

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 438**

51 Int. Cl.:

C23C 18/24 (2006.01)
C25B 1/24 (2011.01)
C25B 1/28 (2011.01)
C25B 11/04 (2011.01)
C25B 9/19 (2011.01)
C25B 11/046 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2020** **PCT/EP2020/082864**
87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2021** **WO21099556**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2020** **E 20808417 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024** **EP 4061980**

54 Título: **Dispositivo de tratamiento electrolítico para preparar partes de plástico a metalizar y un método para atacarquímicamente partes de plástico**

30 Prioridad:

21.11.2019 EP 19210726

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2024

73 Titular/es:

COVENTYA S.R.L. (100.0%)
Piazza San Fedele 4
20121 Milan, IT

72 Inventor/es:

TESSER, GIORGIO y
DALBIN, SANDRINE

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 992 438 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

Dispositivo de tratamiento electrolítico para preparar partes de plástico a metalizar y un método para atacar químicamente partes de plástico

La presente invención se refiere a un dispositivo de tratamiento electrolítico que tiene un compartimento anódico que comprende una solución de grabado exenta de cromo (VI) para tratar y sumergir en la misma un ánodo. El compartimento anódico está separado de un compartimento catódico por una membrana que comprende una solución catódica que comprende un ácido inorgánico, en donde el ánodo y el cátodo utilizados consisten en una aleación de Pb ternaria o superior con Sn y al menos un metal adicional seleccionado del grupo que consiste en Sb, Ag, Co, Bi y combinaciones de los mismos. Además, también se proporciona un método para atacar químicamente partes de plástico.

Para la metalización de partes de plástico, es necesaria una etapa de tratamiento previo para crear suficiente rugosidad y puntos de anclaje en la superficie de la parte de plástico.

Este tratamiento previo se denomina grabado. Posteriormente, puede llevarse a cabo la metalización mediante sensibilización de la superficie y deposición sin electrodos.

Durante muchos años, la solución de grabado se ha basado en una mezcla de ácido crómico y ácido sulfúrico. Por motivos de seguridad, en la actualidad es mejor evitar el uso de compuestos tóxicos, tales como cromo hexavalente y ácido crómico. Debido al reglamento REACH, debe evitarse el ácido crómico. Por estos motivos se han desarrollado nuevas soluciones de grabado que están exentas de cromo hexavalente.

Una de las soluciones de grabado exentas de cromo VI más eficientes es una mezcla de permanganato con ácido inorgánico. Sin embargo, el principal problema del permanganato es su limitada estabilidad a largo plazo, en particular, a altas temperaturas y a un pH ácido.

Por lo tanto, existe la necesidad de añadir un cooxidante, tal como peryodato, a la solución de grabado para reoxidar los productos de manganeso de valencia inferior. No obstante, después de un cierto período, todo el peryodato se reduce a yodato. Para contrarrestar este efecto, es necesario un tratamiento electrolítico de la solución para recuperar la concentración de peryodato y reoxidar el yodato a peryodato. Esto puede hacerse internamente en el baño de grabado o en paralelo en un módulo de reoxidación separado. La oxidación de yodato a peryodato tendrá lugar en el ánodo que está sumergido en la solución de grabado. El cátodo está separado de la solución de grabado mediante una membrana para evitar la reducción de la solución de grabado.

Los ánodos/cátodos de aleación de plomo son actualmente la opción preferida para esta aplicación, ya que son conductores, económicos y relativamente estables en soluciones con altas concentraciones de oxidante y un pH bajo. El principal inconveniente de este tipo de ánodos/cátodos es la formación de un precipitado en su superficie que limita el rendimiento del proceso de oxidación y hace necesario limpiar el ánodo/cátodo.

El documento JP 5403535 describe un método para tratar electrolíticamente una solución de grabado que contiene una sal de manganeso como ingrediente activo. El método se refiere a tratar una solución de grabado electrolíticamente utilizando un aparato de tratamiento electrolítico que tiene una cámara de cátodo separada de una solución de grabado a tratar mediante una membrana de intercambio de cationes hecha de una resina de ácido perfluorosulfónico y oxidando anódicamente una solución de grabado que tiene una concentración incrementada de un halogenato.

JP 2006225693 describe un método para oxidar electrolíticamente una solución acuosa que contiene yodo y/o ácido yódico mediante un proceso electrolítico para producir peryodatos, más específicamente, en el proceso electrolítico, un yodato insoluble o similar insoluble en la superficie del ánodo.

Clancy, M., C. J. Bettles, A. Stuart y N. Birbilis. 2013. "The influence of alloying elements on the electrochemistry of lead anodes for electrowinning of metals: A review". *Hydrometallurgy* 131-132 (enero): 144-57, describe los elementos de aleación utilizados en ánodos de aleaciones de plomo y sus efectos sobre las propiedades electroquímicas y metálicas de esas aleaciones.

US 2011/089045 A1 se refiere a un proceso electroquímico para la recuperación de valores de hierro metálico y ácido sulfúrico a partir de desechos de sulfato ricos en hierro, residuos de minería y licores de decapado. US-4.243.501 A se refiere a un proceso y un aparato para la regeneración de baños de ácido crómico. EP 2 971 260 A1 se refiere a la generación electrolítica de iones manganeso (III) en ácido sulfúrico fuerte.

Por lo tanto, partiendo de esta técnica anterior, el objetivo de la presente invención es proporcionar un dispositivo de tratamiento electrolítico con un ánodo que sea eficiente para el proceso de reoxidación y presenta una disolución reducida en la solución de grabado. Además, el proceso debe ser fácil de manejar y económico. El proceso se aplica

a nivel industrial, obviamente, los ánodos de plomo son pesados debido a su densidad, por lo que su mantenimiento (limpieza, sustitución...) debe ser limitado en frecuencia.

Este problema se resuelve mediante la aleación de plomo específica empleada en el dispositivo de tratamiento electrolítico con las características de la reivindicación 1 y el método para atacar químicamente partes de plástico con las características de la reivindicación 8. Las reivindicaciones dependientes adicionales describen realizaciones preferidas.

Según la presente invención, se proporciona un dispositivo de tratamiento electrolítico que comprende

- un compartimento anódico que comprende una solución de grabado exenta de cromo (VI) como anolito y, sumergido en la misma, un ánodo,
- un compartimento catódico que comprende una solución catódica que comprende un ácido inorgánico como catolito y, sumergido en la misma, un cátodo, y
- una membrana que separa el compartimento anódico del catódico.

El ánodo y, opcionalmente, el cátodo, del dispositivo consisten en una aleación de Pb ternaria o superior (p. ej., una aleación de Pb cuaternaria) con Sn y al menos un metal adicional seleccionado del grupo que consiste en Sb, Ag, Co, Bi y combinaciones de los mismos.

El dispositivo de tratamiento electroquímico se caracteriza por que la solución de grabado exenta de cromo (VI) consiste en

- 47-74 % en peso de al menos un ácido inorgánico,
- 0,01-5 % en peso de al menos una sal de peryodato,
- 0,01-0,5 % en peso de al menos una sal que contiene manganeso,
- 0,01-5 % en peso de al menos una sal de yodato, y
- agua hasta 100 %.

Según la invención, se entiende que el término “sal que contiene manganeso” abarca una sal de permanganato. Preferiblemente, la “sal que contiene manganeso” es una sal de permanganato.

Sorprendentemente, se descubrió que el uso de una aleación de plomo ternaria o superior con Pb, Sn y al menos un metal adicional permite la generación de una capa catalítica de PbO_2 estable en la superficie del ánodo en un entorno de grabado ácido con un mejor rendimiento en comparación con las aleaciones de plomo binarias conocidas. El rendimiento de la capa catalítica de PbO_2 (formada en la superficie anódica) se controla mediante la capacidad de oxidar el yodato en función tanto de la energía proporcionada al módulo de reoxidación como del tiempo. Esto se define como la tasa de módulo de reoxidación, medida en g de yodato reoxidado por Ah aplicado. La estabilidad de la aleación ternaria o superior también se evalúa midiendo su disolución (la pérdida de peso del ánodo) en función del tiempo de inmersión en el medio altamente oxidante y ácido.

En una realización específica, el tercer metal es Sb. En una realización específica, el tercer metal es Co. En una realización específica, el tercer metal es Ag. En una realización específica, el tercer metal es Bi. Además, en el caso de una aleación cuaternaria, una realización específica comprende que el tercer metal sea Sb y que el cuarto metal sea Ag, Bi o Co.

En una realización preferida, la aleación comprende del 85 al 95 % de Pb, preferiblemente, del 87 al 93 % de Pb, más preferiblemente, del 89 al 92 % de Pb.

En una realización preferida, la aleación comprende del 0,5 al 10 % de Sn, preferiblemente, del 1 al 8 % de Sn, más preferiblemente, del 1,5 al 7 % de Sn.

En otra realización preferida adicional, la aleación es una aleación ternaria y comprende de 0,05 a 10 % del tercer metal, preferiblemente, de 0,5 a 8 % del tercer metal, más preferiblemente, de 1 a 7 % del tercer metal.

Otra realización preferida de la solución de grabado de la invención comprende

- 47-74 % en peso de al menos un ácido inorgánico,

- 1-4 % en peso, preferiblemente, 2,2-3,8 % en peso, de al menos una sal de metaperyodato, preferiblemente, de metaperyodato de sodio,
- 0,01-0,1 % en peso, preferiblemente, 0,01-0,06 % en peso, de al menos una sal que contiene manganeso,
- 0,01-2 % en peso, preferiblemente, 0,01-0,64 % en peso, de al menos una sal de yodato, preferiblemente, de yodato de sodio, y
- agua hasta 100 %.

En una realización preferida, el ácido inorgánico del anolito y/o el catolito es ácido fosfórico o ácido sulfúrico, preferiblemente, ácido fosfórico.

Además, según la presente invención, se proporciona un método para atacar químicamente plástico con las siguientes etapas:

- a) proporcionar el dispositivo de tratamiento electrolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
- b) sumergir una parte de plástico en la solución de grabado como anolito en la cámara de compartimento anódico, y
- c) aplicar una corriente de 1 a 8 A/dm² para reoxidar el yodato a peryodato en el compartimento anódico.

Se prefiere que durante la etapa c) el yodato de la solución de grabado se reoxide a peryodato.

En una realización preferida, la solución catódica comprende un ácido fosfórico. El anolito (es decir, la solución de grabado) comprende preferiblemente de 54 a 74 % en peso (porcentaje en peso) de ácido fosfórico, de 0 a 0,64 % en peso de yodato de Na, de 2 a 4 % en peso de metaperyodato de Na, de 0,01 a 0,06 % en peso de sales que contienen manganeso y agua hasta 100 % en peso.

En una realización preferida, la temperatura durante la etapa de grabado está comprendida entre 50 y 80 °C, más preferiblemente, entre 60 y 70 °C.

En una realización preferida, la tasa de reoxidación del módulo para reoxidar el yodato a metaperyodato siguiendo este método es de 0,1 a 1 g/Ah, preferiblemente, de 0,2 a 0,8 g/Ah, más preferiblemente, de 0,3 a 0,6 g/Ah.

La tasa de reoxidación se refiere a la oxidación del yodato y se mide en un flujo específico de circulación de anolito entre el depósito de grabado y el compartimento de módulo anódico. Se mide a partir de la concentración de yodato y peryodato presentes en el baño de grabado antes de aplicar la corriente y la segunda medición después de aplicar distintas Ah al módulo. Esas concentraciones pueden medirse mediante titulación o mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC).

Representa la capacidad de reoxidar el yodato de acuerdo con la energía aplicada a la celda electrolítica. Una parte de esta energía sirve para oxidar el yodato y la otra para producir oxígeno. La solución ideal sería que toda la energía se utilizara para oxidar el yodato, aunque, dependiendo del rendimiento del ánodo, se producirá más o menos oxígeno en la superficie del ánodo.

La disolución del ánodo sumergido en la solución de grabado sin aplicar ninguna corriente es preferiblemente de 0,1 a 3 g/dm² por día, preferiblemente, de 0,1 a 2 g/dm² por día, e incluso más preferiblemente, de 0,1 a 1 g/dm² por día.

Se prefiere que la disolución del ánodo sumergido en la solución de grabado (corriente aplicada de 0,8 a 1 A/dm²) sea de 0,05 a 0,8 g/dm² por día, más preferiblemente, de 0,05 a 0,7 g/dm² por día, e incluso más preferiblemente, de 0,05 a 0,6 g/dm² por día.

La disolución del ánodo se mide por la pérdida de peso del ánodo durante el tiempo de inmersión en la solución de grabado.

Con referencia a las siguientes figuras y ejemplos, se pretende explicar con más detalle el objeto según la presente invención, sin desear limitar dicho objeto a las realizaciones específicas aquí mostradas.

La Fig. 1 muestra distintos ánodos después de diferentes exposiciones en condiciones de reoxidación y con distintas condiciones de funcionamiento:

- A) Ánodo de Pb91 Sb2 Sn7 como materia prima, antes de su uso

B) Ánodo de Pb91 Sb2 Sn7 después de inmersión en anolito de grabado aplicando 3 A/dm² durante 10 horas durante una jornada de trabajo y 0 A/dm² durante 14 horas durante una pausa nocturna

C) Ánodo de Pb91 Sb2 Sn7 después de inmersión en anolito de grabado aplicando 3 A/dm² durante 10 horas durante una jornada de trabajo y 1 A/dm² durante 14 horas durante una pausa nocturna

D) Ánodo de Pb90 Sn10 después de inmersión con 3 A/dm² durante una jornada laboral y 0 A/dm² durante una pausa nocturna

La Fig. 2 muestra un cromatograma de HPLC utilizado para la medición de la concentración de yodato y peryodato. El pico de retención del yodato se puede observar en el cromatograma a los 2,5 minutos y el pico de retención del peryodato a los 5,1 minutos.

Ejemplos

Preparación del baño de grabado

El baño de grabado se prepara con los compuestos presentes en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

Compuestos	Concentración	Intervalo de concentración
KMnO ₄	0,03 % en peso	0,01 - 0,06 % en peso
NaIO ₄	3,20 % en peso	2,2 - 3,8 % en peso
Ácido fosfórico 85 %	67 % en peso	54,0 - 74,0 % en peso
NaIO ₃	0,6 % en peso	0 - 0,64 % en peso
H ₂ O	Hasta el 100 % en peso	Hasta el 100 % en peso

La temperatura del baño debe mantenerse aproximadamente entre 60 y 70 °C.

Uso del ánodo

Los ánodos y los cátodos se sumergen, respectivamente, en el compartimento anódico y catódico y se conectan al rectificador. El dispositivo de tratamiento electrolítico se enciende a 3 A/dm² y el anolito circula desde el depósito de grabado al compartimento anódico con un flujo de 4 l/min. Se utilizaron distintas composiciones de ánodos durante esas pruebas y se enumeran en la tabla 2 a continuación. Algunos de los ánodos se muestran en la Fig. 1.

Tabla 2

Composición del ánodo	Tasa de reoxidación	Disolución	Limpieza de la superficie del ánodo
Pb (99,9)	0,2 g/Ah continuos por Ah aplicado	0,9 g/dm ² por día Tasa de disolución alta Polvo negro fino y problema de filtración de baño	No es necesario
Pb/Sn (90/10)	De 0,6 a 0 g/Ah en 60 Ah	0,04 g/dm ² por día	Limpiar cada 60 Ah
Pb/Ca/Sn (98,5/0,05/1,4)	De 0,6 a 0 g/Ah en 6 h	0,04 g/dm ² por día	Limpiar cada 60 Ah
Pb/Sb (95/5)	0,5 g/Ah continuos por Ah aplicado	0,88 g/dm ² por día Alta disolución	No es necesario
Pb/Sn/Sb (91/7/2)	0,5 g/Ah continuos por Ah aplicado	0,22 g/dm ² por día	No es necesario
Pb/Sn/Ag (91/7/2)	De 0,5 a 0 g/Ah en 3000 Ah	0,20 g/dm ² por día	Limpiar cada 3000 Ah

La disolución del ánodo se mide por la pérdida de peso del ánodo a lo largo del experimento.

ES 2 992 438 T3

La tasa de reoxidación se midió mediante HPLC utilizando una columna Symmetry C18 4,6 x 250 mm 5 µm (Waters) y una detección a 220 nm. El resultado de dicha medición se muestra en la Fig. 2.

5 Los resultados de este ensayo demuestran que se ha obtenido el mejor resultado con el ánodo Pb/Sn/Sb. Tienen una buena tasa de reoxidación con una baja disolución y el menor mantenimiento de todos los ánodos ensayados.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de tratamiento electrolítico que tiene

•un compartimento anódico que comprende una solución de grabado exenta de cromo (VI) como anolito y, sumergido en la misma, un ánodo,
 •un compartimento catódico que comprende una solución catódica que comprende un ácido inorgánico como catolito y, sumergido en la misma, un cátodo,
 •una membrana que separa el compartimento anódico del catódico
 en donde el ánodo y, opcionalmente, el cátodo, consisten en una aleación de Pb ternaria o superior con Sn y al menos un metal adicional seleccionado del grupo que consiste en Sb, Ag, Co, Bi y combinaciones de los mismos,
caracterizado por que la solución de grabado exenta de cromo (VI) consiste en

•47-74 % en peso de al menos un ácido inorgánico,
 •0,01-5 % en peso de al menos una sal de peryodato,
 •0,01-0,5 % en peso de al menos una sal que contiene manganeso,
 •0,01-5 % en peso de al menos una sal de yodato, y
 •agua hasta 100 %.

2. El dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el al menos un metal adicional es Sb, Bi o Ag.

3. El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la aleación comprende de 85 a 95 % en peso de Pb, preferiblemente, de 87 a 93 % en peso de Pb, más preferiblemente, de 89 a 92 % en peso de Pb.

4. El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la aleación comprende de 0,5 a 10 % en peso de Sn, preferiblemente, de 1 a 8 % en peso de Sn y, más preferiblemente, de 1,5 a 7 % en peso de Sn.

5. El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la aleación es una aleación ternaria y comprende de 0,05 a 10 % en peso de al menos un metal adicional, preferiblemente, de 0,5 a 8 % en peso de al menos un metal adicional y, más preferiblemente, de 1 a 7 % en peso de al menos un metal adicional.

6. El dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la solución de grabado consiste en

•47-74 % en peso de al menos un ácido inorgánico,
 •1-4 %, en peso preferiblemente 2,2-3,8 % en peso, de al menos una sal de peryodato, preferiblemente de metaperyodato de sodio,
 •0,01-0,1 % en peso, preferiblemente, 0,01-0,06 % en peso, de al menos una sal que contiene manganeso,
 •0,01-2 % en peso, preferiblemente, 0,01-0,64 % en peso, de al menos una sal de yodato, preferiblemente, de yodato de sodio, y
 •agua hasta 100 %.

7. El dispositivo según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el ácido inorgánico del anolito y/o el catolito es ácido fosfórico o ácido sulfúrico, preferiblemente, ácido fosfórico.

8. Método para atacar químicamente partes de plástico con las siguientes etapas: a) disponer el dispositivo de tratamiento electrolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, b) sumergir una parte de plástico en la solución de grabado como anolito en la cámara de compartimento anódico, y c) aplicar una corriente de 1 a 8 A/dm² para reoxidar el yodato a peryodato en el compartimento anódico.

9. El método de la reivindicación 8, **caracterizado por que** la temperatura durante la etapa c) es de 50 a 80 °C, preferiblemente, de 60 a 70 °C.

10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** la tasa de reoxidación para reoxidar el yodato a metaperyodato es de 0,1 a 1 g/Ah, preferiblemente, de 0,2 a 0,8 g/Ah, más preferiblemente, de 0,3 a 0,6 g/Ah.

11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** la disolución del ánodo sumergido en la solución de grabado sin aplicar ninguna corriente es de 0,1 a 3 g/dm² por día, preferiblemente, de 0,1 a 2 g/dm² por día, más preferiblemente, de 0,1 a 1 g/dm² por día.

12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado por que** la disolución del ánodo sumergido en la solución de grabado aplicando continuamente una corriente de 0,8 a 1 A/dm² es de 0,05 a 0,8 g/dm² por día, preferiblemente, de 0,05 a 0,7 g/dm² por día, más preferiblemente, de 0,05 a 0,6 g/dm² por día.
13. Uso de un dispositivo de tratamiento electrolítico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para mantener estables los rendimientos de una solución de grabado y la capacidad de oxidar partes de plástico.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

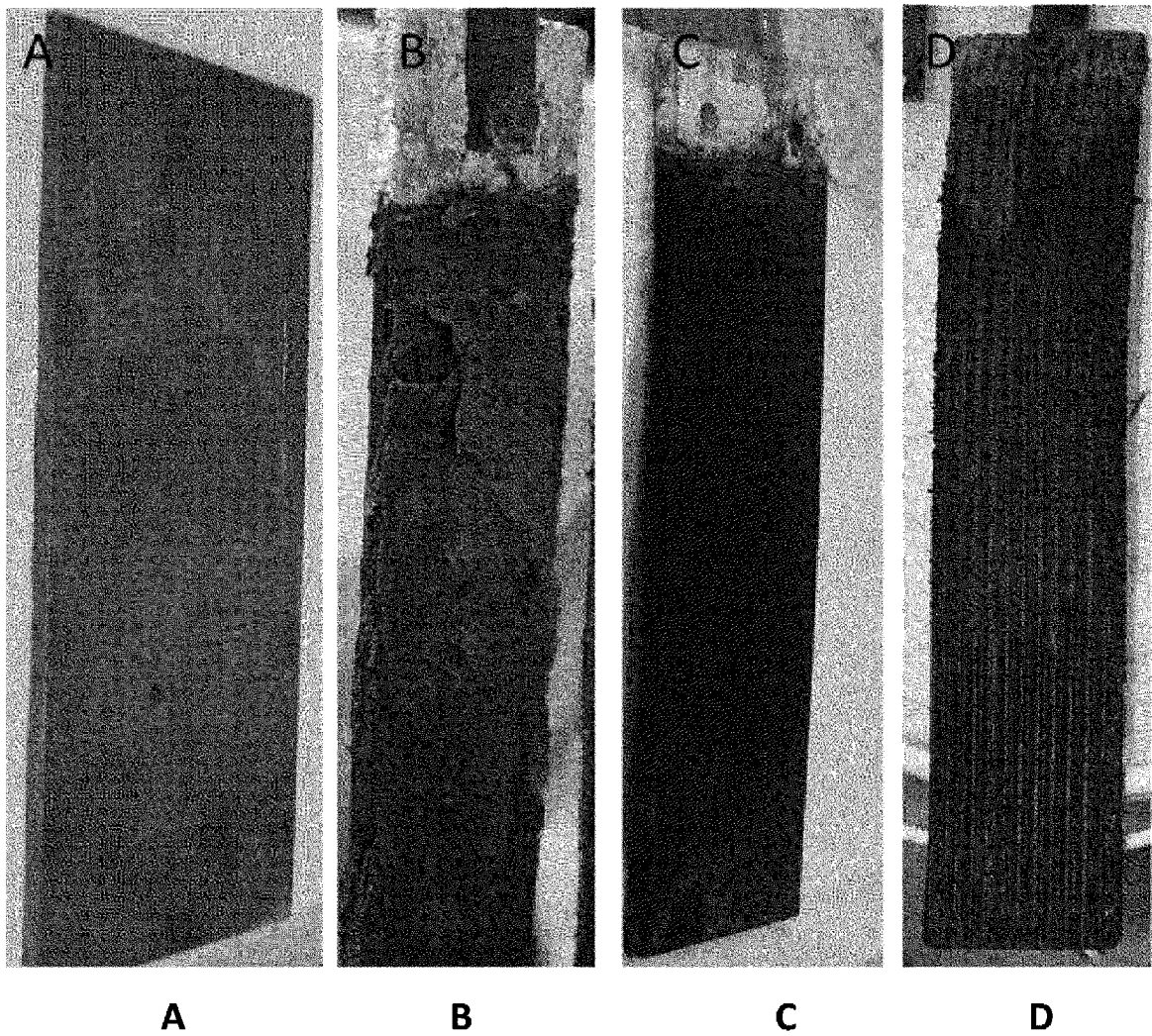


Figura 2

