de regeneración de manera técnica de flujo de modo que para la regeneración de las resinas fluyan a través de los dispositivos sucesivamente la solución de regeneración o en cada caso fluya un flujo parcial de la solución de regeneración de manera paralela.

Los dispositivos para el alojamiento de una resina adsorbedora alojan de acuerdo con la invención al menos una resina adsorbedora del grupo que está constituido por poliacrilatos, poliestireno, poliacrilamida y copolímeros de divinilbenceno/estireno.

El dispositivo para el alojamiento de una resina de intercambio de iones aloja de acuerdo con la invención al menos una resina de intercambio de iones del grupo que está constituido por resinas de intercambio de iones fuertemente ácidas, fuertemente básicas, moderadamente ácidas, moderadamente básicas, débilmente ácidas o débilmente básicas.

La figura 1 muestra una configuración de un dispositivo de acuerdo con la invención.

En la figura 1 se muestra una configuración de un dispositivo de acuerdo con la invención. Una solución de proceso que va a purificarse se extrae de un baño de proceso y se alimenta a través de una entrada 4 al dispositivo 14 para el tratamiento de la solución de proceso. El dispositivo 14 presenta dos dispositivos 1 y 2 para el alojamiento de una resina adsorbedora y un dispositivo 3 para el alojamiento de una resina de intercambio de iones. La entrada 4 está conectada con los dispositivos 1, 2 y 3 de manera técnica de flujo de modo que las soluciones de proceso extraídas del baño de proceso pueden fluir a través de los dispositivos 1, 2 y 3 al menos parcialmente de manera paralela y/o sucesivamente y se alimentan a continuación a través de un retorno 5 de nuevo al baño de proceso. Los dispositivos 1, 2 y 3 presentan una entrada 10 para una solución de regeneración ácida, así como entradas 11, 12 y 13 para una solución que contiene agente de oxidación, una solución de regeneración alcalina y agua de lavado. Además, los dispositivos 1, 2 y 3 presentan retornos 10a, 11a y 12a para las correspondientes soluciones de regeneración. Mediante esto pueden llevarse a contacto la resina adsorbedora y la resina de intercambio de iones que se encuentran en los dispositivos 1, 2 y 3 para la regeneración independientemente entre sí con las soluciones de regeneración y/o la solución de agente de oxidación y pueden recogerse las soluciones tras el contacto con la resina adsorbedora y/o la resina de intercambio de iones de manera separada. Las soluciones de regeneración pueden usarse por consiguiente múltiples veces para la regeneración de la resina adsorbedora y/o resina de intercambio de iones.

Ejemplo:

Un electrolito para la deposición sin corriente de capas de níquel sobre superficies de sustrato se extrae del baño de revestimiento y se alimenta a un dispositivo de acuerdo con la invención. El dispositivo de acuerdo con la invención presenta una columna rellena con una resina adsorbedora de copolímero de divinilbenceno/estireno así como una columna rellena con una resina de intercambio de iones ácida. El electrolito de níquel extraído del baño de proceso se lleva a contacto por medio de una bomba sucesivamente con la resina adsorbedora y la resina de intercambio de iones, adsorbiendo la resina adsorbedora los productos de degradación orgánicos que se encuentran en el electrolito de níquel y alojando la resina de intercambio de iones los iones perturbadores que se encuentran en el electrolito, tal como por ejemplo iones aluminio, e intercambiándolos por iones hidrógeno.

Por medio de conexión técnica de flujo adecuada puede fluir inicialmente a través de la columna adsorbedora y la columna de intercambio de iones también de manera paralela en cada caso un flujo parcial de la solución de proceso. Esto permite también un bypass de la columna adsorbedora para poder regenerar la resina adsorbedora eventualmente de manera separada de la resina de intercambio de iones.

5 Para la regeneración están conectadas la columna adsorbedora y la columna de intercambio de iones en el modo descrito anteriormente con correspondientes reservas de distintas soluciones de regeneración. El polímero adsorbedor puede regenerarse por medio del siguiente procedimiento de regeneración:

- 10
1. lavar con agua
 2. regenerar con una solución al 2,5 % de H₂O₂/al 2,5 % de HCl durante aprox. 2 horas
 3. regenerar con una solución al 6 % de NaOH.

15 En una última etapa puede acidificarse la resina adsorbedora regenerada de manera alcalina con una solución de ácido sulfúrico débil para impedir una precipitación de sales de níquel. Tras las etapas 2º y/o 3º pueden seguir etapas de lavado opcionales.

20 Otros ejemplos de procedimientos de revestimiento técnicos de superficie en los que pueden usarse el procedimiento de acuerdo con la invención y el dispositivo de acuerdo con la invención son por ejemplo la deposición de una capa de níquel brillante o de una capa de níquel semibrillante sobre sustratos tal como se conocen por el Taschenbuch für Galvanotechnik, 13ª edición 1988 o *puls reverse plating* de baños de cobre, tal como se conocen por el documento EP 05009183.

25 La invención puede aplicarse también en un baño ácido de estaño/plata para la deposición electrolítica de capas de aleación de plata libres de plomo, que se hace funcionar con un ánodo insoluble. Según esto se producen productos de degradación que deben separarse. Un intercambiador de cationes usado en combinación con polímeros adsorbedores puede cargarse previamente y posteriormente de manera periódica con estaño. El baño de estaño ácido eluye estaño del intercambiador de cationes que por el contrario debería dosificarse posteriormente. Mediante la elución del intercambiador de cationes no se introducen aniones adicionales perturbadores, es decir ya no se eleva la carga de aniones. La resina adsorbedora puede regenerarse tal como en los otros ejemplos con H₂O₂ y NaOH.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención así como el dispositivo de acuerdo con la invención pueden usarse también con los electrolitos conocidos por el documento EP 1 408 141 A1 para la deposición de bronce.

40 Mediante la configuración del procedimiento de acuerdo con la invención así como del dispositivo de acuerdo con la invención como sistema de múltiples columnas se garantiza que el polímero adsorbedor individual y el polímero de intercambio de iones pueden regenerarse de manera separada entre sí y así pueden adaptarse en cuanto a sus propiedades adsorción o bien de intercambio de iones al electrolito por intervalos amplios. Además, mediante el uso del procedimiento de acuerdo con la invención y del dispositivo de acuerdo con la invención se requieren volúmenes de solución de regeneración y volúmenes de lavado más bajos.

Lista de números de referencia

- 45
- | | |
|----|--|
| 1 | columna adsorbedora |
| 2 | columna adsorbedora |
| 3 | columna de intercambio de iones |
| 4 | entrada de baño de proceso |
| 5 | retorno al baño de proceso |
| 50 | 6 bypass |
| | 7 conducción |
| | 8 conducción |
| | 9 conducción |
| | 10 entrada de solución de regeneración ácida |
| 55 | 10a retorno de solución de regeneración ácida |
| | 11 entrada de solución que contiene agente de oxidación |
| | 11a retorno de solución que contiene agente de oxidación |
| | 12 entrada de solución de regeneración alcalina |
| | 12a retorno de solución de regeneración alcalina |
| 60 | 13 entrada de agua |
| | 14 dispositivo para la purificación de una solución de proceso |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la purificación de una solución de proceso que puede usarse en la técnica de superficie, en el que la solución de proceso es un electrolito para la deposición galvánica o autocatalítica de una capa de metal sobre un sustrato, por medio de una resina polimérica que es adecuada para adsorber impurezas de la solución de proceso y separar con ello las impurezas al menos parcialmente de la solución de proceso, **caracterizado por que** la solución de proceso se pone en contacto sucesivamente con al menos una primera y una segunda resinas poliméricas o en cada caso flujos parciales de la solución de proceso se ponen en contacto de manera paralela con al menos una primera y una segunda resinas poliméricas, estando la primera y la segunda resinas poliméricas dispuestas en dispositivos de alojamiento separados uno de otro, y por que con la primera resina polimérica se separan al menos parcialmente impurezas orgánicas del baño de proceso, seleccionándose la primera resina polimérica del grupo que está constituido por poliacrilato, poliestireno, poliacrilamida y copolímeros de divinilbenceno/estireno, y por que con la segunda resina polimérica se separan al menos parcialmente impurezas inorgánicas de la solución de proceso, siendo la segunda resina polimérica una resina de intercambio de iones.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las resinas poliméricas se regeneran por medio al menos de una solución de regeneración adecuada.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** al menos la resina de intercambio de iones antes del contacto con la solución de proceso se carga con una sustancia contenida en la solución de proceso, que durante el contacto de la solución de proceso con la resina de intercambio de iones se emite al menos parcialmente a la solución de proceso.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 y 3, **caracterizado por que** la solución de regeneración presenta un agente de oxidación o un agente de reducción.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la solución de proceso se purifica continuamente por medio del procedimiento.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se combina con al menos otro procedimiento para la purificación de soluciones de proceso.
- 40 7. Dispositivo para la purificación de un electrolito para la deposición galvánica o autocatalítica de una capa de metal sobre un sustrato, que presenta al menos un primer y un segundo dispositivos para el alojamiento de resinas poliméricas distintas en cuanto a sus propiedades fisico-químicas, **caracterizado por que** en el primer dispositivo está alojada una primera resina polimérica para la separación al menos parcial de impurezas orgánicas del baño de proceso, seleccionándose la primera resina polimérica del grupo que está constituido por poliacrilatos, poliestireno, poliacrilamida y copolímeros de divinilbenceno/estireno, y por que en el segundo dispositivo está alojada una segunda resina polimérica para la separación al menos parcial de impurezas inorgánicas de la solución de proceso, siendo la segunda resina polimérica una resina de intercambio de iones, y por que los al menos dos dispositivos para el alojamiento de una resina polimérica están conectados de manera técnica de flujo de modo que las soluciones de proceso fluyen sucesivamente a través de los dispositivos para el alojamiento de una resina polimérica o en cada caso flujos parciales de la solución de proceso fluyen de manera paralela a través de los dispositivos.
- 45 8. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** los dispositivos para el alojamiento de una resina polimérica están conectados de manera técnica de flujo con al menos una reserva de una solución de regeneración de modo que a través de los dispositivos para el alojamiento de una resina polimérica para la regeneración de las resinas puede fluir sucesivamente la solución de regeneración o en cada caso pueden fluir de manera paralela flujos parciales de la solución de regeneración a través de los dispositivos.
- 50 9. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8, en donde el dispositivo para el alojamiento de la segunda resina polimérica aloja al menos una resina de intercambio de iones del grupo que está constituido por una resina de intercambio de iones fuertemente ácida, fuertemente básica, moderadamente ácida, moderadamente básica, débilmente ácida o débilmente básica.
- 55

