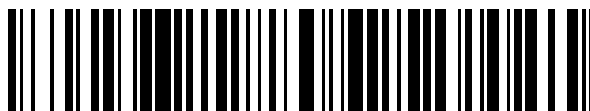


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 874**

51 Int. Cl.:

**C25D 21/12** (2006.01)

**C25D 21/14** (2006.01)

**C23C 18/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2007 PCT/EP2007/000658**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2007 WO07088008**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2007 E 07703047 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 1979511**

54 Título: **Procedimiento para el revestimiento de superficies de sustrato**

30 Prioridad:

**02.02.2006 EP 06002099**

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

**01.04.2019**

73 Titular/es:

**MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)  
245 Freight Street  
Waterbury, CT 06702 , US**

72 Inventor/es:

**HORSTHEMKE, HELMUT y  
STARK, FRANZ-JOSEF**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 706 874 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 para el revestimiento de superficies de sustrato

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento de superficies de sustrato con una capa de metal o de óxido en un baño de revestimiento.

10 En el ámbito de la tecnología de superficies se conocen los más diversos procedimientos, con cuya ayuda pueden modificarse las propiedades de una superficie de sustrato de manera específica en lo que al uso se refiere. Estos procedimientos son por ejemplo la deposición de capas metálicas sobre superficies de sustrato o la configuración de capas de óxido o de conversión.

15 En caso de que una superficie de sustrato deba proveerse de un recubrimiento metálico, el sustrato a revestir se pone en contacto con una solución de tratamiento, la cual contiene el metal a deponer en forma de sus cationes. Mediante reducción los cationes que se encuentran en solución pueden deponerse como capa metálica sobre la superficie de sustrato. En este caso la reducción puede producirse con la ayuda de una tensión aplicada entre el sustrato y un contraelectrodo o también mediante agentes de reducción que se encuentran en la solución. En correspondencia con ello se trata de procedimientos de revestimiento galvánicos (electroquímicos) o autocatalíticos (libres de tensión).

20 Con la ayuda de estas dos variantes de revestimiento pueden deponerse una pluralidad de metales o de aleaciones de metales, tanto sobre superficies de sustrato conductoras, como también sobre no conductoras, mediante procedimientos correspondientemente adaptados.

25 Además de los cationes de metal que se encuentran en la solución de tratamiento y de eventualmente agentes de reducción, las soluciones de tratamiento, las cuales se denominan en general como electrolitos, presentan aditivos adicionales, los cuales influyen en particular en las propiedades de las capas depuestas, como por ejemplo, en la tensión de compresión o en la dureza.

30 Además del procedimiento para la deposición de capas de metal sobre sustratos, se conocen procedimientos para la configuración de capas de óxido sobre la superficie de sustrato. Se menciona aquí a modo de ejemplo la oxidación anódica de materiales de aluminio, que conduce a una protección contra la corrosión mejorada de las superficies.

35 Los procedimientos mencionados tienen en común que los electrolitos usados cambian durante el proceso de tratamiento su composición. En los procedimientos para la deposición de capas metálicas sobre sustratos se empobrece el electrolito a razón de los iones del metal a deponer. Para mantener una concentración de iones de metal suficiente para la deposición de metal, han de añadirse posteriormente a los electrolitos correspondientes componentes de liberación de iones de metal. Una medida para el rendimiento de un electrolito es la cantidad de las llamadas cargas metálicas (MTO, del inglés *Metal-Turn-Overs*). En este caso el volumen de la concentración de iones de metal presente originalmente en el electrolito se corresponde con una MTO.

45 Mediante seguimiento de la concentración de iones de metal en los electrolitos sin embargo no solo se suministran al electrolito iones de metal, sino igualmente correspondientes aniones o bien reactivos complejos. Debido a ello cambia pronunciadamente la composición original del electrolito, lo cual puede conducir a una influencia negativa en el resultado de revestimiento. Durante el desarrollo del procedimiento se alcanza de esta manera en algún momento un punto, en el cual con un correspondiente electrolito ya no puede alcanzarse un resultado de deposición satisfactorio. La vida útil de los electrolitos conocidos del estado de la técnica para la deposición autocatalítica de metales se encuentra normalmente en aproximadamente 3 MTO, siempre y cuando deba alcanzarse una calidad constante del revestimiento.

50 La correspondiente nueva puesta a disposición de un electrolito y la extracción del electrolito usado representan factores de coste decisivos en el ámbito de la tecnología de las superficies.

55 De la bibliografía de patentes se conocen procedimientos y dispositivos, los cuales controlan mediante parámetros de medición la composición del baño. El documento US 4353933A describió por ejemplo un procedimiento y un dispositivo para controlar un baño de revestimiento sin corriente, como por ejemplo un baño de revestimiento de níquel sin corriente, de manera que el baño puede ser usado durante un periodo de tiempo largo sin nueva puesta a disposición. El procedimiento comprende los pasos: medición continua o intermitente de la concentración de al menos un componente agotable del baño de revestimiento sin corriente y adición automática de un primer compuesto de adición, el cual consiste principalmente en el componente agotable, tras la determinación de que se ha alcanzado un valor de concentración determinado, al baño de revestimiento; mientras se mide de manera continua o intermitente una propiedad física del baño de revestimiento sin corriente, para determinar el grado de envejecimiento del baño y evacuar automáticamente un volumen predeterminado de la solución de revestimiento y añadir al baño de revestimiento automáticamente un segundo compuesto de adición, el cual contiene los componentes no agotables, en una cantidad que se corresponde esencialmente con la cantidad que se ha evacuado, tras detectar que el valor medido ha alcanzado un valor predeterminado de la propiedad física. Otros

procedimientos y dispositivos se describen por ejemplo en los documentos US 2002 166 772 A1, US 376 5436 A, US 536 8716 A, US 627 7180 B1, US 6361 677 B1, US 363 7473 A, JP 2001 049448 A, US 435 3933A y GB1378458A.

5 El uso de aniones volátiles en el marco de un revestimiento sin corriente se divulga por ejemplo en el documento EP1413646A2.

Es por tanto tarea de la presente invención indicar un procedimiento, así como un dispositivo, con los cuales pueda alargarse de manera significativa la vida útil de un electrolito, debido a lo cual se logra una aplicabilidad de los electrolitos económica y ecológicamente mejorada.

Esta tarea se soluciona en lo que se refiere al procedimiento mediante un procedimiento para el revestimiento de superficies de sustrato con una capa de metal o de óxido en un baño de revestimiento, presentando el baño al menos un componente, cuya concentración cambia durante el proceso de revestimiento, y el cual, como consecuencia de ello, para el mantenimiento de la calidad del baño ha de complementarse o extraerse, caracterizado porque el procedimiento permite una deposición sin corriente de metales, en el cual se usan sales básicas de metal, cuyos aniones son volátiles, siendo la sal básica de metal una sal del grupo consistente en acetato de metal, formiato de metal, nitrato de metal, oxalato de metal, propionato de metal, citrato de metal y ascorbato de metal; encontrándose el valor de pH del electrolito en el intervalo de 4,0 a 5,2, produciéndose la adición y/o la extracción del componente dependiendo de la densidad de la composición del baño, donde

- se extrae del electrolito de manera continua una cantidad determinable del compuesto de electrolito del baño de revestimiento,
- se determina la densidad del electrolito,
- 25 - el valor de densidad determinado del baño de revestimiento se compara con el valor de densidad teórico para el compuesto de electrolito en estado de equilibrio y
- la adición y/o la extracción se produce dependiendo del desvío del valor de densidad determinado del valor teórico, añadiéndose al electrolito dependiendo del desvío del valor de densidad determinado del valor teórico, compuesto de electrolito o al menos un componente del compuesto de electrolito en estado de equilibrio del electrolito.

Pudo verse que la densidad de un compuesto de electrolito es una medida adecuada para el estado de un electrolito durante la vida útil. De esta manera pudo verse que por ejemplo en el caso de la deposición autocatalítica de níquel se obtuvieron los mejores resultados de deposición en un rango de densidad de entre 1,05 y 1,3 g/cm<sup>3</sup>. En caso de superar la densidad un valor de 1,3 g/cm<sup>3</sup> ya no se obtienen resultados de deposición satisfactorios. Durante el proceso de revestimiento y la adición posterior de los componentes de electrolito aumenta la densidad de manera sucesiva.

Es por tanto la idea principal de la presente invención, mantener mediante medios adecuados la densidad del compuesto de electrolito en estado de equilibrio, esto quiere decir, en un estado en el cual se obtienen resultados de revestimiento óptimos, de manera que la densidad no continúe aumentando durante el desarrollo del procedimiento.

Esto se logra según la invención debido a que se determina la densidad del electrolito, se compara el valor de densidad determinado con un valor de densidad teórico memorizado para un compuesto de electrolito óptimo, es decir, un compuesto de electrolito en estado de equilibrio, y se retira del y/o se añade al electrolito dependiendo del desvío del valor de densidad determinado del valor de densidad teórico, al menos un componente.

En la aplicación práctica esto puede ocurrir debido a que se retira del electrolito de manera continua una cantidad determinable de compuesto de electrolito del baño de revestimiento, debido a lo cual se extrae electrolito de manera artificial.

Mediante la adición posterior de compuestos de electrolito en estado de equilibrio, la vida útil del electrolito ya no está limitada, debido a lo cual se conservan recursos.

55 Además de ello, con el procedimiento según la invención se deponen capas con compuesto de electrolito no cambiante, lo cual conduce a resultados de revestimiento y a propiedades de capa no cambiantes, como por ejemplo, tensión de compresión alta no cambiante, durante la totalidad del periodo de uso del electrolito.

La determinación de la densidad del compuesto de electrolito puede producirse de manera continua o discontinua durante el proceso de revestimiento. El valor de densidad determinado del baño de revestimiento se compara según la invención con un valor de densidad teórico y la adición y/o la extracción se produce dependiendo del desvío del valor de densidad determinado del valor de densidad teórico. Para ello el valor de densidad teórico puede estar memorizado en una unidad de almacenamiento de datos. El valor de densidad teórico puede compararse mediante una unidad de ordenador con el valor de densidad determinado del baño de revestimiento. La unidad de ordenador determina el desvío del valor de densidad actual del baño de revestimiento del valor de densidad teórico y determina la cantidad a extraer y/o a añadir de compuesto de electrolito o de al menos un componente de éste.

5 La unidad de ordenador controla de manera ventajosa un dispositivo de extracción y/o de adición controlable electrónicamente para la extracción o la adición del compuesto de electrolito o del al menos un componente del compuesto de electrolito, con la condición de igualar la densidad del baño de revestimiento con el valor de densidad teórico memorizado.

10 La cantidad extraída de electrolito o de componente de electrolito de manera ventajosa puede recogerse y suministrarse a un reciclado central. De manera también ventajosa en el procedimiento según la invención pueden usarse ya desde el principio electrolitos en estado de equilibrio, los cuales pueden mantenerse en éste mediante el procedimiento según la invención. De esta manera el usuario tiene a disposición directamente un electrolito, el cual directamente, esto quiere decir, sin fase inicial, ofrece resultados de revestimiento constantes.

15 El procedimiento según la invención puede usarse para la deposición autocatalítica de capas de metal o de aleaciones de metales sobre superficies de un sustrato. El procedimiento según la invención puede usarse además de ello también en soluciones de tratamiento para la configuración de una capa de óxido sobre una superficie de un sustrato metálico. También estas soluciones de tratamiento pueden optimizarse mediante el control de la densidad de la solución de tratamiento. Se menciona aquí a modo de ejemplo la anodización de superficies de aluminio.

20 En lo que se refiere al dispositivo la tarea se soluciona mediante un dispositivo para la extracción y/o la adición continuas de al menos un componente de electrolito para el revestimiento de superficies de sustrato con una capa de metal o de óxido, presentando esta instalación para la extracción y/o para la adición de al menos un componente de electrolito, una instalación para la determinación de la densidad del electrolito y una unidad de ordenador, controlándose la instalación para la extracción y/o la adición del al menos un componente de electrolito mediante la unidad de ordenador, comparando la unidad de ordenador el valor de densidad determinado por la instalación para la determinación de la densidad del electrolito con un valor de densidad teórico memorizado, con la condición de que la densidad del electrolito se iguale al valor de densidad teórico predeterminado y memorizado en la instalación de almacenamiento de datos mediante la adición y/o la extracción de al menos un componente del electrolito.

30 La instalación para la adición y/o la extracción puede ser de manera ventajosa una bomba o una válvula.

La instalación para la determinación de la densidad puede ser un picnómetro, un husillo, una báscula de densidad, un resonador de flexión u otra instalación adecuada para la determinación de la densidad. De manera alternativa la densidad puede determinarse de manera indirecta a través del índice de cálculo mediante un refractómetro.

35 De manera ventajosa el dispositivo puede presentar otras instalaciones para la determinación de propiedades del baño como la temperatura, la capacidad de conducción, el valor de pH, la extinción o absorción específicas, la turbidez, pudiendo suministrarse los valores determinados mediante esta instalación también a la unidad de ordenador y compararse con valores teóricos memorizados en la instalación de memorización, pudiendo controlar la unidad de ordenador otras instalaciones que influyen en las propiedades de baño determinadas, como sistemas de calefacción y enfriamiento, sistemas de filtro o sistemas de regeneración, con la condición de igualar las propiedades de baño a los valores teóricos memorizados.

45 De manera ventajosa el dispositivo puede integrarse en instalaciones de revestimiento existentes. La cantidad de electrolito o de al menos un componente de electrolito extraída mediante el dispositivo puede recogerse en instalaciones adecuadas y suministrarse a un reciclado central. Las instalaciones adecuadas pueden ser por ejemplo contenedores reutilizables, sistemas de tanques y similares.

50 Mediante el procedimiento y el dispositivo según la invención puede aumentarse no solo la vida útil de un electrolito, sino también duplicarse el tiempo de funcionamiento entre los ciclos de pasivación necesarios de instalaciones de revestimiento. Con los procedimientos y dispositivos de revestimiento conocidos del estado de la técnica es necesaria por ejemplo en el caso de tanques de material plástico una pasivación cada uno a dos días, en el caso de tanques de acero fino cada una a dos semanas. Mediante el procedimiento, así como el dispositivo según la invención, este tiempo se encuentra en el caso de los tanques de material plástico ahora en de dos a cuatro días y en el caso de los tanques de acero fino en de aproximadamente dos a cuatro semanas. De esta manera pueden lograrse ventajas económicas y ecológicas adicionales mediante la reducción de tiempos muertos y pérdidas de enjuague durante la limpieza de los sistemas de revestimiento.

60 De manera particularmente ventajosa el procedimiento, así como el dispositivo según la invención, pueden combinarse con otros procedimientos o dispositivos para la mejora de la duración de uso de compuestos de electrolito. De esta manera puede combinarse por ejemplo el procedimiento según la invención con el procedimiento conocido del documento de solicitud de patente europea EP 1 413 646 A2 para la deposición sin corriente de metales, en cuyo caso de usan sales básicas de metal, cuyos aniones son volátiles. De esta manera se reduce el aumento de la densidad que hace su aparición durante la vida útil de un electrolito, mediante el escape de los aniones del compuesto de electrolito, lo cual en combinación con el procedimiento y el dispositivo según la invención puede continuar optimizándose. Un electrolito de este tipo para la deposición sin corriente de capas de metal, de manera preferente níquel, cobre, plata u oro, contiene una sal básica de metal, un agente de reducción, un agente

complejante, un agente acelerador y un estabilizante, presentando el electrolito como sal básica de metal una sal de metal, cuyos aniones son volátiles, de manera preferente en una concentración de 0,01 a 0,3 mol/l. Esta sal de metal, cuyos aniones son volátiles, es preferentemente al menos una sal del grupo consistente en acetato de metal, formiato de metal, nitrato de metal, oxalato de metal, propionato de metal, citrato de metal y ascorbato de metal, preferentemente acetato de metal.

En particular mediante el uso de sales de metal, cuyos aniones son volátiles, preferentemente acetatos de metal como sal básica de electrolito, puede alargarse la vida útil del electrolito con altas velocidades de deposición y capas de deposición uniforme con propiedades de capa constantes. Simultáneamente se deponen capas con tensión de compresión.

Un electrolito de este tipo se compone básicamente de una o de varias sales básicas de metal, preferentemente acetato de metal, y de un agente de reducción, preferentemente hipofosfito de sodio. Se añaden además de ello al electrolito diferentes aditivos como agentes complejantes, agentes aceleradores y estabilizantes, los cuales se usan de manera ventajosa en electrolitos ácidos para la deposición sin corriente de níquel. Dado que la velocidad de deposición en el medio ácido es claramente más alta, se añade al electrolito como agente complejante de manera preferente un ácido. Como particularmente ventajoso resulta el uso de ácidos carbónicos y/o ácidos policarbónicos, dado que éstos por un lado condicionan una solubilidad ventajosa de las sales de metal, así como el control preciso de los iones de metal libres, y por otro lado predeterminan o facilitan debido a su fuerza de ácido el ajuste del valor de pH requerido para el procedimiento. El valor de pH del electrolito se encuentra de manera ventajosa en el rango de 4,0 a 5,2. Además de ello el metal disuelto se liga de manera compleja de forma particularmente ventajosa mediante el uso de ácidos carbónicos y/o ácidos policarbónicos, sus sales y/o derivados, preferentemente ácidos (poli) carbónicos hidróxidos, de manera particularmente preferente ácido 2-hidroxi-propanoico y/o ácido propanodioico. Simultáneamente estos compuestos sirven como activadores y como tampón de pH y contribuyen debido a sus propiedades ventajosas de manera esencial a la estabilidad del baño.

De manera ventajosa se añade al electrolito como acelerador un heterociclo con contenido de azufre. Como heterociclo con contenido de azufre se usa de manera preferente sacarina, sus sales y/o derivados, de manera particularmente preferente sacarina sódica. A diferencia de los aceleradores conocidos y habitualmente usados en el estado de la técnica basados en  $S^{2-}$ , la adición de sacarinato también en una concentración más alta no tiene efectos negativos en la resistencia a la corrosión de las capas de metal depuestas.

Otra condición previa importante para una deposición rápida y de alta calidad de capas de metal es el uso de compuestos adecuados para la estabilización del electrolito. Para ello se conocen en el estado de la técnica una serie de diferentes estabilizantes. Dado que sin embargo la estabilidad del electrolito según la invención está influida decisivamente por el uso de sales de metal cuyos aniones son volátiles, acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionato, citrato y ascorbato de los metales, de manera particularmente preferente acetato de metal, se usan de manera ventajosa solo cantidades muy reducidas de estabilizantes. Esto por un lado es más económico, por otro lado se evitan debido a ello precipitaciones, etc., que pueden resultar debido a la adición de sustancias adicionales y acortan notablemente de esta manera la vida útil del electrolito. De esta manera se añaden de forma ventajosa al electrolito solo cantidades reducidas de un estabilizante, para hacer frente a la descomposición espontánea del baño de metalizado. Éstos pueden ser por ejemplo metales, compuestos halógenos y/o compuestos de azufre, como tioureas. En este caso ha resultado particularmente ventajoso el uso de metales como estabilizantes. Se prefiere en este caso el uso de plomo, bismuto, zinc y/o estaño, que se presentan de manera particularmente preferente en forma de una sal, cuyo anión contiene al menos un átomo de carbono. En el caso de estas sales se trata preferentemente de una o de varias sales del grupo consistente en acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos, de manera particularmente preferente de acetatos.

Dependiendo de qué propiedades adicionales han de presentar las capas metálicas se incorporan además de fósforo otros componentes, como por ejemplo metales adicionales, preferentemente cobalto, y/o partículas finamente dispersas en la capa. El electrolito presenta además de ello pequeñas cantidades de componentes adicionales, como por ejemplo, sales, preferentemente yoduro de potasio.

Mediante el procedimiento que aquí se describe pueden deponerse capas de metal uniformes con velocidad de deposición alta constante en el intervalo de 7 a 12  $\mu\text{m/h}$ , con un rendimiento de al menos 14.

Mediante el uso del procedimiento según la invención se mejora de manera sorprendente la calidad del baño de metalizado y se alarga notablemente la vida útil, llegando hasta una vida útil ilimitada del baño de metalizado. Esto tiene ventajosamente como consecuencia que mediante el uso del procedimiento según la invención no solo se alcanzan altas velocidades de deposición, sino que además de ello, las capas depuestas mediante el procedimiento son uniformes y presentan una alta calidad, presentan una muy buena adherencia y están de manera continua libres de poros y grietas. Se mejora además de ello la metalización de la superficie sobre todo de sustratos más complejos.

El procedimiento propuesto con la invención se caracteriza en una configuración preferente por la composición del electrolito en combinación con la adición y/o la extracción de al menos un componente de baño dependiendo de la densidad. Es en particular en esta configuración por lo tanto de manera ventajosa económico y frente a los

procedimientos convencionales conocidos del estado de la técnica, además de ello más respetuoso con el medio ambiente.

5 Un electrolito, tal como se ha descrito anteriormente para llevar a cabo de manera preferente el procedimiento descrito según la invención, puede presentar por ejemplo en el caso de un níquelado esencialmente la siguiente composición:

10 4 - 6 g/l de iones de níquel  
 25 - 60 g/l de agente de reducción  
 25 - 70 g/l de agente complejante  
 1 - 25 g/l de agente acelerador  
 0,1 - 2 mg/l de estabilizante  
 0 - 3 g/l de componentes adicionales

15 El rango de pH de un electrolito de base de este tipo se encuentra entre 4,0 y 5,0. Tal como ya se ha descrito anteriormente, se usan como receptor de metal preferentemente sales de metal, cuyos aniones son volátiles. Como sales de metal cuyos aniones son volátiles se usan una o varias sales del grupo consistente en acetatos de metal, formiatos de metal, nitratos de metal, oxalatos de metal, propionatos de metal, citratos de metal y ascorbatos de metal, de manera particularmente preferente solo acetato de metal. Dado que durante la reacción el valor de pH cae debido a la formación continua de iones de H<sup>+</sup> y éste ha de mantenerse de manera laboriosa mediante medios alcalinos como hidróxido, carbonato, o como es preferente de manera habitual mediante amoníaco, en el rango teórico, el uso único de sales de metal cuyos aniones son volátiles y que tienen su origen en el grupo de los acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos, es una ventaja particular. Esto se debe a que durante la deposición de las capas de metal y fósforo se forman aniones de los acetatos, formiatos, nitrato, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos, que reaccionan con los iones de carbonato sódico del hipofosfito de sodio dando lugar a sales sódicas básicas. El electrolito según la invención trabaja de esta manera durante la totalidad del procedimiento de deposición en un rango de pH de 4,0 a 5,2, preferentemente de 4,3 a 4,8, sin que adicionalmente deban añadirse grandes cantidades de medios alcalinos. Mediante la autorregulación de pH muy ventajosa puede renunciarse durante el procedimiento a un control de pH continuo, así como a aditivos alcalinos.

30 La concentración de las sales básicas de metal se encuentra referido al níquel en de 0,04 a 0,16 mol/l, preferentemente en de 0,048 a 0,105 mol/l, encontrándose la cantidad de metal en de 0,068 a 0,102 mol/l, preferentemente en 0,085 mol/l.

35 Como agente de reducción se usa de manera preferente hipofosfito de sodio con una concentración de 25 a 65 g/l.

40 Como ya se ha explicado anteriormente, se usan como agentes complejantes ácidos carbónicos y/o ácidos policarbónicos, sus sales y/o derivados, preferentemente ácidos hidroxí-(poli)-carbónicos, de manera particularmente preferente ácido 2-hidroxí-propanoico y/o ácido propanodioico. Mediante el uso de estos compuestos se liga el níquel disuelto de manera particularmente ventajosa de forma compleja, de manera que con adición continua de este tipo de agentes complejantes puede mantenerse la velocidad de deposición en un correspondiente intervalo de 7 a 14 µm/h, preferentemente de 9 a 12 µm/h. La concentración de los agentes complejantes en el electrolito de base se encuentra entre 25 y 70 g/l, de manera preferente entre 30 a 65 g/l.

45 La concentración del acelerador, usándose de manera preferente un heterociclo con contenido de azufre, de manera particularmente preferente sacarina, sus sales y/o derivados, de manera muy particularmente preferente sacarina sódica, se encuentra en de 1 a 25 g/l, preferentemente en de 2,5 a 22 g/l. Como agentes estabilizantes pueden usarse compuesto halógeno y/o compuesto de azufre, preferentemente tiourea. Es particularmente preferente no obstante el uso de metales, preferentemente plomo, bismuto, zinc y/o estaño, de manera particularmente preferente en forma de sales, cuyos aniones son volátiles. Estas sales tienen su origen preferentemente en el grupo consistente en acetatos, formiatos, nitratos, oxalatos, propionatos, citratos y ascorbatos. Son muy preferentes en particular los nitratos de los metales que se usan como estabilizantes. Las concentraciones de los estabilizantes se encuentran de manera ventajosa en de 0,1 a 2 mg/l, de manera preferente en de 0,3 a 1 mg/l.

55 Opcionalmente pueden añadirse al electrolito de base además de ello componentes adicionales, como por ejemplo yoduro de potasio en una concentración de 0 a 3 g/l.

60 En este electrolito de base se introducen y galvanizan los más diversos sustratos. Para favorecer la vida útil, así como la estabilidad del electrolito, éste puede regenerarse durante el proceso de deposición mediante electrodiálisis y/o resinas de intercambio iónico. De igual manera pueden añadirse al electrolito durante el proceso de deposición soluciones de adición (tal como se explicará a continuación a modo de ejemplo). Estas soluciones de adición se componen especialmente para la regulación de los contenidos individuales de los componentes de base y se añaden en diferentes cantidades al electrolito.

Una primera solución de adición comprende por ejemplo la siguiente composición:

65 500 - 580 g/l de agente de reducción

5 - 15 g/l de agente complejante  
 50 - 150 g/l de tampón alcalino  
 11 - 20 g/l de agente acelerador  
 0 - 3 g/l de componentes adicionales

5 Durante la producción y el uso de la solución de adición se usan de manera ventajosa las mismas sustancias que en el electrolito de base. De ello resulta una ventaja adicional muy importante del procedimiento según la invención. Dado que se usan de manera continua las mismas sustancias y casi no existen ensuciamientos ni precipitaciones, pueden añadirse incluso los compuestos del enjuague de nuevo al electrolito. El procedimiento según la invención  
 10 es un circuito de sustancia cerrado, el cual permite que el procedimiento sea por lo tanto más económico y más respetuoso con el medio ambiente. El contenido de agente complejante y el contenido de tampón alcalino se eligen de tal manera que resulta un contenido total de los agentes complejantes en el electrolito de 70 a 90 g/l.

15 Simultáneamente se regula el contenido del agente acelerador en el electrolito de tal manera que por ejemplo en el caso de un electrolito de níquel durante el uso de sacarinato de sodio como agente acelerador por cada gramo de níquel depuesto se añaden a modo de adición de entre 0,100 y 0,200 g, preferentemente 0,150 g.

Como segundo compuesto de adición puede usarse por ejemplo la siguiente composición:

20 10 - 50 g/l de agente complejante  
 0,68 - 2,283 mol/l de receptor de metal  
 1 - 25 g/l de agente acelerador  
 40 - 80 mg/l de agente estabilizante

25 En este caso el agente complejante de la segunda solución de adición puede ser el mismo que en la primera solución de adición o dependiendo de la necesidad, otro. De esta manera puede usarse por ejemplo en caso de un contenido de ácido hidroxicarboxílico, por ejemplo, ácido 2-hidroxi-propanoico, de 60 g/l, adicionalmente un ácido hidroxicarboxílico, por ejemplo, ácido propanodioico con un contenido de 0,5 g/l como segundo agente complejante en el electrolito de base. Mediante la adición de solución de adición se eleva entonces el contenido del ácido  
 30 propanodioico a razón de 0,005 hasta 0,015 g/g de níquel depuesto.

Con un principio de este tipo, así como con la solución de adición correspondiente, se garantiza en caso del uso de sulfato de metal junto con las sales básicas de metal descritas hasta el momento, una deposición de capas de metal adherentes con presiones de compresión en un rendimiento de al menos 14 MTO. En caso de usarse solo sales  
 35 básicas de metal, cuyos aniones tienen al menos un átomo de carbono y que tienen su origen preferentemente en el grupo de los acetatos, formiatos, propionatos, citratos y ascorbatos, continua aumentando la vida útil del electrolito. La presión de compresión ya mencionada es en este caso una propiedad de capa particularmente importante y muy deseable. Influye positivamente en la sollicitación de fatiga de flexión y eleva la ductilidad. De esta manera se deponen por ejemplo en el caso del níquel capas de metal con una ductilidad de > 0,5 %. De igual  
 40 manera las tensiones de compresión tienen un efecto positivo en la resistencia a la corrosión de las capas de metal y fósforo.

Adicionalmente pueden añadirse al electrolito, así como a las soluciones de adición, componentes adicionales como por ejemplo, metales adicionales, preferentemente cobre, y/o partículas finamente dispersas, como por ejemplo  
 45 partículas finamente dispersas de material plástico termoplástico o termoestable con contenido de flúor, que en las capas depuestas logran efectos de dureza, de lubricación en seco y/u otras propiedades adicionales.

Para la representación detallada de la invención se describe a continuación una forma de realización del electrolito a usar de manera preferente en el procedimiento según la invención.

50 **Ejemplo 1:**

Composición	Electrolito	Solución de adición RA	Solución de adición SA
Acetato de níquel tetrahidrato (g/l)	12,5 - 25,5	/	200 - 212
Hipofosfito de sodio (g/l)	30 - 50	515 - 565	/
Ácido hidroxicarboxílico (g/l)	32 - 55	/	25 - 35
Ácido hidroxipolicarboxílico (g/l)	0,5 - 5	/	/
Sacarina sódica (g/l)	2,5 - 22	12,5 - 15	/
Yoduro de potasio (g/l)	0,1 - 2	1 - 2	/
Acetato de plomo (mg/l)	0,3 - 1	/	60 - 65
Amoniaco 25 % en peso (ml/l)	100 - 150		

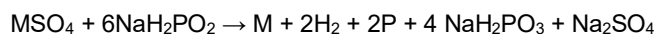
55 Un electrolito de este tipo tiene un rango de pH de 4,3 a 4,8 que se autoregula y permite velocidades de deposición de 8 a 12 µm/h. La tensión interior de las capas depuestas a partir de ello es en este caso de -10 a -40 N/mm<sup>2</sup>. En el uso de la anterior composición de electrolito resultan capas de metal y fósforo con propiedades buenas

constantes.

Mediante el aumento del intervalo de pH a 4,6 – 5,2 se deponen capas con tensiones de compresión de 0 a 15 N/mm<sup>2</sup>. La fijación de un segundo intervalo de pH conduce a un aumento significativo de la velocidad de deposición a 12 – 20 μm/h. El contenido de fósforo de estas capas se encuentra en de 8 – 10 % P. Mediante una elevación adicional del intervalo de pH a 5,5 – 6,2 se deponen capas con presiones de compresión de -5 a -30 N/mm<sup>2</sup>. El contenido de fósforo de estas capas se encuentra en de 2 – 7 % P.

Además de ello, el procedimiento según la invención y el dispositivo según la invención pueden combinarse de manera ventajosa también con procedimientos y dispositivos de electrodiálisis u otros medios para la regeneración de compuestos de revestimiento. El electrolito según la invención puede regenerarse por ejemplo mediante procedimientos electrodialíticos. En el caso del uso de sales de metal cuyos aniones son volátiles, aumenta de manera significativa el efecto de separación de la instalación de electrodiálisis. En caso de igual carga de sal de electrolitos con contenido de iones de ortofosfato pero libres de iones de sulfato puede reducirse la cantidad de las células electrolíticas para la separación de iones de ortofosfato con el mismo rendimiento de separación.

En otra configuración del procedimiento según la invención se suministran las cantidades extraídas y recogidas de electrolito, en caso de un electrolito que presenta hipofosfito como agente de reducción, en un reciclado central, a una recuperación de fosfato. En este caso el ortofosfato formado por la reacción de deposición autocatalítica según la fórmula general



puede recuperarse como fosfato y usarse en un circuito de sustancia de nuevo para la producción de nuevos compuestos de electrolito.

En una configuración particularmente preferente del procedimiento según la invención se reviste un sustrato a revestir en un procedimiento para el revestimiento de superficies de sustrato, de una capa metálica en un baño de revestimiento, presentando el baño de revestimiento al menos un componente, cuya concentración cambia durante el proceso de revestimiento, y el cual, como consecuencia de ello, ha de complementarse o extraerse para el mantenimiento de la calidad del baño, produciéndose la adición y/o la extracción del componente dependiendo de la densidad de la composición del baño y presentando la composición del baño una sal básica de metal, un agente de reducción, un agente complejante, un agente acelerador y un agente estabilizante, presentando la composición del baño como sal básica de metal una sal de metal, cuyos aniones son volátiles, y que se presenta en una concentración de partida de 0,01 a 0,30 mol/l.

Mediante la combinación de extracción artificial y adición posterior de los componentes agotados dependiendo de la densidad, del uso de electrolitos que presentan aniones volátiles y del uso de electrolitos en estado de equilibrio desde el principio, se pone a disposición con el procedimiento según la invención por vez primera un procedimiento de revestimiento para el revestimiento sin corriente de superficies de sustrato, que presenta un tiempo de uso teóricamente ilimitado. De esta manera se evita la puesta a disposición de nuevo de baños de metalizado y debido a la conservación de recursos que ello conlleva se alcanzan ventajas ecológicas y económicas que hasta ahora no se habían alcanzado.

La Fig. 1 muestra el desarrollo de la densidad de un electrolito dependiendo del tiempo de funcionamiento.

La Fig. 2 muestra el aumento de la densidad en caso de diferentes cantidades de extracción para electrolitos convencionales y aquellos según el documento de solicitud de patente europea EP 1 413 646 A2.

La Fig. 3 muestra la pérdida de material en electrolitos en caso de modo de funcionamiento constante.

La Fig. 4 muestra un esquema de proceso de un dispositivo según la invención.

En la Fig. 2 se reproduce el desarrollo de la densidad de diferentes compuestos de electrolito dependiendo del tiempo de funcionamiento del electrolito y de la cantidad de electrolito extraída. La curva número 1 muestra el desarrollo de la densidad de un electrolito conocido del estado de la técnica para la deposición de capas de níquel. La curva número 2 muestra el desarrollo de la densidad de un electrolito conocido del estado de la técnica para la deposición de una capa de níquel en caso de una cantidad de extracción de electrolito ajustada de 3,3 %. La curva número 3 muestra el desarrollo de la densidad de un electrolito, tal como se conoce del documento de solicitud de patente europea EP 1 413 646, y en cuyo caso como sal básica de metal del compuesto de electrolito se usan sales de metal, cuyos aniones son volátiles. La curva número 4 muestra el electrolito descrito en relación con la figura número 3 en caso de una cantidad de extracción de electrolito ajustada de 3,3 %. La curva número 5 muestra el electrolito descrito en relación con la figura número 3 en caso de una cantidad de extracción de electrolito ajustada de 10 %.

La zona indicada en la Fig. 2 con el número 6 representa la zona de trabajo óptima para electrolitos. En este caso puede verse que con una extracción continua ajustada de 3,3 % para un compuesto de electrolito conocido del



documento EP 1 413 646 A2 se alcanzan ya 10 MTO sin abandonar la zona de trabajo óptima. En caso de una extracción continua ajustada del 10 % el límite superior de densidad de la zona de trabajo óptima ya no se alcanza para un electrolito conocido del documento EP 1 413 646 A2 y el compuesto de electrolito tiene una vida útil teóricamente ilimitada.

5 La Fig. 3 muestra la pérdida de material relativa en el electrolito por cada MTO con respecto a la vida del electrolito en estado de equilibrio. La línea límite izquierda representa un sistema de electrolito convencional. El límite derecho se corresponde con un sistema de electrolito según el documento EP 1 413 646 A2.

10 La Fig. 4 muestra un esquema de proceso de un dispositivo. Desde los recipientes de componentes 1A hasta 1F se trasladan los componentes individuales necesarios para la preparación del electrolito al baño de electrolito 2 mediante medios de transporte adecuados, como por ejemplo, bombas. El compuesto de electrolito que se encuentra en el baño de electrolito 2 se analiza o bien directamente en el baño de electrolito o en un módulo de control 3 externo alimentado con un flujo parcial de baño de electrolito, en lo que se refiere a sus características químico-físicas como la densidad, el valor de pH, la temperatura, la capacidad de conducción o el contenido de metal. En caso de extraerse un flujo parcial del electrolito del baño de electrolito 2, éste puede suministrarse opcionalmente a una recuperación térmica 5. Del electrolito pueden extraerse ahora dependiendo de los valores determinados cantidades de extracción fijas mediante dispositivos adecuados como por ejemplo bombas y trasladarse a un recipiente de recepción 7. Tanto los recipientes de componentes 1A hasta 1F, como también el  
15  
20 baño de electrolito, así como el recipiente de recepción para electrolito extraído disponen de manera ventajosa de sensores de estado de llenado, los cuales registran una superación o un no alcance de límites de llenado y emiten correspondientes alertas y/o inician correspondientes pasos de procedimiento para el mantenimiento del funcionamiento de revestimiento libre de fallos.

25 **Lista de referencias:**

- 1A – F Recipientes de componentes
- 2 Baño de electrolito
- 3 Módulo de control
- 30 4 Sensor
- 5 Recuperación térmica opcional
- 6 Sensores de estado de llenado
- 7 Recipiente de recuperación para electrolito extraído

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el revestimiento de superficies de sustrato con una capa de metal o de óxido en un baño de revestimiento, presentando el baño al menos un componente, cuya concentración cambia durante el proceso de revestimiento y que, como consecuencia de ello, para el mantenimiento de la calidad del baño ha de completarse o extraerse, **caracterizado por que** el procedimiento permite una deposición sin corriente de metales, en el cual se usan sales básicas de metal, cuyos aniones son volátiles, siendo la sal básica de metal una sal del grupo consistente en acetato de metal, formiato de metal, nitrato de metal, oxalato de metal, propionato de metal, citrato de metal y ascorbato de metal; encontrándose el valor de pH del electrolito en el intervalo de 4,0 a 5,2, produciéndose la adición y/o la extracción del componente dependiendo de la densidad de la composición del baño, donde
- se extrae del electrolito de manera continua una cantidad determinable del compuesto de electrolito del baño de revestimiento,
  - se determina la densidad del electrolito,
  - el valor de densidad determinado del baño de revestimiento se compara con el valor de densidad teórico para el compuesto de electrolito en estado de equilibrio y
  - la adición y/o la extracción se produce dependiendo del desvío del valor de densidad determinado con respecto al valor teórico, incorporándose al electrolito, dependiendo del desvío del valor de densidad determinado con respecto al valor teórico, compuesto de electrolito o al menos un componente del compuesto de electrolito en estado de equilibrio del electrolito.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** una unidad de ordenador controla un dispositivo de extracción y/o de adición, con la condición de igualar la densidad del baño de revestimiento con el valor teórico memorizado.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el al menos un componente extraído del baño de revestimiento se recoge y se suministra a un reciclado.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** desde el inicio del procedimiento se usan compuestos de baño de revestimiento que presentan una densidad que se corresponde con el valor de densidad teórico.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en el procedimiento se usa un electrolito para la deposición de una capa de níquel o de aleación de níquel sobre un sustrato.
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en el procedimiento se configura una capa de óxido sobre la superficie de un sustrato de aluminio.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la sal básica de metal es un acetato de metal.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la sal básica de metal contiene iones de níquel.

Fig.1

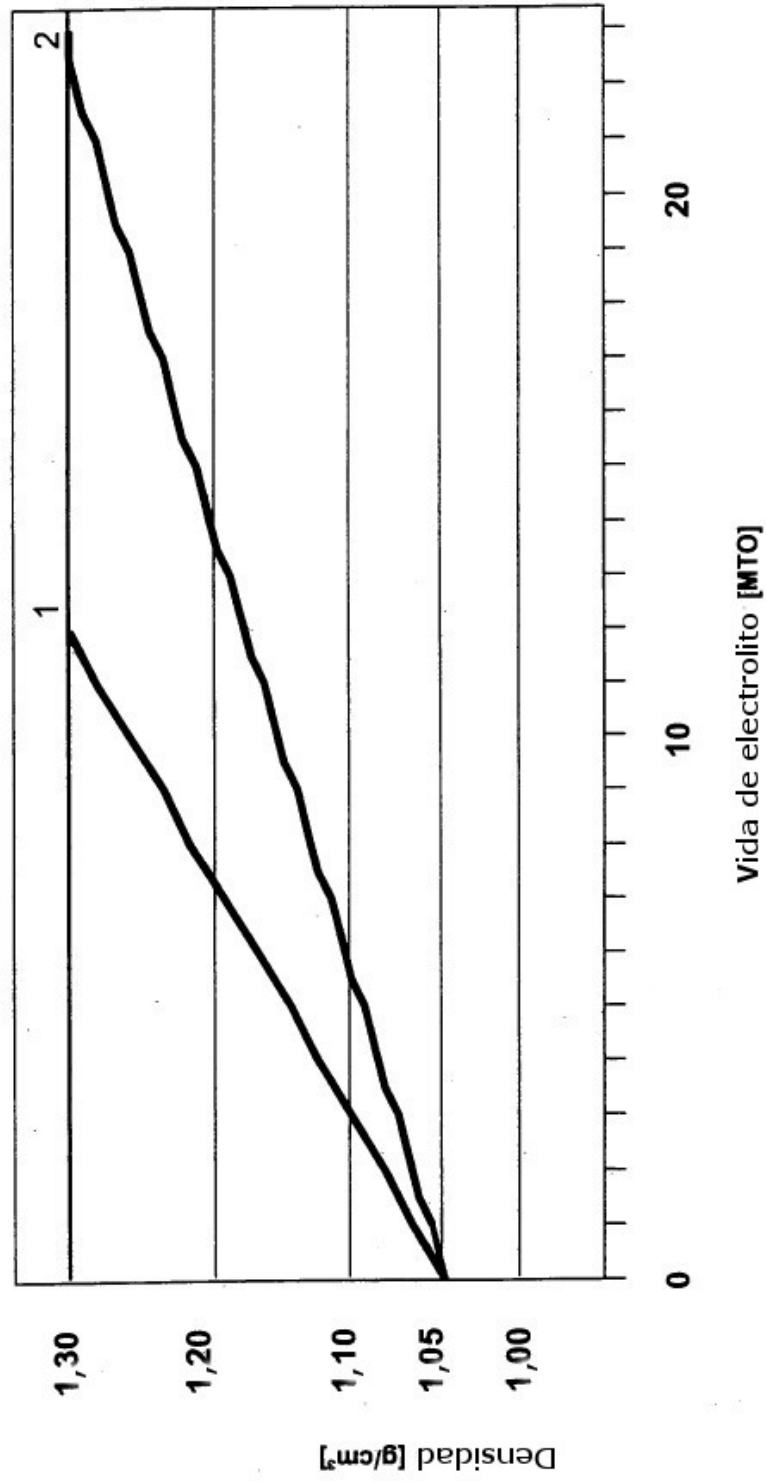


Fig.2

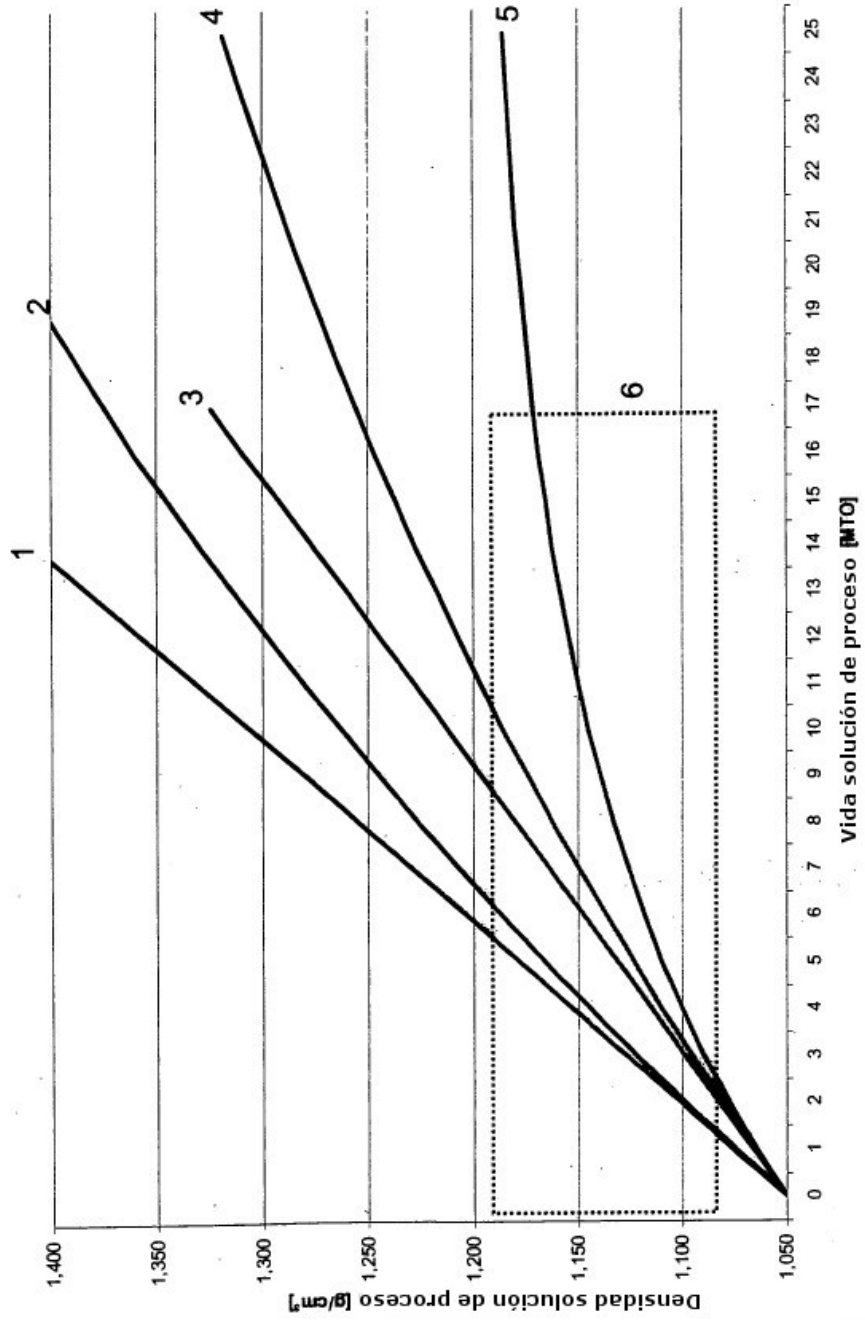
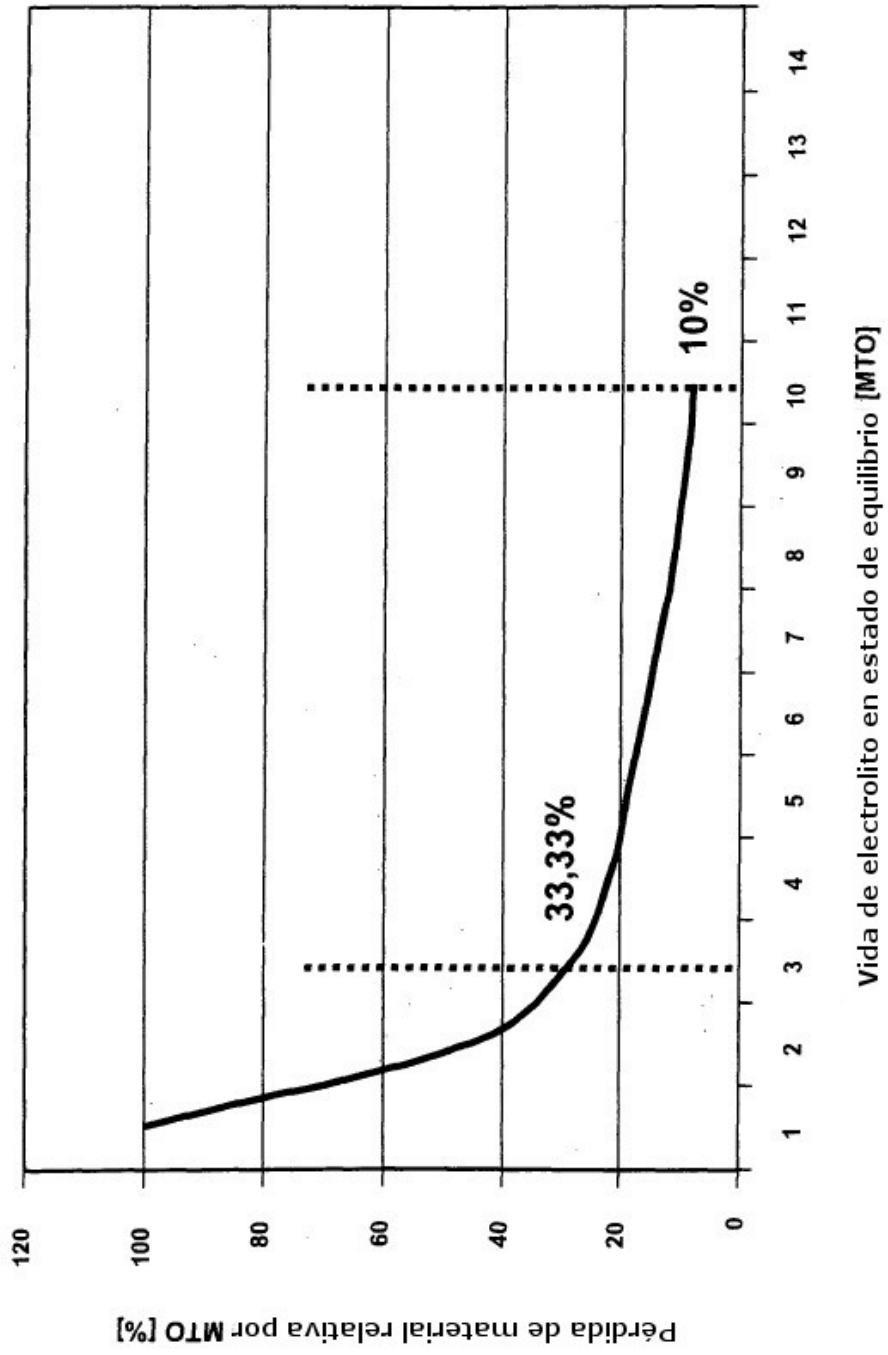


Fig. 3



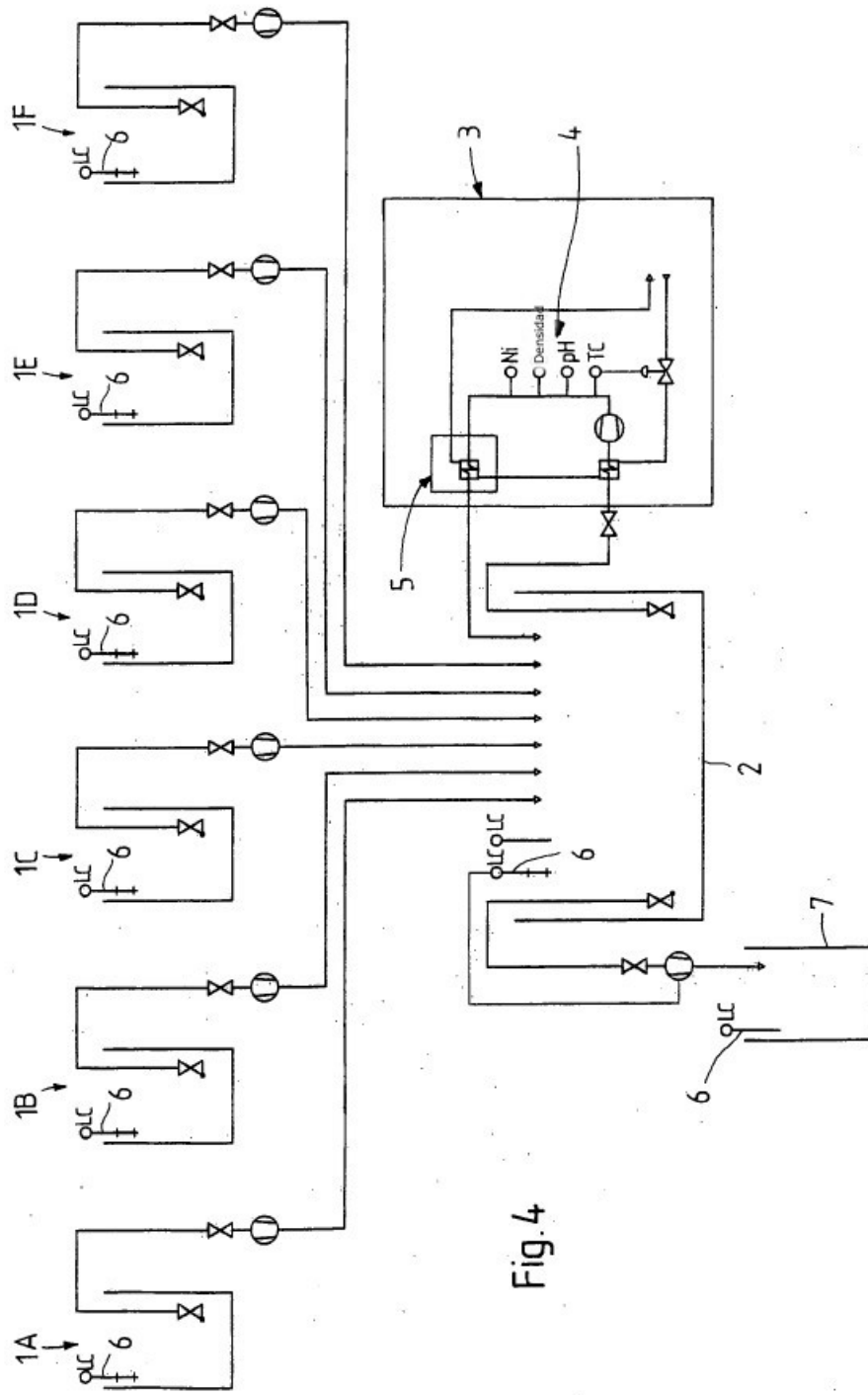


Fig. 4