

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 893 649**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)
C25D 3/10 (2006.01)
C25D 5/04 (2006.01)
C25D 5/08 (2006.01)
C25D 17/00 (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01)
C25D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2015 PCT/EP2015/076551**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16075287**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2015 E 15794193 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.07.2021 EP 3250733**

54 Título: **Producción de capas de cromo sobre cilindros de huecograbado**

30 Prioridad:

14.11.2014 DE 102014116717

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

09.02.2022

73 Titular/es:

MASCHINENFABRIK KASPAR WALTER GMBH & CO. KG (50.0%)
Konrad-Zuse-Bogen 18
82152 Krailling, DE y
VOPELIUS CHEMIE AG (50.0%)

72 Inventor/es:

VON VOPELIUS, THILO y
GSCHOSSMANN, CHRISTOPH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 893 649 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

Producción de capas de cromo sobre cilindros de huecograbado

5 La invención se refiere al empleo de un electrolito para la deposición electrolítica de cromo como metal sobre cilindros de huecograbado, en especial como capa de cromo duro, o bien capa resistente al desgaste, a un procedimiento para la producción de capas de cromo, en especial capas de cromo duro, sobre cilindros de huecograbado, así como a una célula electrolítica que está configurada para el revestimiento de un cilindro de huecograbado, que contiene el electrolito.

10 Se denomina cilindro de huecograbado la forma de impresión para el huecograbado. El cilindro básico es generalmente un núcleo de tubo de acero, que se reviste primeramente con cobre en un baño electrolítico y con cromo tras la aplicación de los datos de imagen. Este proceso se efectúa mediante un revestimiento galvánico del cilindro de huecograbado con cromo.

Desde hace tiempo son conocidos procesos galvánicos para el revestimiento de superficie sobre objetos. Mediante tales procesos galvánicos se pueden conceder propiedades de superficie funcionales y/o decorativas especiales a los objetos, a modo de ejemplo dureza, estabilidad a la corrosión, apariencia metálica, brillo, etc.

15 En este caso, a partir de un baño galvánico, que contiene el metal a precipitar como sal en disolución, se deposita este metal sobre el objeto conectado como cátodo por medio de corriente continua. El objeto a revestir es casi siempre un material metálico. Siempre que este objeto no sea eléctricamente conductivo se realiza previamente una metalización de la superficie.

20 En la mayor parte de los casos, los baños galvánicos que contienen cromo sirven para la generación de capas resistentes mecánicamente especialmente duras en aplicaciones técnicas.

25 La aplicación de cromo sobre objetos es de especial relevancia técnica a este respecto, sirviendo la capa de cromo obtenida para aplicaciones decorativas, o bien como capa dura sobre objetos para aplicaciones técnicas. En el caso de aplicaciones decorativas se desea en especial una capa de cromo clara y altamente reflectante. Para tales aplicaciones técnicas, las capas de cromo aplicadas deben ser resistentes al desgaste, estables a la abrasión, resistentes al calor y resistentes a la corrosión. Tales objetos a cromar son, a modo de ejemplo, émbolos, cilindros, camisas de cilindro o cojinetes de eje.

30 El cromado galvánico se efectúa habitualmente en baños galvánicos que contienen sales de cromo (VI) y ácido sulfúrico, bajo empleo de ánodos de plomo/antimonio o plomo/estaño insolubles. En este caso, como sal de cromo (VI) se emplea en especial CrO_3 . Un problema esencial en aplicaciones galvánicas, como por ejemplo el cromado por medio de disoluciones de cromo (VI), es un desprendimiento de gas que se produce en base al bajo grado de acción de 15 % a 25 %, que conduce a la formación de niebla de pulverización ácida, corrosiva, y en parte también tóxica. Debido a este desprendimiento de gas se arrastra concomitantemente, a modo de ejemplo, una niebla de ácido crómico, que es muy perjudicial para la salud y hace necesaria una succión intensiva de la superficie del baño galvánico. Para limitar esta niebla de ácido crómico que se produce, en baños de cromado se emplean sustancias tensioactivas que reducen la tensión superficial bajo formación de una cubierta de espuma. Tales sustancias tensioactivas se denominan también agentes humectantes.

Los electrolitos de cromo (VI) tienen además el inconveniente de que, en este caso, se emplea CrO_3 altamente tóxico y carcinógeno.

En el pasado se hicieron numerosos esfuerzos para evitar los inconvenientes del cromado.

40 A modo de ejemplo, son conocidos procedimientos para la deposición de capas de cromo a partir de baños que contienen sales de cromo (III) atóxicas.

No obstante, todos estos procedimientos tienen inconvenientes considerables. Solo se pueden depositar capas de cromo en grosor de capa demasiado reducido, o bien la estructura de la planta es tan complicada que no es posible un empleo industrial.

45 Por el documento WO 2008/014987 A2 es conocido un electrolito para la deposición galvánica de capas de cromo como capas de cromo duro para la protección frente a desgaste y corrosión y/o como capas de cromo decorativas, que presenta un catolito que contiene al menos una sal de cromo (III) y al menos un compuesto que estabiliza iones de cromo (II), y un anolito, que comprende un ácido de Brönsted, estando separados el catolito y el anolito entre sí mediante una membrana selectiva para aniones. Por lo tanto, en este caso el circuito de anolito se separa del circuito de catolito mediante esta membrana. De este modo se consigue que las sales de cromo (III) contenidas en el electrolito no se oxiden para dar cromo (VI). El inconveniente de la enseñanza técnica del documento WO

2008/014987 A2 es que no se pueden depositar capas de cromo que cumplen las reivindicaciones requeridas industrialmente, ya que la calidad de las capas de cromo no es suficiente, es decir, estas presentan poros, picaduras y cráteres.

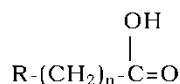
5 El documento WO 2009/115308 A1 describe un procedimiento y un dispositivo para el procesamiento de cilindros de huecogrado que presentan una superficie metálica, alveolos grabados en la superficie metálica, así como rebabas y eyecciones producidas en el grabado de los alveolos. Para la eliminación de las rebabas o las eyecciones, los cilindros de huecogrado con los alveolos grabados se sumergen en un baño electrolítico en el que las rebabas o las eyecciones se desgastan electroquímicamente.

10 El documento EP 1 798 313 A2 se refiere a un procedimiento para la deposición de una capa de cromo funcional a partir de un electrolito que contiene cromo sobre un sustrato, así como una composición electrolítica. La composición electrolítica presenta ácido sulfoacético. El procedimiento se puede realizar a densidades de corriente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 150 A/dm² con un rendimiento de corriente mayor que 30 %, precipitándose capas con una dureza mayor que 800 HV 0,1 y una estabilidad a la corrosión mayor que 200 horas.

15 Por consiguiente, la presente invención toma como base la tarea de posibilitar la puesta a disposición de capas de cromo que no presenten los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica previo y cumplan los requisitos que se plantearon especialmente en revestimientos de cromo sobre cilindros de huecogrado.

Según la invención, esto se consigue mediante el empleo de un electrolito para la deposición electrolítica de cromo como metal sobre un cilindro de huecogrado, comprendiendo el electrolito:

- 20 (a) una sal de cromo (III),
(b) un compuesto de la Fórmula (I)



(I),

representando R SO₃H y siendo n un número entero de 1 a 3,

- 25 (c) ácido fórmico y
(d) al menos un aditivo.

El ácido fórmico presente en el electrolito sirve en especial para eliminar el oxígeno producido a partir de la sal de cromo (III) efectuándose la reacción de CO₂ y H₂O.

30 La cantidad de ácido fórmico en el electrolito asciende convenientemente a 1,0 mol/l bis 3,0 mol/l, referido al electrolito. Con esta cantidad de ácido fórmico en el electrolito se efectúa una eliminación especialmente conveniente de oxígeno. Este dato cuantitativo se refiere al electrolito antes de la deposición de cromo. En el transcurso de la deposición de cromo es posible que el valor de pH del electrolito varíe. Para el ajuste del valor de pH también se puede añadir más ácido fórmico. Esta cantidad añadida no se considerará para la cantidad de ácido fórmico en el electrolito, es decir, antes del comienzo de la deposición.

35 El compuesto de la Fórmula (I) es preferentemente ácido sulfoacético. Además es preferente que la cantidad de compuesto de la Fórmula (I) en el electrolito ascienda a 0,5 mol/l hasta 1,5 mol/l, referido al electrolito.

El compuesto de la Fórmula (I) sirve para el ajuste del valor de pH del electrolito, pudiéndose ajustar el valor de pH de modo especialmente conveniente con las cantidades indicadas.

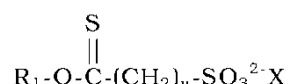
40 En una forma de realización del electrolito según la invención, la sal de cromo (III) comprende una sal de cromo (III) inorgánica y/u orgánica. Bajo el concepto "sal de cromo (III)", como se emplea en el presente documento, se entiende cualquier sal de cromo (III) con la que se pueda precipitar cromo como capa metálica sobre objetos. En el caso de la sal de cromo (III) inorgánica se trata preferentemente de cromo alúmina potásica, cromo alúmina amónica, sulfato de cromo, nitrato de cromo, cloruro de cromo y mezclas de dos o más de los mismos. En el caso de la sal de cromo (III) orgánica se puede tratar preferentemente de citrato de cromo, formiato de cromo, oxalato de cromo y mezclas de dos o más de los mismos.

45 La cantidad de sal de cromo (III) asciende convenientemente a 0,25 mol/l bis 2,0 mol/l, referido al electrolito. Con estas cantidades se pueden producir de modo especialmente conveniente capas de cromo sobre objetos metálicos mediante deposiciones electrolíticas.

En el electrolito se presenta un aditivo como componente (d). Este comprende preferentemente un complejante y/o un agente humectante.

5 En el electrolito se pueden presentar como agentes humectantes los agentes humectantes empleados habitualmente en la producción de capas de cromo mediante deposición electrolítica. Estos agentes humectantes provocan el descenso de la tensión superficial, de modo que se posibilita que se desprendan burbujas de H₂ del cátodo. De este modo se puede evitar la formación de poros de modo sencillo y conveniente y, por consiguiente, producir capas de cromo uniformes.

10 En el caso de los complejantes se trata preferentemente de compuestos con cadenas de alquilo de cadena corta (1 – 4 átomos de C) con 1 o 2 grupos carboxilo o sus derivados con 1 o 2 grupos tio y/o sulfona o el siguiente compuesto



siendo

- n un número entero de 1 a 5, en especial 3,
- R₁ un resto alquilo C1-C5, en especial CH₃CH₂-, y
- 15 X un ion metálico para la compensación de la carga negativa, en especial Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺.

Es especialmente preferente como complejante el compuesto sal sódica de ácido N,N-dimetilditiocarbamilpropilsulfónico (DPS). En el caso de empleo de DPS se obtienen capas de cromo especialmente buenas.

20 La cantidad de aditivo presente en el electrolito puede ascender a 0,01 g/l a 2,0 g/l, referido al electrolito. En este caso, la cantidad de complejante puede ascender a 0,5 mol/l a 4,0 mol/l. La cantidad de agente humectante puede ascender a 0 mol/l a 0,5 mol/l.

Además es objeto de la solicitud un procedimiento para la producción de una capa de cromo sobre un cilindro de huecograbado. En este caso, el electrolito se puede emplear en el procedimiento según la invención.

25 En este caso, la capa de cromo se ha mostrado especialmente conveniente para cilindros de huecograbado, ya que cumple los elevados requisitos en capas de cromo sobre tales cilindros de huecograbado.

30 La deposición electrolítica de capas de cromo se puede realizar en una célula electrolítica que esté cargada con el electrolito. En este caso se trata del electrolito descrito anteriormente. En el electrolito se sumergen ánodo y cátodo. En la aplicación de una tensión continua en ambos electrolitos, es decir, ánodo y cátodo, el cromo se deposita sobre el cilindro de huecograbado. En este caso, este está conectado como cátodo, es decir, en el caso del objeto a revestir se trata del cátodo. Este no es metálicamente conductivo, se puede hacer eléctricamente conductivo mediante un tratamiento previo. En algunos casos, esta estructura se varía en el sentido de poner a disposición una célula electrolítica en la que el electrolito está separado en un catolito (electrolito en el espacio catódico) y un anolito (electrolito en el espacio anódico) a través de una membrana semipermeable. El sustrato, es decir, el cátodo como objeto a revestir, se sumerge en el catolito que contiene los iones de cromo a depositar.

35 En la aplicación de una tensión, por medio de la membrana fluye una corriente al catolito a través del anolito. Tal sistema de catolito y anolito se describe, a modo de ejemplo, en el documento WO 2008/014987 A2, haciéndose referencia expresamente al documento WO 2008/014987 A2 en su totalidad respecto a los detalles adicionales de este tipo de célula electrolítica.

40 El ánodo que se emplea en la célula electrolítica puede ser un ánodo insoluble, por ejemplo un ánodo de óxido mixto. El ánodo puede presentar una bolsa, que está configurada, por ejemplo, como cesta de ánodo. La bolsa puede estar abierta hacia arriba y sirve para el alojamiento de elementos de cromo metálicos, por ejemplo pellets de cromo.

45 En una forma de realización del procedimiento según la invención, la producción de la capa de cromo se puede efectuar a un valor de pH de 2,0 a 4,5. Como ya se describió anteriormente en relación con la composición del electrolito, el ajuste del valor de pH se puede efectuar mediante el anterior compuesto de la Fórmula (I).

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la producción de la capa de cromo se puede efectuar a una temperatura de 20°C a 60°C. Esto se puede conseguir, a modo de ejemplo, ajustándose la temperatura del electrolito a un valor dentro de este intervalo por medio de correspondientes dispositivos de calefacción y enfriamiento.

- 5 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la capa de cromo se puede producir con una densidad de corriente de 5 a 60 A/dm².

10 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el electrolito se puede mover, y precisamente, a modo de ejemplo, de modo que se efectúe una recirculación de cinco volúmenes de baño, es decir, volumen de electrolito, por hora. Ya que para el procedimiento según la invención se pueden emplear dispositivos conocidos en sí para la precipitación de capas de cromo sobre objetos, los volúmenes de baños electrolíticos de estos dispositivos conocidos sirven como base para la determinación del volumen de baño en el procedimiento según la invención.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el cilindro de huecograbado se puede mover con una velocidad de 1 a 20 cm/s.

15 Con el empleo según la invención, así como con el procedimiento según la invención, se obtienen revestimientos de cromo de calidad muy especialmente extraordinaria, que satisfacen de modo sorprendente los requisitos planteados en cilindros de huecograbado. En especial se obtienen superficies lisas, uniformes, que no presentan esencialmente poros, picaduras ni cráteres. El grosor de capa de las capas de cromo obtenidas puede ser mayor que en capas obtenibles hasta el momento. En especial se pueden obtener grosores de capa de 100 μm y más.
20 Además, se pueden producir capas de cromo de dureza elevada, en especial de más de 900 HV. Las capas de cromo obtenibles bajo empleo del electrolito, o bien bajo empleo del procedimiento según la invención, son estables frente a la corrosión, resistentes al desgaste, presentan propiedades de fricción y son estables térmica y químicamente. Además, las capas de cromo obtenibles son claras y muy reflectantes, de modo que son apropiadas también para fines decorativos. Asimismo, el revestimiento de cromo se puede aplicar de modo
25 sencillo, rápido y económico bajo empleo del electrolito según la invención o con el procedimiento según la invención.

30 Como ya se indicó anteriormente, una capa de cromo que se produjo bajo empleo del electrolito o bajo utilización del procedimiento según la invención presenta un grosor mayor que las capas obtenibles hasta el momento, una superficie lisa, uniforme, que está especialmente exenta de poros, picaduras y cráteres, así como una dureza muy elevada. Con una investigación por difracción de rayos X habitual se pudo mostrar que las capas de cromo obtenidas con el electrolito, o bien el procedimiento según la invención, presentan una constante de retículo de 2,92 Angström o más y, por consiguiente, se pueden denominar capas amorfas. Por consiguiente, las capas de cromo obtenibles con el electrolito o con el procedimiento según la invención se diferencian de capas de cromo que se pueden producir con otros electrolitos y/u otros procedimientos según el estado de la técnica.

35 Para la determinación de la constante de retículo del revestimiento de cromo se realizaron investigaciones por difracción de rayos X en una muestra de latón cromado (18 μm de grosor de capa). La medición se efectuó en la zona más lisa de la deposición de cromo en el centro de la muestra.

40 La Figura 1 muestra el difractograma de la muestra de latón cromado. El grosor de capa de cromo (18 μm) es tan grande que ya no aparecen señales del fondo (latón). La curva superior es la curva de medición sin deducción del fondo, la parte inferior concomitantemente. Se puede identificar solo un pico muy ancho en un ángulo $2\theta=43,76^\circ$, correspondiente a los planos de red (110), para los planos de red (200), (211) y (200) no se pudieron observar picos. A partir de la anchura del pico (100) se calculó el tamaño de cristalita en 2-3 nm, es decir, el cromo es amorfo en rayos X. A partir de la distancia entre planos de red se calculó la constante de retículo: 292,32 pm (banco de datos JCPDF: 288,39 pm). Las constantes de retículo con 292,32 pm corresponden a 2,9232 Å, como se
45 indicó anteriormente.

Asimismo, es objeto de la invención una célula electrolítica que contiene un ánodo, un cátodo y un electrolito, como se describió en detalle anteriormente, configurándose la célula electrolítica según la invención de modo que se puedan revestir cilindros de hueco grabado con la misma, en especial cilindros de huecograbado, o bien rodillos de huecograbado, como se emplean, a modo de ejemplo, en procesos de impresión.

50 A continuación, se describe un ejemplo de un dispositivo de electrólisis, que está configurado especialmente para el revestimiento de huecograbado. En este caso muestra

Fig. 2 un dispositivo de baño en representación esquemática durante una fase de cambio de cilindro; y

Fig. 3 el dispositivo de baño según la Fig. 2 durante una fase de galvanizado.

Las Fig. 2 y 3 muestran un dispositivo de baño en diferentes estados de procedimiento, es decir, por una parte en el momento de un cambio de cilindro (Fig. 2), cuando se acaba de colocar un cilindro de huecograbado 21 en el dispositivo de baño por medio de una grúa no representada y este se sujeta mediante un sistema de suspensión 22 que pertenece a la instalación de almacenamiento, así como en una fase de galvanizado (Fig. 3), en la que la superficie de camisa del cilindro de huecograbado 21 se reviste con cromo. Ya que los elementos de construcción en las Fig. 2 y 3 son esencialmente idénticos, estos se caracterizan con los mismos signos de referencia.

El dispositivo de baño presenta un tanque superior 23, así como un tanque inferior 24 dispuesto por debajo. En el tanque superior 23 y en el tanque inferior 24 se encuentra un electrolito líquido 25, que se bombea por medio de una bomba 26 del tanque inferior 24 al tanque superior 23 y fluye de nuevo al tanque inferior 24 a través de un rebosadero 27 móvil verticalmente en al menos dos posiciones. Alternativamente, también es posible disponer dos rebosaderos descubiertos cruzados en diferentes niveles.

En el tanque superior 23 está dispuesta además una instalación de ánodo móvil verticalmente, que está constituida esencialmente por un riel de ánodo 28 y una cesta de ánodo 29 acoplada eléctrica y mecánicamente al riel de ánodo 28 y que sirve como instalación de sujeción de metal. La cesta de ánodo 29 puede estar constituida también como bolsa de ánodo a partir de varias cestas, o bien rejillas compuestas, o bien estar configurada como bolsa de ánodo. La cesta de ánodo 29 se produce habitualmente a partir de titanio y se llena con pellets de cromo como elementos metálicos 29a. El cromo se descompone en el caso de aplicación de corriente, de modo que los iones de cromo migran a través del electrolito 25 a la superficie del cilindro de huecograbado 21 conectado como cátodo y se depositan en este en forma de un revestimiento de cromo.

La cesta de ánodo 29 puede ser también parte de un ánodo insoluble. El cromo metálico disponible en el ánodo se disuelve en el electrolito 25 y de este modo enriquece el electrolito 25.

De los sistemas de suspensión 22 solo se representa uno en las Fig. 2 y 3. Ambos sistemas de suspensión 22 son móviles sobre rieles 30a, 30b en el sentido axial del cilindro de huecograbado 21 por medio de husillos u otros mecanismos de ajuste apropiados, de modo que atrapan entre sí y sujetan de manera giratoria el cilindro de huecograbado 21.

Como se puede identificar en las Fig. 2 y 3, mediante los sistemas de suspensión 22 portantes por un lado, aproximadamente una mitad del tanque superior 23 permanece libremente accesible por su lado superior, de modo que el riel de ánodo 28 que se extiende en este en paralelo al sentido axial del cilindro de huecograbado 21 es móvil libremente en sentido vertical. El movimiento vertical del riel de ánodo 28 con la cesta de ánodo 29 es conocido por lo demás, de modo que no es necesaria una descripción y representación ulterior.

El grado de llenado del electrolito 25 en el tanque superior 23, es decir, el nivel del electrolito 25, se puede ajustar con ayuda del rebosadero 27 móvil verticalmente entre un nivel 31 en la fase de cambio de cilindro y un nivel 32 en la fase de galvanizado.

La Fig. 3 muestra el dispositivo de baño en la fase de galvanizado, en la que el cilindro de huecograbado 21 está sumergido casi completamente. En especial se pueden alcanzar profundidades de inmersión de más de 65 % en cilindros grandes (volumen 1500 mm) y hasta aproximadamente 80 % en cilindros más reducidos (volumen 800 mm).

La cesta de ánodo 29 está elevada lateralmente, de modo que forma una superficie de cesta mayor aproximadamente en un 50 % frente al baño de semi-inmersión conocido.

Una vez concluida la fase de galvanizado, el riel de ánodo 28 con la cesta de ánodo 29 se conduce hacia abajo en el tanque superior 23, como se muestra en la Fig. 2. Simultáneamente o en desfase temporal se hace bajar el rebosadero 27, de modo que el electrolito 25 fluye hasta el nivel 31 en el tanque inferior 24.

Como se puede identificar en la Fig. 2, de este modo se puede alcanzar un estado en el que la cesta de ánodo 29 está aún cubierta completamente por el electrolito 25, mientras que el cilindro de huecograbado 21 está completamente descubierto por encima del nivel de electrolito 31 y se puede elevar fácilmente en este con la grúa no representada.

Para la reducción de la cantidad de electrolito en el tanque superior 23, el tanque superior 23 se estrecha en la zona inferior. El estrechamiento se puede efectuar, por ejemplo, con ayuda de chapas 33 insertadas adicionalmente o mediante correspondiente adaptación de las paredes del tanque superior. Además, es posible insertar bloques o cajas para desplazar volumen. La limitación, o bien la reducción de volumen del tanque superior 23 tiene la ventaja de que no se debe bombear excesivamente electrolito 25 hacia arriba desde el tanque inferior 24. Por consiguiente, no existe el peligro de que el tanque inferior 24 se vacíe completamente y la bomba 26 funcione en seco.

En una forma de realización de la célula electrolítica, esta presenta un catolito y un anolito, presentándose el electrolito según la invención en el catolito.

La célula electrolítica en el sentido de la presente invención se entiende expresamente como una célula electrolítica que contiene el electrolito, como se describe anteriormente en detalle. Como recipiente que se puede emplear como célula electrolítica se puede utilizar cualquier receptáculo que entre en consideración para el especialista, como se emplea habitualmente, en especial en la galvanotecnia. Como cátodo sirve habitualmente el objeto a revestir sobre el que se debe depositar la capa de cromo, es decir, el cilindro de huecogrado. Como ánodo se pueden emplear ánodos conocidos en sí por el especialista. El ánodo puede ser un material plano, material de placas, material de sinterización o material de extensión. Como ánodos insolubles se emplean, por ejemplo, aquellos a partir de un material seleccionado a partir del grupo constituido por titanio platinado, grafito, acero inoxidable, titanio revestido con iridio-metal de transición-óxido de titanio, tántalo o niobio, o material de carbono especial y combinaciones de estos ánodos. Es posible emplear como material de ánodo una chapa de titanio, niobio o tántalo revestida con óxidos metálicos mixtos. Además, se pueden emplear ánodos de óxido metálico mixto, en especial de óxido mixto de iridio-rutenio, óxido mixto de iridio-rutenio-titanio u óxido mixto de iridio-tántalo. Además, el ánodo puede ser un ánodo de óxido mixto, en el que el titanio como material básico de ánodo está revestido con óxido de platino, iridio o paladio. La forma del ánodo se puede adaptar correspondientemente al fin respectivo por el especialista.

El sistema de ánodo puede ser, a modo de ejemplo, uno en el que el ánodo esté en contacto directo con una membrana, es decir, el ánodo esté revestido con una membrana. En este caso se trata de un denominado ánodo de membrana de contacto directo, como es conocido por el documento DE 10 2010 055 143 A1. En este caso, como membrana polimérica se pueden emplear convenientemente los siguientes polímeros: membranas de polipirrol, membranas de polímero de olefina, membranas de poliestireno sulfonado, membranas de polímero fluorado/perfluorado sulfonado (membranas PFSA), S-PEEK-S-PSU, PSU-Cl, membranas ICVT, membranas de polímero arílico, membranas de polietercetona, membranas de polibencimidazol, membranas poliméricas termoplásticas, membranas poliméricas de ácido perfluorsulfónico, ionómeros de perfluorcarboxilato, poliamidas, poliaminas, membranas de poli(alcohol vinílico) y membranas de perfluorfosfonato. En este caso se puede recurrir a membranas permeables para cationes. Respecto a otros detalles de estas membranas remítase al documento DE 10 2010 055 143 A1, al que se hace referencia en su totalidad.

Con el dispositivo según la invención, el electrolito se puede emplear de modo especialmente conveniente, o bien el procedimiento según la invención se puede realizar de modo especialmente conveniente, de modo que se pueden obtener capas de cromo con las anteriores propiedades sobre cilindros de huecogrado de modo especialmente conveniente.

Los siguientes ejemplos deben explicar la invención ulteriormente. Cabe señalar que ambos ejemplos sirven solo para ilustrar la presente invención. Estos no se deben entender en ningún caso de modo que la invención se limite a estos ejemplos.

Ejemplos 1 a 9 (no correspondientes a la invención)

Se puso a disposición un electrolito con la siguiente composición:

- 0,77 mol/l de cromo alúmina potásica-dodecahidrato
- 1,5 mol/l de ácido fórmico y
- 1,0 mol/l de glicina.

Además, se añadieron al electrolito los aditivos indicados en la tabla (abrilantadores y agentes humectantes) en las cantidades indicadas en la tabla.

La planta de cromado presenta un recipiente en el que el cilindro de huecogrado a revestir se puede suspender verticalmente, de modo que se puede mover con diferente velocidad de giro. Alrededor del cilindro se colocan tres ánodos (ánodos de contacto directo) en forma de anillo alrededor del cilindro, de modo que se pudo variar la distancia entre ánodos y cilindro.

Se denominan ánodos de contacto directo ánodos en los que una membrana permeable a iones está colocada directamente sobre la chapa de ánodo. En este caso, como membrana polimérica se pueden emplear convenientemente los siguientes polímeros: membranas de polipirrol, membranas de polímero de olefina, membranas de poliestireno sulfonado, membranas de polímero fluorado/perfluorado sulfonado (membranas PFSA), S-PEEK-S-PSU, PSU-Cl, membranas ICVT, membranas de polímero arílico, membranas de polietercetona, membranas de polibencimidazol, membranas poliméricas termoplásticas, membranas poliméricas de ácido perfluorsulfónico, ionómeros de perfluorcarboxilato, poliamidas, poliaminas, membranas de poli(alcohol vinílico) y membranas de perfluorfosfonato. En este caso se puede recurrir a membranas permeables para cationes.

Respecto a otros detalles de estas membranas remítase al documento DE 10 2010 055 143 A1, al que se hace referencia en su totalidad.

5 Por lo demás, en la planta estaba instalada una bomba de recirculación para el electrolito, cuyo rendimiento de bombeo se podía variar igualmente. Para la limpieza del electrolito, en el circuito electrolítico está incorporado un filtro. Un dispositivo de calefacción y enfriamiento sirve para la constancia de temperatura. Un sensor de pH mide permanentemente el valor de pH, que se mantiene en el intervalo deseado mediante adición de ácido fórmico. La temperatura y el valor de pH ajustado en el caso concreto se indican en la tabla.

10 Para mejorar la calidad de la capa de cromo y evitar la formación de poros se añadieron por una parte agentes humectantes como aditivo, y por otra parte se variaron diversos parámetros de deposición, como la temperatura del electrolito o la velocidad de giro del cilindro de huecograbado. La siguiente tabla ofrece una perspectiva general sobre los ensayos:

Nº	Abrillantador	Agente humectante	Densidad de corriente	Temperatura	Valor de pH	Velocidad de giro de cilindro
1	DPS (1,5 g/l)	Raschig Ralufon DL (0,015 g/l; 0,1 g/l; 0,2 g/l)	6,5 A/dm ²	30°C	3,8	600 U/min
2	DPS (1,5 g/l)	BASF Lugalvan BNO 214 (0,1 g/l; 0,2 g/l; 0,4 g/l)	6,5 A/dm ²	30°C	3,8	600 U/min
3	DPS (1,5 g/l)	BASF Lutensol TO 8 (0,1 g/l; 0,3 g/l)	6,5 A/dm ²	30°C	3,8	600 U/min
4	DPS (1,5 g/l)	BASF Sulfofon 101 UP (0,05 g/l; 0,2 g/l; 0,4 g/l)	6,5 A/dm ²	30°C	3,8	600 U/min
5	DPS (1,5 g/l)	Natriumlaurylsulfat (0,1 g/l; 0,3 g/l)	6,5 A/dm ²	30°C	3,8	600 U/min
6	DPS (1,5 g/l)	Dicolloy NAWF DL (0,1 g/l; 0,3 g/l; 0,5 g/l)	6,5 A/dm ²	30°C	3,8	600 U/min
7	DPS (1,5 g/l)	Raschig Ralufon DL (0,1 g/l)	6,5 A/dm ²	30°C	3,8	850 U/min
8	DPS (1,5 g/l)	Raschig Ralufon DL (0,1 g/l)	10 A/dm ²	30°C	3,2	600 U/min
9	DPS (1,5 g/l)	Raschig Ralufon DL (0,1 g/l)	10 A/dm ²	40°C	3,8	600 U/min

DPS = ácido N,N-dimetilditiocarbamilpropilsulfónico-sal sódica

Para todos los ensayos se empleó el electrolito básico citado anteriormente. Como grosor de capa se depositaron siempre aproximadamente 10 µm.

15 En todos estos ensayos se pudieron depositar capas de cromo brillantes. Cada agente humectante empleado redujo también claramente la formación de poros, es decir, se obtuvieron capas de cromo que eran uniformes y no presentaban poros. En este caso, el número de poros era cada vez más reducido con contenido en agente humectante creciente.

20 Los ánodos empleados estaban revestidos con una membrana selectiva para iones especial (Navion®). De este modo se impidió la oxidación de Cr(III) a Cr(VI), que detiene la deposición de cromo.

Las sales de cromo (III) empleadas, los complejantes necesarios, sustancias tampón y agentes humectantes para la reducción de la tensión superficial del electrolito conducen, en especial en su totalidad, a capas de cromo duro que se distinguen por brillo y dureza elevados, así como una extraordinaria resistencia a la abrasión, así como los requisitos cualitativos para el empleo industrial.

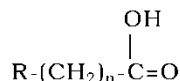
25 Los anteriores ejemplos muestran que las capas de cromo obtenidas son especialmente apropiadas para el revestimiento de cilindros de huecograbado.

REIVINDICACIONES

1.- Empleo de un electrolito para la producción de capas de cromo sobre cilindros de huecograbado, que comprende:

- (a) una sal de cromo (III),
 (b) un compuesto de la Fórmula (I)

5



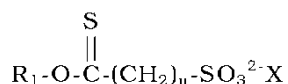
(I),

representando R SO₃H y siendo n un número entero de 1 a 3,

- (c) ácido fórmico y
 (d) al menos un aditivo.

10 2.- Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo la sal de cromo (III) una sal de cromo (III) inorgánica y/u orgánica, en especial seleccionándose la sal de cromo (III) inorgánica entre cromo alúmina potásica, cromo alúmina amónica, sulfato de cromo, nitrato de cromo, cloruro de cromo y mezclas de dos o más de los mismos, seleccionándose la sal de cromo (III) orgánica entre citrato de cromo, formiato de cromo, oxalato de cromo y mezclas de dos o más de los mismos.

15 3.- Empleo según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el aditivo un complejante y/o un agente humectante, en especial el siguiente compuesto



siendo

n un número entero de 1 a 5, en especial 3,

20 R₁ un resto alquilo C1-C5, en especial CH₃CH₂-, y

X un ion metálico para la compensación de la carga negativa, en especial Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺.

4.- Procedimiento para la producción de una capa de cromo sobre cilindros de huecograbado mediante deposición electrolítica de cromo, depositándose la capa de cromo sobre los cilindros de huecograbado bajo empleo de un electrolito, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 3.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, efectuándose la producción de la capa de cromo a un valor de pH de 2,0 a 4,5.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 o 5, efectuándose la producción de la capa de cromo a una temperatura de 20°C a 60°C.

30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, efectuándose la producción de la capa de cromo a una densidad de corriente de 5 a 60 A/dm².

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, efectuándose un movimiento electrolítico mediante recirculación de 5 volúmenes de baño por hora.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 8, moviéndose el cilindro de huecograbado con 1 a 20 cm/s.

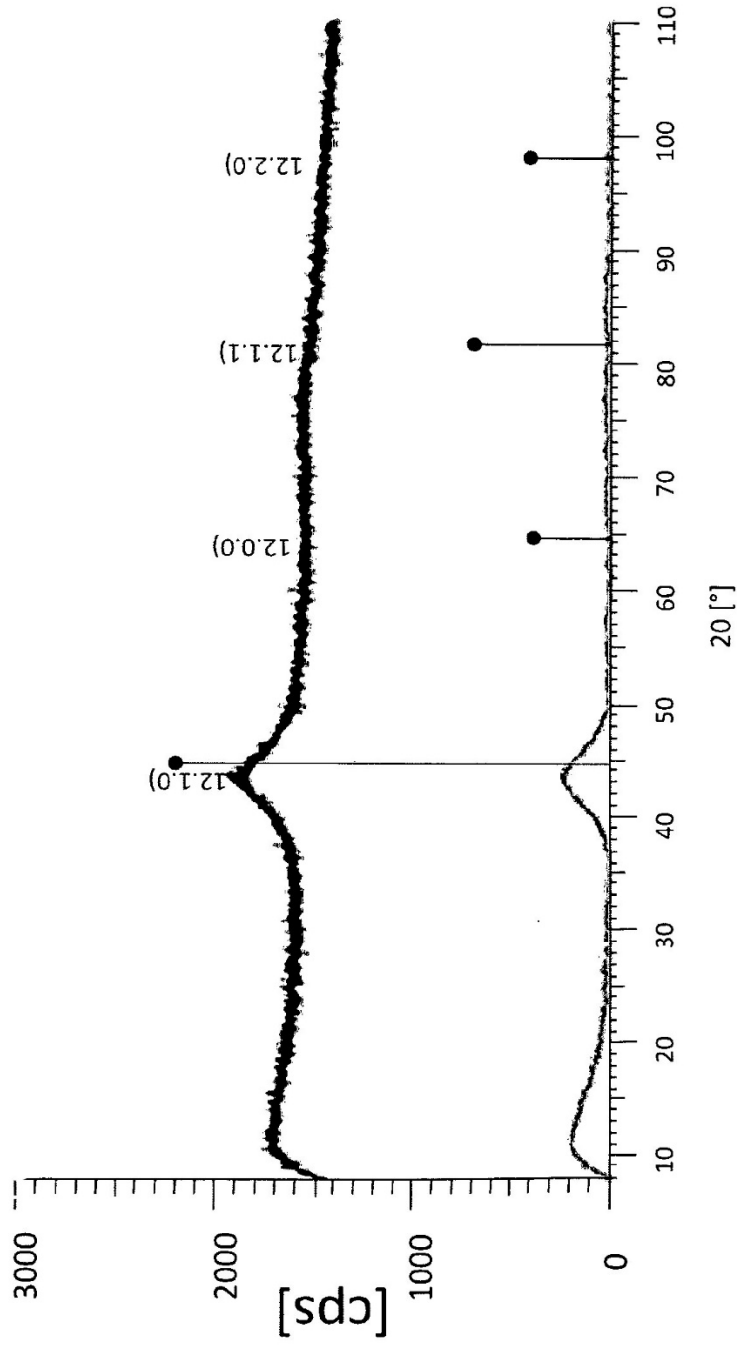
35 10.- Célula electrolítica que comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 3, estando configurada la célula electrolítica para el revestimiento con cromo de cilindros de huecograbado.

11.- Célula electrolítica según la reivindicación 10, presentando la célula electrolítica un catolito y un anolito, presentándose el electrolito en el catolito.

12.- Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 10 u 11, siendo el ánodo un ánodo insoluble y presentando este una bolsa para el alojamiento de elementos de cromo metálicos.

13.- Célula electrolítica según una de las reivindicaciones 10 a 12, siendo el ánodo un ánodo de óxido mixto.

FIG. 1



Capa Galvánica 18 μm - Archivo: bb_galv_schicht_18muraw - Tipo: 2 Th/Th cerrado - Inicio 8.000° - Fin: 110.000° - Paso: 0020° - Frecuencia temporal: 4. s-Te
 Capa Galvánica 18 μm - Ángulo izquierdo: 36.840° - ángulo derecho 50.180° - Int izquierda: 1693 Cps - Int derecha: 1692 Cps - Obs. Max 43,769° - d (Obs.Ms
 Capa Galvánica 18 μm - Archivo: bb_galv_schicht_18muraw - Tipo: 2 Th/Th cerrado - Inicio 8.000° - Fin: 110.000° - Paso: 0020° - Frecuencia temporal: 4. s-Te
 00-006-0694 (*) - Chromium syn - Cr - cúbico - centrado en el cuerpo - lm-3m (229) - 2 - 23,9850 - a 2,88390 - b 2,88390 - c 2,88390 - a\cha 90,000 - bets 90,0

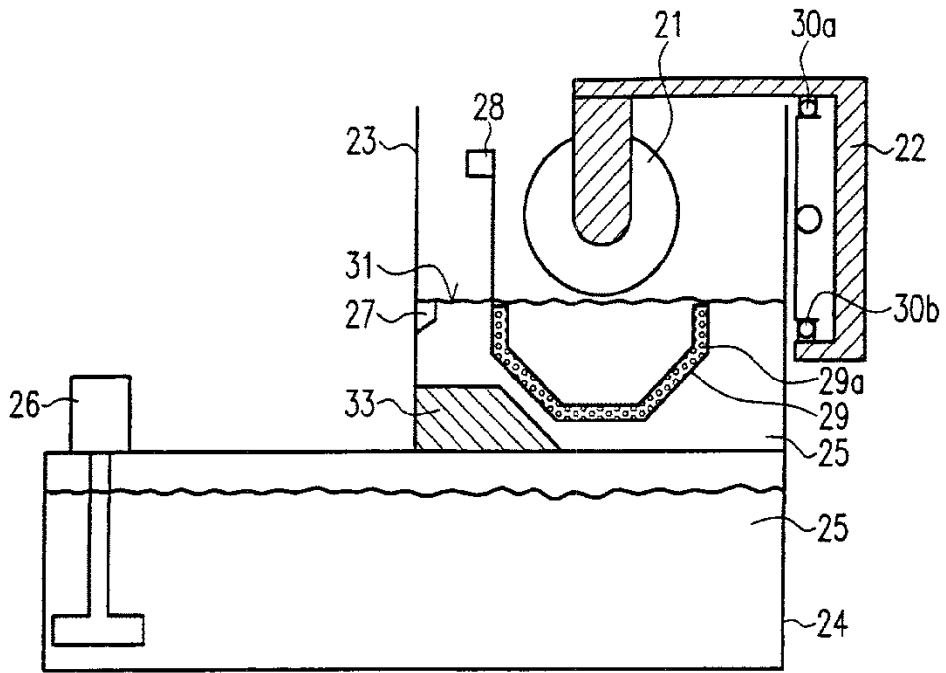


FIG. 2

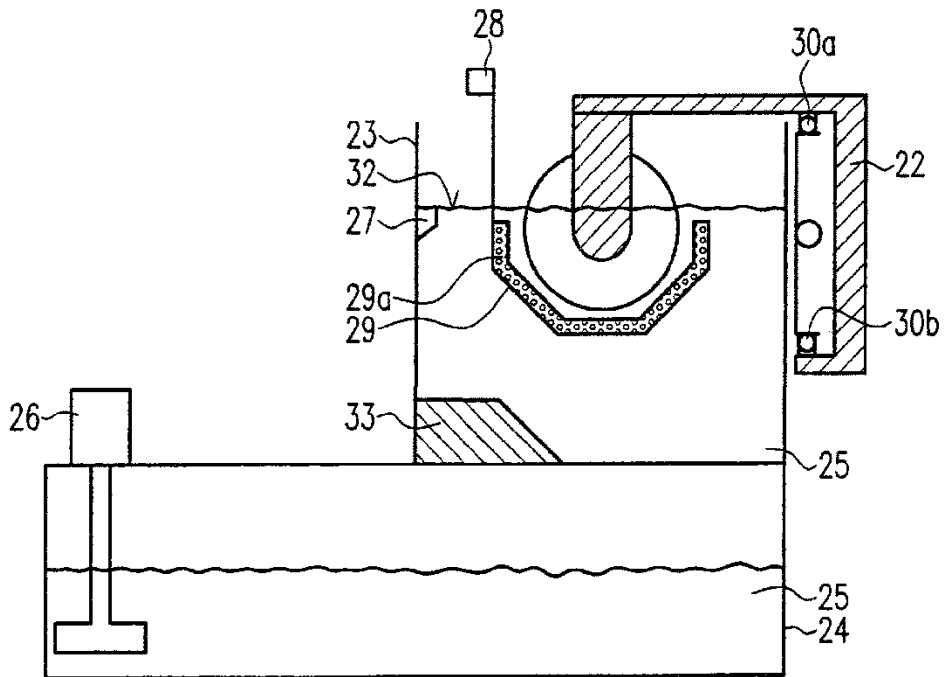


FIG. 3