

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 725**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2009 PCT/US2009/058143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2010 WO10051118**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2009 E 09823983 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2350354**

54 Título: **Proceso para chapar cromo a partir de un baño de chapado de cromo trivalente**

30 Prioridad:

30.10.2008 US 261352

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

14.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEARSON, TREVOR y
HANDY, STACEY**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 712 725 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

Proceso para chapar cromo a partir de un baño de chapado de cromo trivalente

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método de chapado de cromo que utiliza iones cromo trivalentes en el baño de chapado y ánodos insolubles. Se propone un aditivo para el baño de chapado que minimizará la creación de iones cromo hexavalentes en el ánodo mientras está usándose el baño de chapado.

10

Antecedentes de la invención

Los electrolitos a base de cromo trivalente se han usado industrialmente ahora durante muchos años desde finales de los años 70. Estos procesos tienen ventajas sobre aquellos basados en cromo hexavalente en términos de salud y seguridad y toxicidad al medio ambiente. Sin embargo, la selección de ánodos adecuados para estos procesos trivalentes puede presentar problemas significativos. Han de usarse ánodos insolubles ya que la eficiencia del cátodo del proceso es muy baja. La baja eficiencia del cátodo provocaría una construcción de metal cromo en el baño si se usaran ánodos solubles hechos de cromo. Además, el cromo es pasivo en el electrolito hasta que se alcanza un potencial anódico suficiente para disolver el cromo como Cr(VI). Esto significa que el cromo se disolvería en forma hexavalente en lugar de trivalente si se usaran ánodos metálicos de cromo. El cromo hexavalente es un contaminante grave en procesos trivalentes y es importante prevenir la formación de esta especie. Históricamente, ha habido varios enfoques para este problema: Los electrolitos a base de cloruro (donde el desprendimiento de cloro desde los ánodos insolubles también puede ser un problema) usan iones bromuro para catalizar la oxidación anódica de especies químicas tales como iones formiato o iones amonio en lugar de la oxidación de cromo(III) a cromo(VI) (por ejemplo, véase el documento JP-5292834, Patente de EE.UU. N.º 3.954.574).

15

20

25

Debido al tipo de aditivos usados en procesos trivalentes basados en sulfato, esta estrategia no puede usarse. En procesos basados en sulfato, hay dos métodos posibles para prevenir la oxidación de cromo. Originalmente, se usó una disposición de célula dividida con estos procesos (por ejemplo, Patente de RU N.º 1.602.404). Típicamente, se usó un ánodo de plomo en un anolito de ácido sulfúrico que se separó del baño de chapado con una membrana permeable. La corriente de chapado se llevó por cationes hidrógeno a través de una membrana permeable a cationes. Esto previno eficazmente cualquier contacto del cromo trivalente con la superficie del ánodo, previniendo de esta manera la oxidación de cromo trivalente a hexavalente. Sin embargo, este tipo de disposición fue cara y difícil de mantener. También, la membrana tenía una vida útil limitada dando como resultado costes desfavorables. Un desarrollo posterior en la tecnología de galvanoplastia de cromo trivalente a partir de electrolitos basados en sulfato utilizaron ánodos revestidos con óxido de iridio/tántalo (véase por ejemplo la Patente de EE.UU. N.º 5.560.815). Estos se usaron directamente en la solución de cromo trivalente y se descubrió que la superficie de estos ánodos tenía un bajo potencial sobre oxígeno (facilitando de esta manera la liberación de oxígeno en los potenciales de ánodo más bajos posibles). Sin embargo, durante un periodo de funcionamiento, se facilitó la oxidación del cromo trivalente a hexavalente en estos ánodos. Debido a los problemas indicados anteriormente, se mantiene una necesidad de un ánodo rentable adecuado y de procesos de chapado de cromo trivalente basados en sulfato.

30

35

40

Sumario de la invención

45

Los inventores proponen en el presente documento un proceso para chapar metal cromo sobre un sustrato, comprendiendo dicho proceso poner en contacto el sustrato con un baño de chapado que comprende:

50

- (a) iones cromo trivalentes;
- (b) iones sulfato y/o iones sulfonato; e
- (c) iones manganeso;

en donde el sustrato se hace el cátodo y se usan ánodos insolubles comprendiendo preferentemente un revestimiento de superficie que comprende óxido de iridio, óxido de rutenio y/o platino.

55

Los ánodos usados en la presente invención pueden colocarse directamente en el baño de chapado o pueden separarse del baño de chapado en un compartimento usando una membrana semi-permeable como el separador. Es preferible, sin embargo, desde perspectivas de coste y eficiencia que los ánodos se coloquen directamente en el baño de chapado.

60

Breve descripción de las figuras

Figura 1 - El efecto del manganeso en el cromo hexavalente en un baño de chapado de cromo trivalente.

65

Descripción detallada de la invención

Los inventores han descubierto en el presente documento que la adición de iones manganeso a baños de chapado trivalentes que usan ánodos insolubles puede mejorar sustancialmente el rendimiento del proceso y aumentar la vida útil de los ánodos en un gran margen. Los ejemplos no limitantes de los tipos de electrolitos útiles en baños de chapado de la presente invención se dan en las Patentes de EE.UU. N.º 4.141.803; 4.374.007; 4.417.955; 4.448.649; 4.472.250; 4.507.175; 4.502.927; y 4.473.448. La cantidad de iones manganeso añadida al baño es preferentemente al menos 10 ppm y puede ser hasta el límite de solubilidad. Sin embargo, en la práctica, los presentes inventores han descubierto que grandes cantidades de manganeso (más de 700 ppm) se codepositan en el cátodo en un grado inaceptable y provocan problemas con la apariencia cosmética y el rendimiento de la corrosión del cromo depositado en el mismo. Por lo tanto, la cantidad de iones manganeso añadida está dentro del intervalo de 50 a 700 ppm y preferentemente de 100 a 300 ppm. Los iones manganeso pueden añadirse como cualquier sal soluble de baño. El sulfato de manganeso es la sal preferida porque el anión sulfato es compatible con la composición del baño de chapado.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los presentes inventores consideran que los iones manganeso(II) se oxidan a dióxido de manganeso a un potencial menor que el potencial de oxidación de la reacción de cromo(III)/cromo(VI), formando de esta manera un revestimiento de dióxido de manganeso en la superficie de los ánodos insolubles. Los ánodos revestidos de dióxido de manganeso funcionan después facilitando el desprendimiento de oxígeno y/o bien inhibiendo la oxidación de cromo. Cuando la corriente se apaga, el dióxido de manganeso re-forma gradualmente iones manganeso (II) y libera el oxígeno. Cuando se re-aplica la corriente. Se re-forma el revestimiento de dióxido de manganeso en el ánodo. De esta manera, la adición de una pequeña cantidad de iones manganeso al baño de chapado previene la formación de cantidades excesivas de cromo hexavalente.

Como resultado, los inventores proponen un proceso para chapar metal cromo sobre un sustrato, comprendiendo dicho proceso poner en contacto el sustrato con un baño de chapado que comprende:

- (a) iones cromo trivalentes;
- (b) iones sulfato y/o iones sulfonato; e
- (c) iones manganeso;

en donde el sustrato se hace el cátodo y se usan ánodos insolubles.

La fuente de iones cromo trivalentes puede ser cualquier fuente soluble de iones cromo trivalentes. Preferentemente se usa sulfato de cromo (III). Sin embargo pueden usarse cloruro de cromo III, oxilato de cromo (iii), carbonato de cromo (III), hidróxido de cromo (III) y otras sales o complejos de ion cromo trivalente similares. La concentración de iones cromo trivalentes en el baño de chapado es preferentemente de 5 a 40 g/l, lo más preferentemente de 10 a 15 g/l. Los iones cromo hexavalentes son perjudiciales para el funcionamiento apropiado del baño de chapado y como resultado la concentración de iones cromo hexavalentes en el baño de chapado es preferentemente tan baja como sea posible pero lo más preferentemente menos de 0,1 g/l.

De forma similar la fuente de iones sulfato y/o sulfonato puede ser cualquier fuente soluble de estos aniones. Preferentemente se usa ácido sulfúrico. Otras alternativas incluyen ácido alcansulfónico, sales de ácido sulfúrico o sales de ácidos alcansulfónicos. La concentración de iones sulfato y/o sulfonato en el baño de chapado es preferentemente de 50 a 150 g/l, lo más preferentemente de 90 a 110 g/l. El pH del baño de chapado se mantiene preferentemente en el intervalo de 3 a 4.

La fuente de iones manganeso puede ser cualquier sal que contenga manganeso soluble. Es preferible usar sulfato de manganeso. Sin embargo, pueden usarse otras sales tales como cloruro de manganeso, sulfonato de manganeso o carbonato de manganeso. La concentración de iones manganeso en el baño de chapado es de 0,054 a 0,7 g/l.

Como se indica, los ánodos usados deben ser insolubles en el baño de chapado. Con respecto a esto, los ánodos insolubles son ánodos que no se disuelven o son sustancialmente insolubles en la matriz del baño de chapado. Los ejemplos de ánodos insolubles adecuados incluyen plomo, aleación de plomo, ánodos de titanio platinizado o ánodos metálicos que comprenden revestimientos de superficie que comprenden óxido de iridio, óxido de rutenio u óxido mixto de iridio/tántalo. Preferentemente los ánodos son ánodos metálicos que comprenden un revestimiento de superficie que comprende óxido de iridio, óxido de rutenio u óxido mixto de iridio/tántalo. El sustrato metálico de los ánodos revestidos de óxido de iridio/óxido de rutenio u óxido mixto de iridio/tántalo puede ser cualquier metal insoluble de baño tales como titanio, tántalo, niobio, circonio, molibdeno o tungsteno. Preferentemente se usa titanio. Estos ánodos preferidos se conocen bien y se describen en la Patente de EE.UU. N.º 5.560.815.

Generalmente, el baño de chapado se hace funcionar a temperaturas que varían de 55 a 65 °C. El pH debe ser preferentemente de 3 a 4. La densidad de corriente del cátodo debe variar generalmente de 2 a 10 Amperios por decímetro cuadrado.

Si se usan ánodos de titanio platinizado o plomo (aleación), la concentración de iones manganeso en el baño de chapado puede necesitar aumentarse al extremo más alto del intervalo recomendado. En este caso, se recomiendan concentraciones de ion manganeso de 0,6 a 0,7 g/l.

- 5 Otros aditivos útiles en el baño de chapado de la invención incluyen aniones de ácido carboxílico tales como formiato, oxalato, malato, acetato y ácido bórico.

Ejemplo I

- 10 Para ensayar la eficacia de la invención, los presentes inventores usaron un ánodo de tántalo revestido con óxido de iridio que se había usado al final de su vida eficaz y estaba produciendo cantidades sustanciales de cromo hexavalente. Este se introdujo en una celda equipada con una membrana de intercambio catiónico. Ambos lados de la celda se cargaron con el electrolito de chapado de cromo trivalente. El propósito de la celda fue aislar las reacciones del ánodo y el cátodo de tal manera que cualquier cromo hexavalente producido en el ánodo no pudiera reducirse en el cátodo. De esta manera los presentes inventores consideraron que este representaría un escenario del "peor caso".

La Figura 1 muestra los resultados que obtuvieron los presentes inventores usando un electrolito de cromo trivalente que contiene:

7 g/l	Metal cromo añadido como sulfato de cromo básico
160 g/l	Sulfato sódico
75 g/l	Ácido bórico
10 g/l	Ácido málico

- 20 La celda se hizo funcionar a 60 grados centígrados usando una densidad de corriente del ánodo de 5 amperios/décimetro cuadrado y un pH de 3,4. El volumen del anolito fue 350 ml.

- 25 Puede verse a partir de esta figura que en el ejemplo comparativo (sin manganeso añadido), el cromo hexavalente aumentó muy rápidamente alcanzando un valor de 245 ppm después de un tiempo de electrólisis de 60 minutos. Con 100 ppm de sulfato de manganeso añadidos (equivalente a 30 ppm de manganeso), la cantidad de cromo hexavalente producido aún continuó aumentando alcanzando un valor de 130 ppm después de 60 minutos. Incluso a esta concentración de manganeso, la tasa de generación de cromo hexavalente se redujo marcadamente cuando se compara con el ejemplo comparativo. El efecto de concentraciones más altas de sulfato de manganeso (0,25 g/l y 0,5 g/l respectivamente) también se demuestra. Estos ejemplos ilustran que a 0,5 g/l de sulfato de manganeso (equivalente a 150 ppm de manganeso), después de 80 minutos de electrólisis continua, no se determinó un aumento adicional de cromo hexavalente. Esto indica que después de este periodo, el ánodo se inhibió sustancialmente de producir cromo hexavalente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para chapar metal cromo sobre un sustrato, comprendiendo dicho proceso poner en contacto el sustrato con una solución de chapado que comprende:
- 5
- (a) iones cromo trivalentes;
 - (b) iones sulfato y/o iones sulfonato; e
 - (c) iones manganeso;
- 10 en donde el sustrato se hace el cátodo y se usan ánodos insolubles; en donde la concentración de iones manganeso es de 0,05 a 0,7 g/l.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde los ánodos insolubles se seleccionan del grupo que consiste en (i) ánodos de titanio platinizados, (ii) ánodos de plomo o aleación de plomo y (iii) ánodos metálicos revestidos con un revestimiento de superficie que comprende óxido de iridio, óxido de rutenio o una mezcla de óxidos de iridio y tántalo.
- 15
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde los ánodos insolubles comprenden ánodos metálicos revestidos con un revestimiento de superficie que comprende una mezcla de óxidos de iridio y tántalo.
- 20
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde los ánodos insolubles comprenden ánodos metálicos revestidos con un revestimiento de superficie que comprende óxido de iridio u óxido de rutenio.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 en donde la concentración de iones manganeso es de 0,05 a 0,5 g/l.
- 25

Figura I

