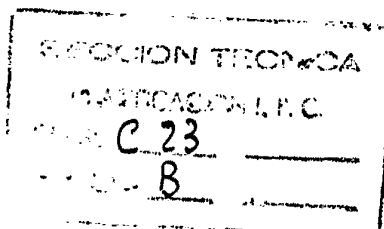


153.519

EX-F



368180

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

LE NICKEL

sociedad anónima francesa, domiciliada en
1 Boulevard de Vaugirard, París, Francia,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO E INSTALACION DE NIQUELADO
ELECTROLITICO"

=====

Inventores: Louis Gandon, Paolo Fossi y Guy Plancqueel

Prioridad: Solicitud de patente en Francia
nº PV. 153.519 de fecha 31 mayo 1968.



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos relativos a un procedimiento de niquelado electrolítico rápido que permite una explotación automática e ininterrumpida de las instalaciones sin depuración intermitente de los baños. La invención se refiere principalmente a la utilización de una tecnología particular que permite utilizar, en las mejores condiciones, unos ánodos insolubles. Es, en efecto, conocido que la utilización de ánodos insolubles

5. entraña un incremento considerable de las velocidades posibles de depósito. - - - - -
- 10.

Los niquelados mates, semibrillantes y brillantes se efectúan actualmente en la industria utilizando prácticamente un solo procedimiento según el cual se emplean ánodos de níquel que son disueltos electrolíticamente por paso de la corriente eléctrica en un electrolito llamado corrientemente baño de niquelado, regenerando así el contenido en ion níquel de este electrolito que es, en la mayor parte de los casos, una solución de sulfato y cloruro de níquel. Las piezas a niquelar, después de diversas preparaciones, se fijan sobre unas barras catódicas y reciben por electrodeposición una capa delgada de níquel de espesor variable, en general de 10 a 50 μ según el destino de la pieza. - - - -

- 15.
- 20.



Es conocido que, con un procedimiento de este tipo, la velocidad de depósito está limitada por la velocidad de ataque del ánodo, no sobrepasando entonces la densidad de corriente catódica prácticamente de 5 a 7 A/dm², lo que, aproximadamente, da una velocidad de depósito de 1 μ/mn para una densidad de corriente catódica de 5 A/dm². De ello resulta que, para niquelar una pieza depositando en la misma 20 μ de níquel, es preciso dejar la pieza en el baño 20 mn.

- Los inconvenientes del método tradicional de niquelado son numerosos:
10. 1^a/ El níquel es aportado por unos elementos, ánodos y sales, difíciles de mantener.
 - 2^a/ Las piezas huecas o de forma complicada no pueden ser uniformemente niqueladas.
 15. 3^a/ Los cambios de ánodos y las recargas de sales de los baños imponen tiempos de paro de las instalaciones.
 - 4^a/ Las composiciones de los baños son difíciles de mantener constantes y por ello son frágiles.
 - 5^a/ Estos baños cargados de cloruros dan calidades de niquelado menos buenas que los que no los contiene, en particular depósito menos dúctil, tensión interna importante y menor adherencia del cromado ulterior eventual.
 20. 6^a/ El níquel aportado por los ánodos y las sales es caro.
 25. 7^a/ Los abrillantadores y otros aditivos orgánicos son igualmente muy caros y de empleo, o bien empírico, o bien incontrolable por los usuarios.



8º/ La velocidad de depósito del níquel está limitada por el fenómeno de disolución de ánodo.

9º/ En los métodos de níquelado actuales, es conocido que es necesario cotidianamente depurar los baños y ajustarlos por adiciones, no controladas pero dejadas a la

- 5. experiencia del práctico, de agentes orgánicos. Estas operaciones necesitan tiempos de paro que pueden alcanzar 10 a 12 horas consecutivas por día, lo que impide toda organización de trabajo en dos o tres turnos de
- 10. 8 horas. - - - - -

Se sabe desde mucho tiempo que se puede trabajar en baños llamados de ánodos insolubles en los cuales el níquel es extraído directamente del baño para ir a depositarse sobre los cátodos pero, en contrapartida, es preciso recargar constantemente el baño de sal de níquel y es preciso recordar las grandes dificultades para mantener, en estas condiciones, un pH estable. - - - - -

- 15.
- 20. Estos baños no han tenido desarrollos importantes debido a que las sociedades que fabrican los compuestos de níquel no han podido jamás, hasta el presente, ofrecerlos a precios competitivos con respecto a los ánodos de níquel y no han podido aún ofrecer medios automáticos de introducción de estos compuestos y de los productos de adición, particularmente orgánicos. - - - - -

- 25. La presente invención evita todos estos inconvenientes proporcionando un procedimiento cuyas ventajas son las siguientes: - - - - -



- depósitos rápidos de cualquier naturaleza, mates, semibrillantes y brillantes,
- ausencia de iones cloro que mejora considerablemente la calidad de los depósitos,
- 5. - funcionamiento continuo durante las 24 horas debido a la automaticidad de las introducciones convenientemente dosificadas de productos de adición,
- empleo de hidrato o de carbonato de níquel económico,
- explotación fácil e ininterrumpida,
- 10. - utilización de ánodos insolubles de bajo precio de inversión. - - - - -

Todas estas ventajas se traducen en una disminución importante del precio de costo de las operaciones de niquelado y en la mejora de la calidad de los depósitos. - - - - -

- 15. En efecto, el solicitante ha puesto a punto un nuevo procedimiento de fabricación del hidrato de níquel (patente francesa nº 1.447.749) y de carbonato de níquel puro, que permite obtener estos productos a unos precios netamente más bajos que los del hidrato y de las sales de níquel hasta ahora disponibles en el mercado. - - - - -
- 20.

El procedimiento según la invención está esencialmente caracterizado porque se efectúan los depósitos electrolíticos de níquel con la ayuda de ánodos insolubles, regenerando en continuo el electrolito por introducción automática controlada de un regenerador (hidrato o carbonato de níquel divalente) que contiene, convenientemente dosificados, los aditivos orgánicos necesarios para la obtención de de-

25.



pósitos mates, semibrillantes o brillantes. Dicho regenerador se presenta en forma de una pulpa predispersada en el agua que contiene dichos aditivos a la concentración conveniente. Por este procedimiento, se mantienen constantes a la vez el contenido en iones Ni y el contenido en aditivos del electrolito por toda la duración de la explotación. Estas condiciones excepcionales autorizan una utilización racional de las instalaciones, sin ninguna interrupción, 24 horas por día. - - - - -

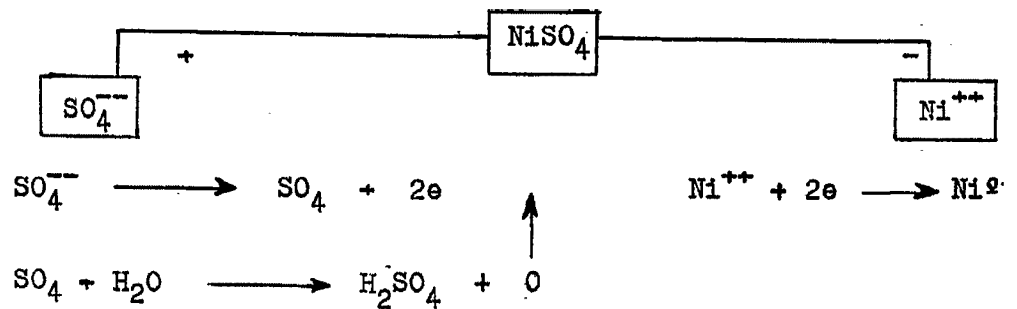
5. la vez el contenido en iones Ni y el contenido en aditivos del electrolito por toda la duración de la explotación. Estas condiciones excepcionales autorizan una utilización racional de las instalaciones, sin ninguna interrupción, 24 horas por día. - - - - -
10. El electrolito es una solución acuosa de sulfato de níquel tamponada por ácido bórico a un pH comprendido entre 2,8 y 4,8. La densidad de corriente catódica está comprendida entre 5 y 40 A/dm², preferentemente entre 20 y 40 A/dm², la temperatura del baño entre 50 y 85°C, preferentemente entre 60 y 70°C. Una circulación continua del electrolito asegura la agitación en la cuba de níquelado y la regeneración del baño por introducción en el electrolito en circulación de hidrato o de carbonato de níquel, que contienen los aditivos, antes de su retorno a la cuba. Un filtro, incorporado en el circuito, asegura la filtración rigurosa y continua del baño. La introducción de las sales de níquel en el sistema de disolución es automática y mandada por la variación del pH del baño en la cuba de trabajo cuando sale de los límites inferior y superior elegidos para el trabajo considerado, asegurando así un funcionamiento continuo de las instalaciones. En efecto, el pH del baño (es decir su acidificación en el curso de la electrodeposición) está
- 15.
- 20.
- 25.



ligado a su pérdida en iones níquel, es decir a la cantidad de níquel depositada. Por lo tanto, se mantiene la concentración de iones níquel del baño por reajuste del pH por introducción de las sales de níquel. - - - - -

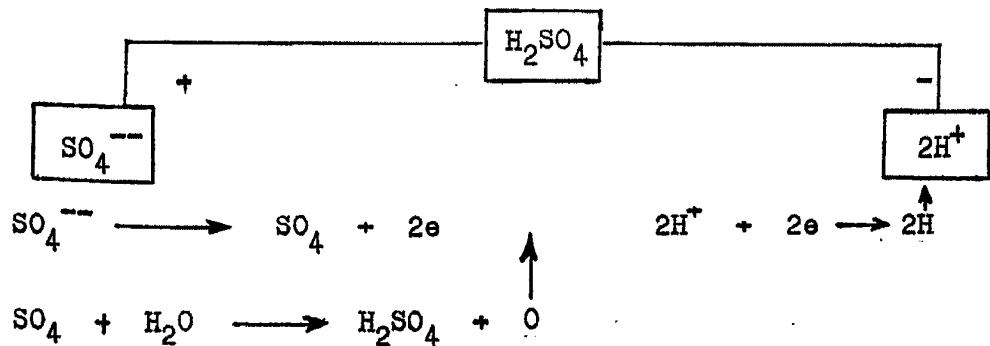
5. El esquema de la electrólisis es el siguiente:

- Electrólisis del sulfato de níquel



Hay pues níquel que se deposita en el cátodo y una liberación de oxígeno en el ánodo, lo que exige una estabilidad de los aditivos orgánicos del baño a la oxidación, y hay formación de ácido sulfúrico y por lo tanto acidificación. - - - - -

- Electrólisis del ácido sulfúrico libre del electrolito (fenómeno secundario)

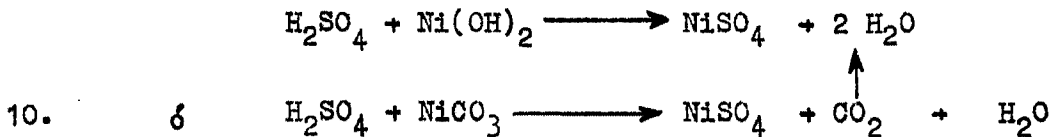




Se trata pues de una electrolisis indirecta del agua puesto que el ácido sulfúrico está regenerado y hay una liberación de oxígeno en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo. - - - - -

5. - Regeneración del electrolito en iones níquel. - - - -

El ácido sulfúrico formado cuando tiene lugar la electrolisis del sulfato de níquel reacciona con las sales de níquel de aportación según:



En el segundo caso, hay formación de gas carbónico, lo que implica la adición, en la instalación de disolución, de un sistema de desgasado. - - - - -

15. Se ha precisado que se entiende por regeneración, no solamente la del ion níquel por aportación de hidrato o de carbonato, sino también la de los adyuvantes orgánicos que le han sido incorporados, tales como abrillantadores, humectantes tensoactivos, nivelantes, ductilizantes y, eventualmente, otros aditivos. - - - - -

20. Los ánodos insolubles permiten aplicar altas densidades de corriente, no estando la electrolisis limitada por la disolución de un ánodo soluble. Estos ánodos, según la invención, son insolubles en las condiciones de realización del procedimiento, es decir insolubles en el electrolito e



insolubles bajo una acción electrolítica en el electrolito considerado. Las mismas pueden realizarse en plomo, lo que explica la inversión poco onerosa indicada más arriba. Estos ánodos pueden adoptar cualquier forma apropiada con objeto de una repartición óptima de la corriente. - - - - -

5.

Las densidades de corriente aplicadas pueden alcanzar 30 a 40 A/dm², lo que proporciona una velocidad de depósito del orden de 6 a 8 μ /mn. - - - - -

La constitución de base del electrolito es la siguiente:

10.

- Contenido en iones níquel: de 70 a 110 g/l
- Contenido en ácido bórico: de 30 a 50 g/l

y, según la naturaleza deseada del depósito (mate, semibrillante o brillante), se le pueden incorporar los aditivos orgánicos apropiados. - - - - -

15.

La preparación del baño se realiza a partir de hidrato de níquel (o de carbonato de níquel) por disolución sulfúrica, después la adición del contenido en ácido bórico precitado y ajuste al pH considerado. - - - - -

20. Las sales de níquel de regeneración son:

- o bien una dispersión de carbonato de níquel en agua al 10% en peso de contenido en ion níquel,
- o bien una dispersión de hidrato de níquel en agua a 1,15% en peso de contenido de ion níquel. - - - - -



Estas dispersiones que contienen, convenientemente dosificados, los aditivos orgánicos necesarios para la obtención del depósito considerado, mantienen la concentración de éstos constante en el baño de níquelado. - - - - -

5. En las dos categorías indicadas a continuación de aditivos orgánicos, se precisará que:

1º/ Los abrillantadores, ductilizantes y nivelantes preferidos, convenientes para la realización del procedimiento, comprenden en particular el naftaleno 1-3-6 trisulfonato sódico, el 2-propino 1-cl, la benzoil sulfamida sódica, la cumarina,

2º/ El agente tensioactivo (humectante) preferido y conveniente es en particular el laurilsulfato de sodio. - - -

15. Se da a continuación, a título ilustrativo y en modo alguno limitativo, unos ejemplos de composiciones de baños adecuados para los depósitos rápidos de cualquier naturaleza de níquel bajo densidades de corriente que van de 20 a 40 A/dm². - - - - -

Ejemplos de baños para depósitos mates:

20.	Ni ⁺⁺	80 a 100 g/l
	H ₃ BO ₃	35 a 45 g/l
	Laurilsulfato sódico	2 a 5 mg/l

Ejemplos de baños para depósitos brillantes:

25.	Ni ⁺⁺	80 a 100 g/l
	H ₃ BO ₃	35 a 45 g/l



	Laurilsulfato de sodio	2 a	5	mg/l
	Naftaleno 1-3-6 trisulfonato sódico		5	g/l
	Benzoilsulfimida sódica		5	g/l
5.	2-Propino 1-ol	150		mg/l

Otros ejemplos de baños para depósitos brillantes:

	Ni ⁺⁺	80 a	110	g/l
	H ₃ BO ₃	35 a	45	g/l
	Laurilsulfato sódico	2 a	5	mg/l
10.	Naftaleno 1-3-6 trisulfonato sódico		5	g/l
	Benzoilsulfimida sódica		5	g/l
	2-Propino 1-ol	100		mg/l
	Cumarina	100		mg/l

15. La invención tiene también por objeto los baños anteriores de niquelado rápido con ánodos insolubles que contienen los aditivos orgánicos indicados. - - - - -

Otro objeto de la invención es una instalación de niquelado rápido con ánodos insolubles que permiten una realización automática e ininterrumpida del procedimiento definido anteriormente durante 24 horas cada día.- - - - -

25. Esta instalación comprende, por lo menos, una cuba de niquelado de alta densidad de corriente con ánodos insolubles con barras anódicas en las cuales están enganchados unos ánodos de plomo y barras catódicas en las cuales están



- enganchadas las piezas a niquelar que realizan la función de cátodos; un rectificador que alimenta con corriente continua la cuba de niquelado; un dispositivo de regeneración automática del baño de niquelado que comprende una trompa de Wurtz de aspiración del hidrato (o del carbonato de níquel), una columna de Raschig de disolución (y eventualmente una columna de desgasado en los casos de regeneración con carbonato de níquel) y una válvula automática de introducción mandada por un registrador continuo del pH del baño;
5. finalmente, un dispositivo de filtrado continuo y de mantenimiento de la temperatura del baño estando las circulaciones y presiones necesarias aseguradas por unas bombas de características convenientes. - - - - -
- 10.

- Un modo particular de realización de esta instalación que ilustra el procedimiento según la invención se describirá a continuación, con referencia al plano anexo en el cual la figura 1 es una representación esquemática de la instalación, la figura 2 es otra representación esquemática que muestra la adición de una columna de desgasado en el caso de regeneración por el carbonato de níquel y la figura 3 es una vista esquemática en planta, a una escala diferente, de la cuba de niquelado. - - - - -
- 15.
- 20.

Esta realización comprende:

- una cuba (1) de niquelado de 1,5 m³ con una salida 18 hacia el intercambiador de calor (2) (caudal 40 m³/h,
- 25.



temperatura máxima 80°C y de funcionamiento 70°C,
Δt = 2°C). - - - - -

- una bomba de circulación (3) de 40 m³/h, presión 1,5
kg/cm². - - - - -

5. - una válvula (4) que regula la presión de alimentación
leída en (5) en una canalización (19) de la trompa de
Wurtz (6) así como su caudal: 10 m³/h. - - - - -

Hay pues un caudal de 30 m³/h en la canalización (7) co-
nectada a la canalización (16) que termina el circuito de
10. reciclado del electrolito. - - - - -

La cuba 1 está provista, por ejemplo, de tres barras anó-
dicas 22 y de dos barras catódicas 23. Las barras anódicas
llevan unos ánodos 24 de plomo y las barras catódicas lle-
van los artículos 25 a niquelar que ejercen la función de
15. cátodos. - - - - -

El calentamiento de la cuba a la temperatura óptima de
70°C se asegura por medios caloríficos conocidos, no repre-
sentados, de dimensiones adecuadas. - - - - -

Un rectificador de corriente 26, convenientemente conec-
20. tado a los ánodos y los cátodos, alimenta con corriente con-
tínua estos electrodos y el electrolito contenido en la cu-
ba 1. - - - - -

El rectificador 26 puede ser un rectificador de 4000 am-
perios/20 volts cuando se opera con una densidad de corrien



te 30-40 A/dm². - - - - -

5. El electrolito que está en el baño de níquelado es una solución acuosa de sulfato de níquel y de ácido sulfúrico tamponada con ácido bórico y que contiene los aditivos convenientes. - - - - -

10. El hidrato de níquel (o el carbonato de níquel) contenido en la cuba de transporte (8) es aspirado por la trompa de Wurtz (6); una válvula (9), mandada por medio de conexiones electromecánicas (20) continuas en sí por un medidor del pH (17) conectado sobre la canalización (7), regula la introducción de este hidrato (o carbonato). El conjunto 9-17-20 es una cadena de regulación. El medidor de pH (17) en derivación sobre la canalización (7) permite la toma en continuo del pH del baño, que se mantiene entre 2,8 y 4,8. - - - - -

15. La mezcla del electrolito ácido y del regenerador (hidrato o carbonato) pasa seguidamente a una columna de Raschig de disolución (10) de capacidad 100 litros. - - -

20. Una bomba (11) (10m³/h, presión = 3,2 kg/cm²) aspira por la canalización (21) la solución del electrolito enriquecida de níquel y la impulsa a través de un filtro (12) de 2 m², de desmontaje automático, con o sin precapa. - - -

25. En el caso de la utilización de carbonato de níquel (figura 2), se incorpora una columna de desgasado (13) entre la columna de disolución de Raschig (10) y la bomba de



filtración (11). Una canalización (14) conecta la cuba de niquelado (1) con la columna de desgasado (13) y permite así mantener un nivel constante en esta columna de desgasado (13). - - - - -

5. Una canalización (15) conecta el filtro (12) con la canalización principal (16) que cierra el circuito. - - - - -

Las canalizaciones 19, 21, 15 y los dispositivos que comprenden forman el circuito de regeneración del electrolito, conectado en derivación sobre el circuito de reciclado 18-7-16. - - - - -

Las instalaciones están realizadas en materiales elegidos de forma que no puedan ser atacados en las condiciones de trabajo empleadas. - - - - -

N O T A

15. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

20. 1.- Procedimiento de niquelado electrolítico, rápido, con ánodos insolubles, que permite una explotación automática e ininterrumpida, efectuándose la electrolisis a una densidad de corriente catódica que va de 5 a 40 A/dm² y a una temperatura de 50 a 85°C, en un baño constituido por



- una solución acuosa de sulfato de níquel tamponada con ácido bórico a un pH ácido comprendido entre 2,8 y 4,8, conteniendo este baño, además, productos de adición estables en presencia de oxígeno y bajo una alta densidad de corriente
5. a la temperatura de electrolisis, caracterizado porque el baño de niquelado es continuamente reciclado y filtrado y es regenerado automáticamente y continuamente en níquel y productos de adición en el curso de este reciclado y antes de la filtración, por la adición y la disolución de una dispersión acuosa de hidrato o de carbonato de níquel que contiene dichos productos de adición en proporción conveniente, estando mandada dicha adición por la variación del pH del baño en la cuba de niquelado, cuando sale de los límites elegidos, comprendidos entre 2,8 y 4,8. - - - - -
- 10.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrato de níquel se introduce en forma de una dispersión acuosa al 15% en peso de níquel y el carbonato de níquel se introduce en forma de una dispersión acuosa al 10% en peso de níquel, conteniendo estas dispersiones los productos de adición en proporción conveniente y disolviéndose en la solución acuosa de sulfato de níquel y de ácido sulfúrico liberado en el curso del niquelado. -
- 20.
25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se emplea un baño al sulfato de níquel que tiene la composición siguiente:



	Ni ⁺⁺	100 g/l
	H ₃ BO ₃	40 g/l
	Laurilsulfato de sodio	4 mg/l
	Naftaleno 1-3-6 trisulfonato de sodio	5 g/l
5.	Benzoilsulfimida sódica	5 g/l
	2-Propino 1-ol	150 mg/l

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se emplea un baño al sulfato de níquel que tiene la composición siguiente:

10.	Ni ⁺⁺	100 g/l
	H ₃ BO ₃	40 g/l
	Laurilsulfato de sodio	4 mg/l

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se emplea un baño al sulfato de níquel que tiene la composición siguiente:

	Ni ⁺⁺	100 g/l
	H ₃ BO ₃	40 g/l
	Laurilsulfato de sodio	4 mg/l
	Naftaleno 1-3-6 trisulfonato de sodio	5 g/l
20.	Benzoilsulfimida sódica	5 g/l
	2-Propino 1-ol	100 mg/l
	Gumarina	100 mg/l

6.- Instalación de niquelado electrolítico para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,



- que comprende por lo menos una cuba de niquelado de alta densidad de corriente de ánodos insolubles, con barras anódicas en las cuales están enganchados unos ánodos de plomo y barras catódicas en las cuales están enganchadas las piezas a niquelar que ejercen la función de cátodos, y un rectificador que alimenta con corriente continua la cuba de niquelado, caracterizada porque comprende un circuito de reciclado del baño de niquelado en la cuba de niquelado que comprende un dispositivo de mantenimiento de la temperatura y un indicador de pH; un circuito de regeneración automática del baño de niquelado conectado en derivación al circuito de reciclado y que comprende una trompa de Wurtz de aspiración del hidrato o del carbonato de níquel de regeneración, una columna de disolución de Raschig, una válvula reguladora de introducción del hidrato o del carbonato de níquel mandada por dicho indicador de pH y un filtro a la salida de la columna de disolución; una cadena automática de regulación que comprende dicho indicador de pH, dicha válvula reguladora mandada por este indicador y entre ellos unas conexiones electromecánicas; y unas bombas conectadas sobre dichos circuitos para asegurar las circulaciones y presiones necesarias. - - - - -

- 7.- Instalación según la reivindicación 6, caracterizada porque una columna de desgasado está insertada en el circuito de regeneración entre la columna de disolución de Rashig y el filtro, en caso de regeneración por carbonato de níquel. - - - - -



8.- "PROCEDIMIENTO E INSTALACION DE NIQUELADO ELECTROLITICO".

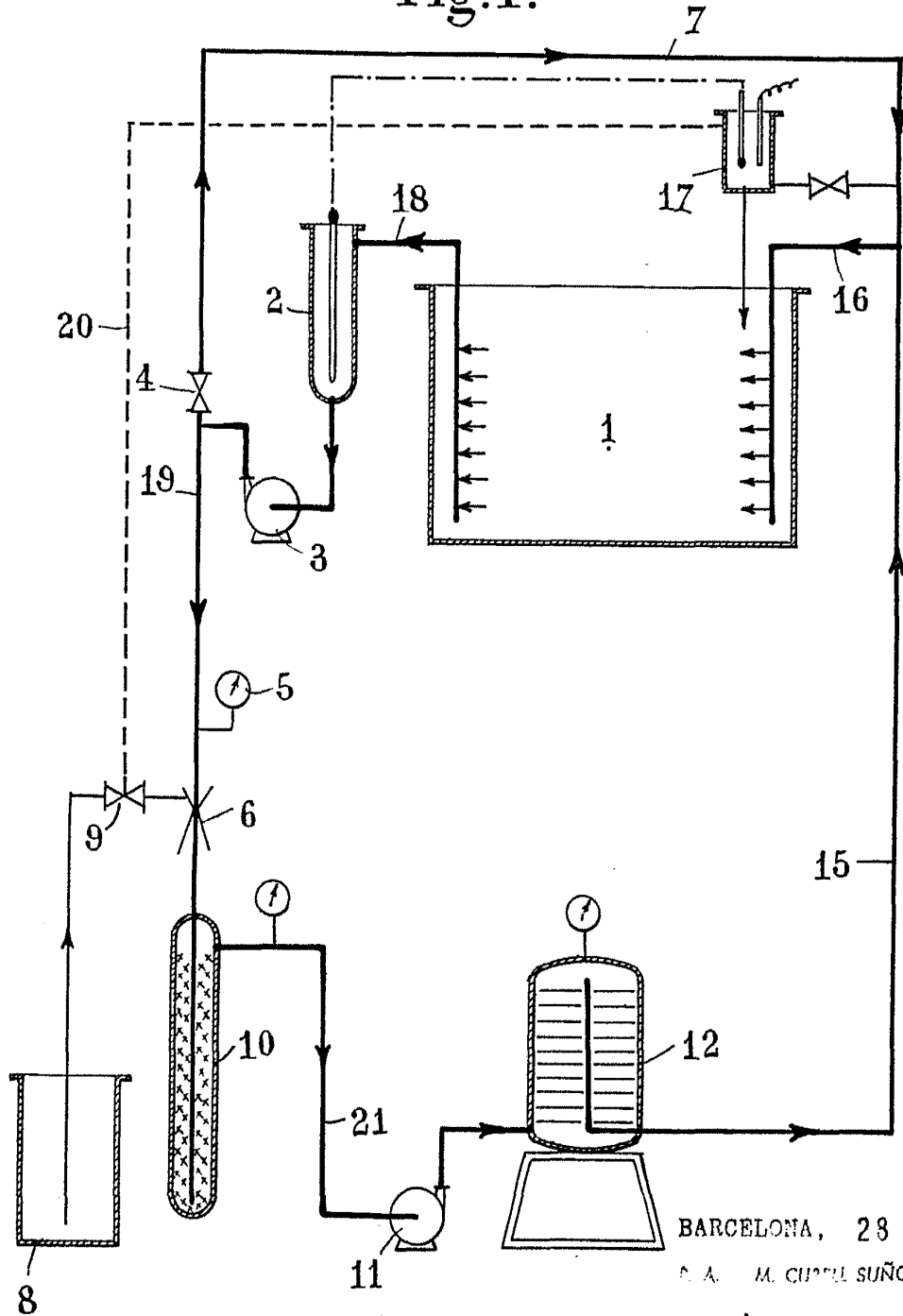
5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diecinueve hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de dos láminas de dibujos que la ilustran.

BARCELONA, 28 MAYO 1969

P.A. M. CURELL SUÑOL



Fig.1.



BARCELONA, 28 MAYO 1963

D. A. M. CIPRI SUÑOL

POOR
QUALITY



Fig. 2.

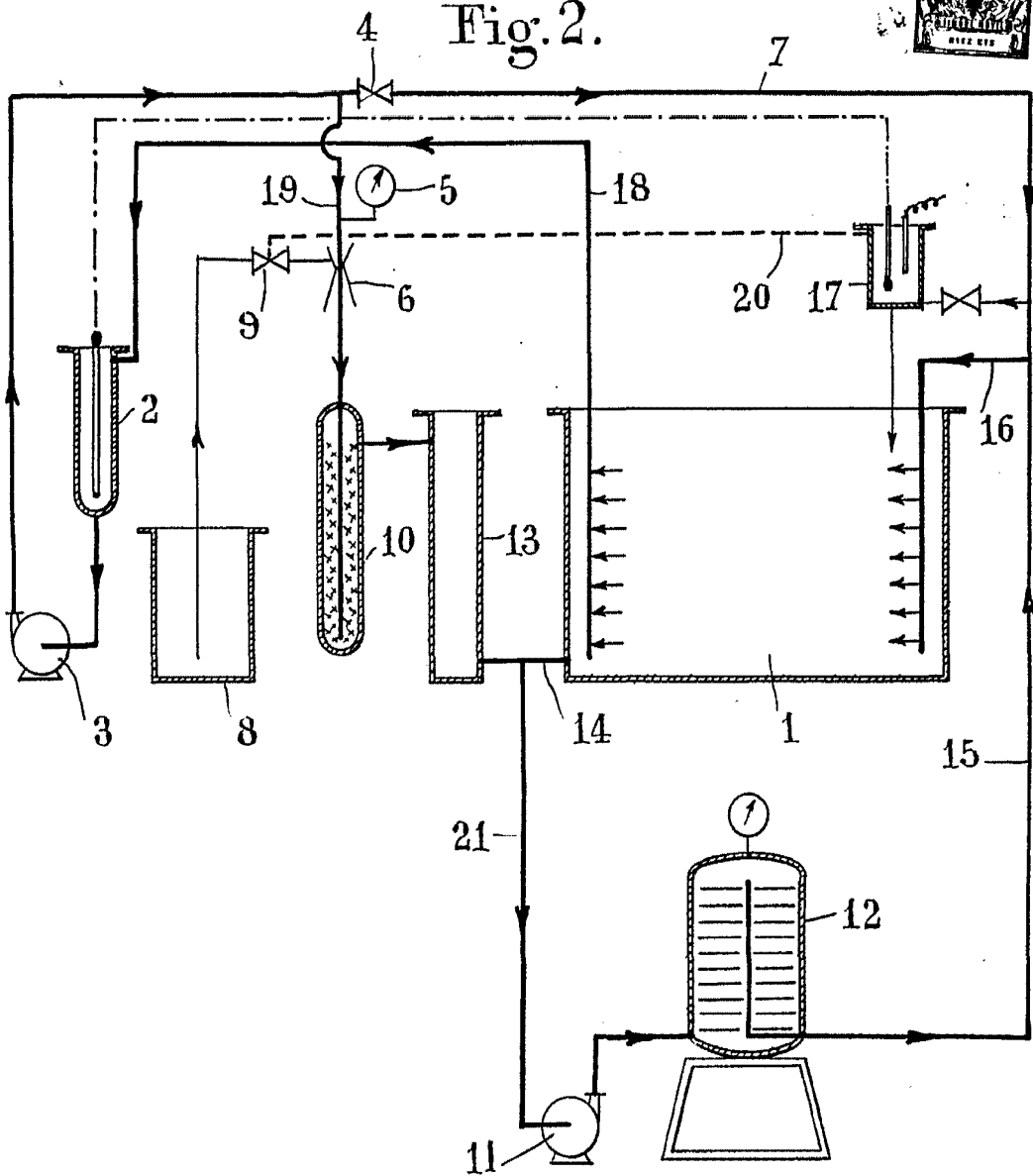
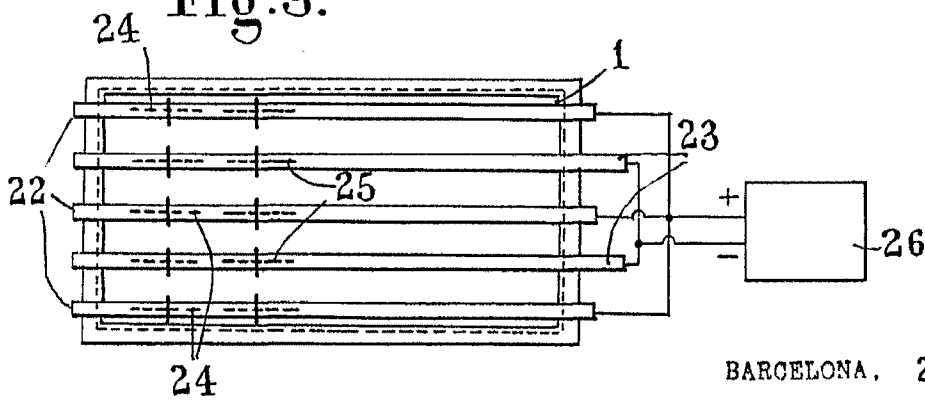


Fig. 3.



BARCELONA, 28 MAYO 1969

P. A. M. CURELL SUÑOL

POOR QUALITY