

379678

11 AG



P.- 44.776  
Fi 509 Sp.

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C23

SUBCLASE C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ELECTRO CHEMICAL ENGINEERING GmbH

entidad suiza

establecida en Poststrasse 9, Zug, Suiza

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION SIN CORRIENTE DE  
REVESTIMIENTOS METALICOS DESDE BAÑOS ACUOSOS DE  
METALIZACION"

(Clase Internacional C23c)

10.8.72  
MCM



11

5 El invento concierne a un procedimiento para la producción sin corriente de revestimientos metálicos sobre materiales y piezas de trabajo metálicas, semimetálicas y no metálicas susceptibles de ser metalizadas, a partir de baños acuosos de metalización, que contienen iones del metal de revestimiento susceptibles de ser reducidos al metal libre y un agente reductor, así como sustancias anticatalíticas.

10 Es sabido que para la metalización de las superficies de la mayor parte de materiales y piezas de trabajo metálicas se utilizan baños que contienen iones metálicos y un agente reductor. Además, los baños contienen en general sustancias e iones que forman complejos con los iones metálicos, que procuran la necesaria estabilidad del baño, 15 las cuales influyen sobre la estructura de la capa metálica que se ha de formar, por ejemplo en calidad de agentes formadores de brillo, que por incorporación en la capa metálica comunican a ésta una dureza y una resistencia a la abrasión especiales, entre otras cosas. Sin embargo, estas sustancias y también los productos de reacción de las 20 mismas, que resultan en el proceso de metalización propiamente dicho, así como sustancias que a lo largo del transcurso normal de la producción penetran en el baño, poseen por un lado un efecto perjudicial sobre el proceso de metalización propiamente dicho; especialmente después de un 25

**379678**



cierto tiempo de trabajo del baño. Por otra parte, los sub-  
productos forman precipitados y sustancias en suspensión,  
en parte con los componentes necesarios del baño y en parte  
por sobresaturación. Estos constituyen, con su gran super-  
5 ficie, un gran número de núcleos activos, con los que tie-  
nen lugar reacciones de metalización indeseables, a causa  
de las cuáles tiene lugar, a modo de reacción en cadena,  
una descomposición espontánea del baño o al menos un em-  
pobrecimiento de los productos químicos necesarios para  
10 la metalización. Finalmente, los precipitados se depositan  
o sedimentan sobre los materiales a metalizar y conducen de  
este modo a una aspereza indeseable. Por consiguiente, es  
necesario eliminar continuamente desde el baño estos pre-  
cipitados y sustancias en suspensión.

15 Los métodos conocidos para ello se han mostrado  
en la práctica como insuficientes e insatisfactorios. Por  
ejemplo, si se emplean filtros generalmente usuales, se  
muestra pronto un fenómeno común a todos los baños de me-  
talización sin corriente. Son metalizados, no solamente  
20 las telas de filtro o los demás accesorios de filtración,  
sinó también se metaliza la torta de filtración que se for-  
ma. Además, los precipitados y sustancias en suspensión de  
la mayor parte de los baños de metalización son frecuente-  
mente filtrables con mucha dificultad, de modo que en es-  
25 tos casos se deben utilizar adicionalmente agentes auxilia-

**379678**



res de filtración. Es común a todas estas medidas el hecho de que las sustancias separadas por filtración permanecen en contacto con la solución del baño y por consiguiente muestran todas las desventajas arriba descritas del empobrecimiento de los componentes activos del baño.

5

Dado que el proceso de metalización se lleva a cabo la mayor parte de las veces muy por encima de la temperatura ambiente, a temperaturas que llegan hasta cerca de la temperatura de ebullición, ya se intentó también enfriar la solución del baño a filtrar, antes de que ésta fuese filtrada, y calentarla de nuevo a continuación. Esto puede tener lugar bien sea sólo de modo discontinuo, correspondiendo aproximadamente al transcurso del día, lo cual tiene sin embargo la desventaja de que no se obtiene ninguna constancia de propiedades del baño por cada periodo de trabajo, bien sea enfriando de modo continuo una cantidad parcial del baño para la filtración, lo cual sin embargo es muy costoso y por lo tanto antieconómico.

10

15

Además, es sabido eliminar desde una solución precipitados y sustancias en suspensión filtrables, incluso muy difícilmente filtrables, con ayuda de un campo de gravedad. En este caso, es posible en principio filtrar el líquido del baño en un campo de gravedad, es decir visto en sentido técnico por ejemplo en una centrífuga, debiéndose tomar en consideración no obstante todas las desventajas

20

25

379678



tales como por ejemplo contacto continuo de la torta de filtración con la solución del baño.

5 Por la adición de sustancias anticatalíticas a los baños de metalización empleados para la producción sin corriente de revestimientos metálicos no se podía hasta ahora impedir tampoco la indeseable metalización de los materiales auxiliares y de las piezas de aparatos que entran en contacto con el líquido del baño, dado que la concentración de tales sustancias anticatalíticas ha de ser ajustada según se ha comprobado a las propiedades de deposición óptimas del baño; de otro modo, la deseada metalización de los materiales y/o piezas de trabajo que se han de tratar no se logra o no se logra suficientemente en el sentido cualitativo.

15 Al invento corresponde la misión de suprimir estas desventajas hasta ahora existentes, y de proporcionar un procedimiento, con el que, sobre los materiales y/o piezas de trabajo que se han de tratar, se puedan aplicar revestimientos irreprochables, sin que sean metalizados el agente auxiliar y/o las piezas de aparatos, con las que entra en contacto el líquido del baño.

25 Esta misión se resuelve mediante un procedimiento del tipo inicialmente indicado para la producción sin corriente de revestimientos metálicos a partir de baños de metalización acuosos, que contienen iones del metal de revestimiento

379678



5

10

15

20

25

susceptibles de ser reducidos al metal libre y un agente reductor así como sustancias anticatalíticas tales como por ejemplo sales de plomo, azufre, antimonio, cromo, etc., y que se encuentran en recipientes desde los cuales el líquido del baño es conducido a través de un separador de modo continuo o discontinuo para eliminar los componentes sólidos formados y/o incorporados, y el cual está caracterizado, de acuerdo con el invento, porque se añaden las sustancias anticatalíticas en una concentración de desde 0,01 moles por litro hasta 0,000001 moles por litro al baño de metalización, y porque entre el líquido del baño y las piezas del recipiente y/o del separador que entran en contacto con éste se mantiene una velocidad relativa de más de 0,9 m/segundo.

Un efecto de filtración especialmente bien purificador se puede lograr, en el procedimiento de acuerdo con el invento, empleando en calidad de separador una centrífuga.

Cuando se emplean separadores estáticos, la circulación del líquido del baño con la velocidad relativa necesaria con relación al separador se puede lograr convenientemente por movimiento del líquido mediante una rueda centrífugadora o un hidrociclón. El procedimiento de acuerdo con el invento se puede realizar de modo especialmente sencillo en cuanto a los aparatos de modo que la velocidad

379678



relativa necesaria se logra mediante vibradores, con los cuales son movidos el líquido del baño y/o el separador.

5 Es ventajosa la realización continua del procedimiento de acuerdo con el invento especialmente cuando éste es controlado de modo automático. Para esto, se mide de modo continuo convenientemente la cantidad de componentes sólidos que se forman, y se controla automáticamente en función de esta cantidad la parte del líquido del baño que ha de ser conducida a través del separador. También, se  
10 pueden medir de modo continuo las concentraciones de iones del metal de revestimiento y de sustancias anticatalíticas, y controlar automáticamente de modo adecuado la proporción cuantitativa necesaria.

15 El procedimiento de acuerdo con el invento tiene la ventaja de que se limita considerablemente o incluso se evita de modo total la indeseable metalización de piezas de aparatos, y no aparece la formación de núcleos de la torta de filtración presente también con gran superficie ni el empobrecimiento causado por ello de los productos químicos  
20 necesarios para la metalización, sin que sean perjudicadas las restantes propiedades del baño.

Se comprobó, mediante ensayos, que baños de metalización que contienen sustancias anticatalíticas en el margen de concentraciones indicado entre 0,01 moles/litro y  
25 0,000001 moles/litro son estables y trabajan bien bajo las

**379678**



condiciones usuales, pero que con la velocidad relativa in-  
 dicada de más de 0,9 m/segundo se establece una velocidad  
 de difusión para el anticatalito modificada de modo tal que  
 el baño ya no trabaja sobre las superficies de piezas de  
 5 aparatos y/o materiales auxiliares sometidos a esta veloci-  
 dad relativa, con lo que en estos lugares no se produce  
 la metalización allí indeseable.

El modo de trabajo de acuerdo con el invento  
 se puede emplear con éxito para la aplicación de cualesquie-  
 10 ra revestimientos metálicos susceptibles de ser depositados  
 sin corriente, tales como cobre, latón, zinc, cadmio, esta-  
 ño, plata, níquel y similares, y es especialmente apropiado  
 para una realización del procedimiento continua y controla-  
 da automáticamente.

15 En la realización continua del procedimiento,  
 la concentración de sustancias anticatalíticas necesaria  
 de acuerdo con el invento deberá ser mantenida lo más cons-  
 tante que sea posible por toda la duración de trabajo del  
 procedimiento. Para esto, se pueden medir de modo continuo,  
 20 mediante métodos conocidos para ello, las concentraciones  
 de sustancias arriba indicadas, en calidad de las cuales se  
 han de entender tanto el anticatalito como los iones metá-  
 licos que han de ser depositados, se pueden vigilar por  
 ejemplo fotométricamente con uno o con varios fotómetros de  
 25 tránsito en trabajo o electrométricamente con potencióme-

379678



11 ABO. 1977

5 tros, y se pueden controlar y ajustar mediante reguladores  
acoplados con estos aparatos de medición, por ejemplo me-  
diante reguladores de valor límite. De modo similar, se pue-  
de averiguar de modo continuo la cantidad de componentes só-  
lidos en el baño en trabajo, por ejemplo determinarla con  
un medidor de enturbiamiento de paso, y desviar mediante dis-  
positivos de control y de regulación de por sí conocidos la  
porción del líquido del baño que ha de ser retirada desde el  
recipiente del baño continuamente de modo correspondiente  
10 y que ha de ser hecha pasar a través del dispositivo sepa-  
rador. También se pueden medir, por ejemplo de modo conti-  
nuo, el valor del pH, el del potencial Redox y la temperatu-  
ra, con fines de control y de regulación.

15 Una segunda posibilidad especialmente económi-  
ca para mantener constante la concentración de la sustancia  
anticatalítica en la solución de metalización, consiste en  
utilizar una sal difícilmente soluble de la sustancia anti-  
catalítica en calidad de fase sólida o con efecto de libe-  
ración retardada, cuyo producto de solubilidad corresponde  
20 a la deseada concentración de iones en la solución del ba-  
ño.

25 En este caso se aconseja emplear este producto en  
forma de polvo, pero no introducirlo directamente en la solu-  
ción del baño, lo cual puede influir negativamente sobre el  
proceso de recubrimiento. Por lo tanto para el emplazamiento

**379678**



de este polvo se utiliza en este caso el campo de gravedad de la centrífuga ya descrito.

5 Se ha mostrado también como especialmente conveniente emplear como compuesto difícilmente soluble un mineral presente en la naturaleza, por ejemplo galena (PbS), o un producto químicamente puro en la forma en que previamente es fundida conjuntamente bajo gas protector para producir una forma no dispersable.

10 De este modo es posible proteger de una metalización indeseable, sin perjudicar el rendimiento efectivo del baño, a todas las piezas de aparatos que entran en contacto con el líquido de metalización, por generación de una velocidad relativa suficientemente elevada, por ejemplo mediante un vibrador o cualquier otro aparato que refuerce el movimiento relativo. En los dibujos se representa a título 15 de ejemplo una posibilidad de ejecución para un dispositivo para la realización del procedimiento.

20 En un recipiente de trabajo 1 para el baño se encuentran las piezas de trabajo 2 colgadas para la metalización.

25 El líquido del baño 3 fluye a través de la conducción 4 hasta la bomba de circulación 5 y desde ésta a través de la conducción 6, en la que están intercaladas las sondas de medición 7, 8, 9, 10, 11 y 12, hasta la válvula de regulación 13. A través de la válvula de tres vías 14 suscep-

379678



5 tible de ser conmutada, el líquido del baño es conducido alternativamente a una de las dos centrífugas 15 y 16 y es purificado de las sustancias en suspensión. A través de las conducciones de salida 17 y 18 el líquido de baño purificado es devuelto a los recipientes de trabajo 1.

10 Las sondas de medición son dispositivos transmisores o indicadores del valor de medición de la temperatura 7, del valor de pH 8, del contenido de metal 9, de la concentración de anticatalito 10, del enturbiamiento 11 y del potencial Redox 12. Están conectadas con el calculador de procesos 19, que está programado con funciones de optimización. El calculador controla y regula la calefacción del baño 20, las bombas dosificadoras 21 y 22 para la entrada desde un recipiente para lejías 23 o un recipiente para ácido 24, la bomba de dosificación 25 para la adición de solución de regeneración de metal desde el recipiente 26, 15 la bomba dosificadora 27 para la adición de solución de anticatalito desde el recipiente 28, la bomba dosificadora 29 para la adición de agente reductor desde el recipiente 20 30. Además, por el calculador de procesos 19 a partir de la concentración de enturbiamiento (valor de medición de la sonda 11), del tiempo de funcionamiento transcurrido y de la cantidad que es determinada por el contador volumétrico 31, se conmuta la válvula de 3 vías 14, y por consiguiente se establecen los ciclos de purificación para las centrí- 25

379678



fugas 15 y 16. El recipiente de trabajo 1 se encuentra sobre bases 32 aisladas de las oscilaciones, y tiene uno o varios generadores de oscilaciones 33, que ponen en oscilación al recipiente 1.

5

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 16 de Mayo de 1969, con el nº 7508/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Procedimiento para la producción sin corriente de revestimientos metálicos desde baños acuosos de metalización que contienen iones del metal de revestimiento susceptibles de ser reducidos al metal libre y un agente reductor así como sustancias anticatalíticas, y que se encuentran en recipientes, desde los cuales el líquido del baño es conducido a través de aparatos separadores de modo continuo o discontinuo para eliminar componentes sólidos formados y/o incorporados, caracterizado porque se añaden al baño de me-

25

4-8-72

**37967a**



5 talización las sustancias anticatalíticas en una concentración de desde 0,01 moles/litro hasta 0,000001 moles/litro y porque entre el líquido del baño y las piezas del recipiente y/o del separador que entran en contacto con éste se mantiene una velocidad relativa de más de 0,9 m/segundo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de separador se emplea una centrífuga.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la necesaria velocidad relativa del líquido del baño con relación a las piezas del separador eventualmente estáticas se logra por movimiento del líquido mediante una rueda centrifugadora o un hidrociclón.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la necesaria velocidad relativa se logra mediante vibradores, por los que son movidos el líquido del baño y/o las piezas del separador o las piezas del recipiente.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la cantidad de componentes sólidos que se forman es medida de modo continuo y la parte del líquido del baño que ha de ser hecha pasar a través del separador es controlada automáticamente en función de esta cantidad.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 has-

**379678**

4-8-72



11 ABO-1977

ta 5, caracterizado porque las concentraciones de iones del metal de revestimiento y/o de sustancias anticatalíticas son medidas de modo continuo y se controlan automáticamente de modo correspondiente las concentraciones necesarias.

5 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la concentración de la sustancia anticatalítica es controlada poniendo en contacto con la solución de metalización, en calidad de agente de liberación, retardada, un compuesto difícilmente soluble de esta sustancia, cuyo producto de solubilidad corresponde a la concentración deseada de sustancia anticatalítica.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 7, caracterizada porque la sustancia anticatalítica es incorporada en forma de polvo en el campo de gravedad de la centrífuga, y de este modo es sedimentada en la centrífuga en forma de agente de liberación retardada adherido.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto anticatalítico difícilmente soluble es convertido en una forma no dispersable, a saber preferiblemente por fusión del mismo, siendo puestos en contacto con la solución del baño los trozos resultantes, por ejemplo trozos gruesos.

20 10.- Procedimiento para la producción sin corriente de revestimientos metálicos desde baños acuosos de metalización.

Handwritten signature or scribble in the bottom left corner.

25

379678

478-72




Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 11 AGO. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Per. Excmo.

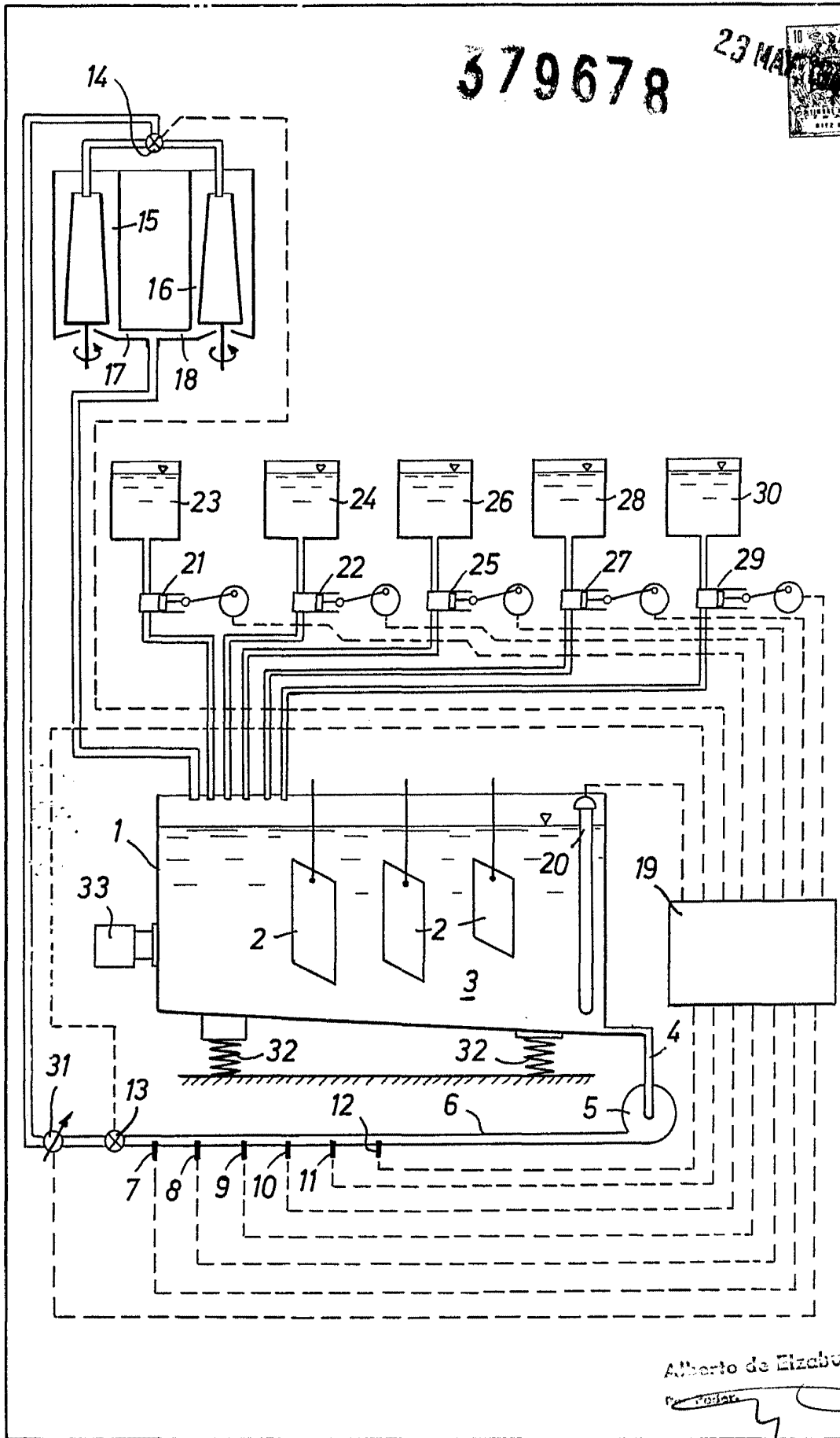


379678



4-8-72

379678



Alberto de Eizoburu

*[Handwritten signature]*