

D. Span. 136



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

279933

por "PERFECCIONAMIENTOS CON SU DISPOSITIVO PARA LA PREPARACION DE BAÑOS GALVANICOS ACIDOS", a favor de la firma alemana DEHYDAG DEUTSCHE HYDRIERWERKE GmbH., residente en DUSSELDORF (Alemania), Henkelstr. 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que en los baños de metal galvánicos ácidos, mediante empleo de aditivos orgánicos de acción galvánica y difícil solubilidad, que forman en el baño una fase heterogénea, puede lograrse una regulación espontánea del efecto abrillantador y de otras propiedades del baño, modificables por la adición de agentes orgánicos.

5.

Hasta ahora, los aditivos de acción galvánica, como agentes abrillantadores, aplanadores, refinadores del grano, impedidores de los poros, igualizadores y humectantes, se añaden a los baños en forma de soluciones acuosas de concentra-

10.



279933

ción determinada, Durante la utilización de los baños se produce un consumo más o menos intenso de estos aditivos. Por lo tanto, pronto se llegaba en el baño a la concentración crítica, o sea a la concentración por debajo de la cual ya no se

5. logran precipitados aprovechables, a menos que se completen de modo continuo los agentes consumidos. La utilización perfecta de los baños de esta clase exige por consiguiente una vigilancia analítica constante, para mantener la concentración de los aditivos siempre en la escala necesaria para obtener precipitados impecables. En la práctica, sin embargo, la adición se efectúa con frecuencia de modo puramente empírico, después de transcurridos determinados períodos de tiempo y a menudo sólo cuando se manifiestan perturbaciones que pueden dar lugar a géneros desechables. En la adición periódica de aditivos, puede ocurrir también, a consecuencia de mixturación insuficiente, una sobreconcentración en la zona del cátodo, la cual repercute desfavorablemente sobre la depositación de metal. Además, existe de modo muy general el peligro de dosificar con defecto o con exceso el aditivo en el electrolito, lo cual puede ser motivo de perturbaciones de diversa índole.
- 10.
- 15.
- 20.

A diferencia de esto, según el invento se emplean aditivos orgánicos, de acción galvánica, que son difícilmente solubles y forman en el baño una fase heterogénea. En virtud de ello, el líquido del baño se mantiene de modo constante y espontáneamente regulable a proximidad de la concentración de saturación de los componentes añadidos. Si en el baño se amina, por consumo o desgaste, la concentración de aditivos, a base de los cuerpos de fondo difícilmente solubles se restablece la concentración de saturación, de modo que no se necesitan otras adiciones para corregir el baño durante la

30.



279933

utilización. Como la concentración de aditivos en el electrolito permanece constante, el baño no necesita ninguna vigilancia analítica continua. Por consiguiente, con los baños preparados según este invento no existe el peligro

5. de dosificación insuficiente ni de dosificación excesiva de aditivos. Además, la concentración constante en aditivos del electrolito asegura un consumo completamente uniforme, con lo que, además de aumentarse la calidad de los precipitados, se mejora también la economía del procedimiento.
10. en la depositación de los precipitados de un electrolito de composición siempre uniforme, permanece, naturalmente, del todo constante su calidad, lo cual tiene notable importancia práctica para la depositación de capas metálicas gruesas, como se necesitan, por ejemplo, en la cuprificación laminada y la preparación de matrices para discos gramofónicos. Los aditivos de difícil solubilidad de la fase heterogénea del baño pueden ser líquidos o sólidos y en este último caso constituyen de ordinario un cuerpo de fondo. Los medios sólidos pueden emplearse también en baños que se haga circular de modo continuo o periódico. Se los puede incluir en el conducto de circulación, por ejemplo, por medio de filtros disolventes.
15. Las materias empleadas según este invento como aditivos galvánicos son compuestos orgánicos difícilmente solubles, caracterizados por grupos conocidos que tienen efecto abrillantador, aplanador, refinador del grano o inhibidor de los poros. Grupos de esta índole son, por ejemplo, los grupos de nitrógeno y/o sulfurados, como los grupos de tiourea, los grupos de ácido ditiocarbámico, los grupos de ácido tioxantogénico, los grupos de ácido tritio-carbo-
20. de ácido tioxantogénico, los grupos de ácido tritio-carbo-
- 25.
- 30.



279933

xílico, los grupos de ácido xantogénico, los grupos de tioimidazol o tiobencimidazol, los grupos de mercaptotiazol o mercaptobenzotiazol y otros grupos que poseen un átomo de carbono ligado únicamente a un heteroátomo; además, los

5. grupos azido, los grupos alquilendiamino, los grupos poliamido y análogos. Estos compuestos pueden contener también radicales acuosolubilizantes, como grupos carboxilo y grupos de ácido sulfónico, que con los iones de metal pesado de los baños constituyen sales metálicas de difícil solubilidad. Por otra parte, los aditivos pueden también
10. contener los grupos activos repetidamente y en combinación entre sí, como por ejemplo los compuestos difícilmente solubles que al mismo tiempo poseen uno o varios grupos de tiourea y uno o varios grupos de ácido ditiocarbamínico.

15. Por consiguiente, para los baños de este invento pueden emplearse de modo muy general compuestos de difícil solubilidad con grupos conocidos galvánicamente activos. Por lo tanto, muchas veces puede partirse de sustancias
20. abrillantadoras, aplanadoras, etc., conocidas, que, por introducción de substituyentes apropiados, por ejemplo radicales arilo, se hacen difícilmente solubles. Pero también se puede partir de productos insolubles con los grupos activos antes mencionados y hacer solubles éstos, por ejemplo aumentando la concentración de ácido del electrolito del baño
25. o, en otros casos, por adición de disolventes orgánicos, como el etanol, el isopropanol y análogos.

30. Es ventajoso que la concentración de saturación de los agentes difícilmente solubles sea por lo general menor del duplo de la concentración crítica de los agentes. La concentración de saturación de los aditivos empleados según



- 5 -

279933

este invento se halla, en los electrolitos empleados en cada caso, alrededor de 0,5-500 mg/l, y en particular 2-300 mg/l. Con el valor límite superior de la concentración de saturación se determina el contenido máximo de aditivo

5. en el electrolito y se evita con seguridad la sobredosificación. Las concentraciones críticas son por lo general de la mitad hasta un octavo de la concentración de saturación, de modo que hasta los baños que tan sólo presentan una concentración de saturación de 50 ó respectivamente
10. 12 1/2% de aditivo proporcionan todavía precipitados metálicos perfectos. Con una carga del baño de 1 amperio/litro aproximadamente, el consumo horario de aditivos importa alrededor de 3 a 16% de las cantidades diferenciales entre la concentración de saturación y la concentración crítica
15. (zona de tolerancia de la concentración), con lo que se crea cierta reserva de trabajo frente a incidentes imprevistos y queda excluida la subdosificación local.

- Como modalidad ventajosa de realización del procedimiento del invento resulta el depositar los agentes de
20. difícil solubilidad en un filtro disolvente, que está instalado, para la filtración continuada del baño, en la cañería de circulación. Con el fin de impedir la obstrucción del filtro disolvente por las impurezas del baño, se antepone un filtro colector de suciedad. El aditivo difícilmente soluble puede mezclarse con kieselgur, carbón activo, chamota
25. especial y otras masas porosas o, en el caso de agentes líquidos, empaparse con ellos. De ese modo se asegura la permeabilidad y la incompresibilidad de la capa filtrante. La humectabilidad de los agentes de difícil solubilidad sólidos por
30. el líquido del baño puede mejorarse mediante la adición de humectantes. Para mantener la concentración de saturación



279933

en el baño galvánico basta en todos los casos la velocidad de circulación del baño corriente en la práctica para lograr una filtración continua suficiente con uno a dos volúmenes de baño aproximadamente por hora.

5. El procedimiento de este invento puede emplearse en baños galvánicos ácidos de cobre, zinc, níquel, plomo, estaño y cadmio. Se pueden añadir a los baños los humectantes corrientes, como los conocidos productos de adición de óxido de etileno a compuestos orgánicos de peso molecular elevado
10. con átomos de hidrógeno sustituibles, sulfato de alquilo, etc. Estos humectantes son solubles, pero actúan en una amplia zona de concentración y por lo tanto no requieren ninguna vigilancia estricta. Si el cuerpo de fondo difícilmente soluble está constituido por un abrillantador cuya acción aplanadora es insuficiente, para mejorar la aplanación puede emplearse simultáneamente un agente aplanador, ya sea asimismo en forma de un cuerpo de fondo difícilmente soluble, ya sea en forma disuelta. En este último caso el contenido del baño en agente aplanador necesita, como es lógico,
15. ser vigilado. El agente debe completarse de cuando en cuando a medida de su consumo. Sumamente ventajosos son, por consiguiente, los aditivos de difícil solubilidad que ejercen varias funciones, que, por ejemplo, dan lustre o brillo al mismo tiempo que aplanan y poseen además una tolerancia
20. de temperatura suficiente para las necesidades prácticas. Existe, sin embargo, toda una serie de procedimientos técnicos de galvanización en los que no se necesita brillo o lustre ninguno y en que una refinación del grano satisface ya los requerimientos técnicos.
- 25.
30. En los casos en que la adición para el baño se ocu-



7

279933

pone únicamente de los agentes aditivos de difícil solubilidad a que se refiere este invento y, eventualmente, de humectantes, los baños pueden dejarse circular sin necesidad de ninguna atención, aparte asegurarse de que la filtración

5. de la circulación actúa bien y de renovar a tiempo los aditivos en el filtro disolvente. Con ello es posible, sin embargo, no sólo una actuación notablemente más sencilla, sino también más racional de los baños. En virtud de la regulación espontánea de los baños, la pérdida por piezas de desecho queda prácticamente excluida.
- 10.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar este invento.

E J E M P L O 1

15.

Para la ouprificaoión galvánica ácida se utiliza un baño de la composición siguiente:

210 g/l de sulfato de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

120 g/l de ácido sulfúrico

20.

8 g/l del producto de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de una mezcla de alcohol de grasa de coco $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$

25.

Se pone el baño en circulación, con filtración continua. A continuación del filtro colector de suciedad acostumbrado se interpone un filtro disolvente que contiene, como agente abrillantador de difícil solubilidad, sal cúprica del ácido N,N'-di-benciltiocarbaminil-dietilentriamin-N'-ditiocarbonil-S-propan-omega-sulfónico, de la fórmula



49

279933

210 g/l de sulfato cúprico $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

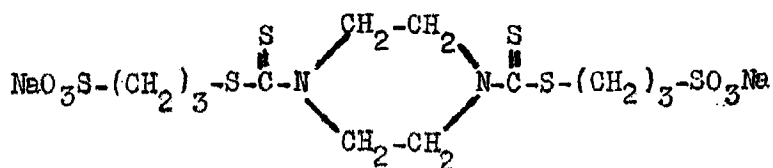
120 g/l de ácido sulfúrico

8 g/l del producto de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de una mezcla

5. de alcohol de grasa de coco $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$,

correspondiente a la del ejemplo 1, se deposita en el filtro disolvente, como agente abrillantador de difícil solubilidad, sal sódica del ácido piperazin-N,N'-bis-ditiocarbonil-S-propan-omega-sulfónico, de la fórmula

10.



15.

Este baño proporciona, con una circulación de un volumen de baño por hora, recubrimientos de cobre brillante, lisos y carentes de botones y de poros, en la gama de densidad de corriente de 0,5 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de 17 a 30°C. La acción aplanadora del baño es suficiente para muchos campos de empleo aún sin la adición de agentes especiales de aplanación. La concentración de saturación del cuerpo de fondo es de 40 mg/l y la concentración crítica es de alrededor del 25% de la concentración de saturación, o sea que asciende a 10 mg/l aproximadamente. Con un consumo de agente abrillantador de 1,2 mg/ampere-hora se asegura así una reserva de trabajo del baño de 25 amperios-hora/litro.

20.

25.

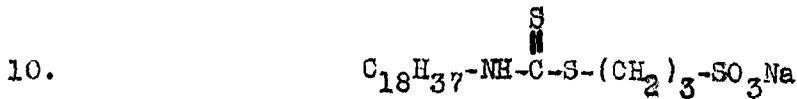
30.



EJEMPLO 3

279933

5. En un baño galvánico ácido de cobre, de la misma composición que en el ejemplo 2, se coloca en el filtro disolvente, como agente abrillantador de difícil solubilidad, la sal sódica del ácido N-estearil-ditiocarbaminil-S-propan-omega-sulfónico, preparada según procedimiento conocido y que tiene la fórmula



15. Con una circulación de un volumen de baño por hora, el baño proporciona recubrimientos brillantes, lisos y carentes de botones y de poros en la gama de densidad de corriente de 0,5 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de 17 a 30°C, recubrimientos que se distinguen por una gama de brillantez muy uniforme. La concentración de saturación del cuerpo de fondo es 30 mg/l y la concentración crítica es

20. de alrededor del 13% de la concentración de saturación, o sea que asciende a 4 mg/l aproximadamente. El consumo de agente abrillantador por amperio-hora es de 1,5 mg aproximadamente, de modo que el baño se mantiene eficiente, aún en el caso de fallar la instalación de circulación, en

25. 17 amperios-hora/litro todavía.

EJEMPLO 4

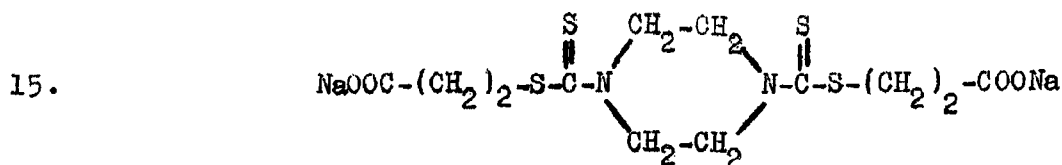
30. En un baño galvánico ácido de cobre, de la composición:



279933

- 210 g/l de sulfato de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
 - 60 g/l de ácido sulfúrico
 - 8 g/l del producto de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de una mezcla de alcohol de grasa de $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$
- 5.

- se deposita como agente abrillantador de difícil solubilidad, en un filtro disolvente antepuesto al filtro corriente para recoger la suciedad, sal sódica del ácido piperazin-N,N'-bis-ditiocarbonil-S-propiónico, de la fórmula
- 10.



- El baño proporciona, con una circulación de un volumen de baño por hora, recubrimientos de cobre brillantes, lisos y carentes de botones y poros, en la gama de densidad de corriente de 0,5 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de 17 a 30°C. Dada una concentración de saturación del cuerpo de fondo de 30 mg/l, una concentración crítica de unos 12 mg/l, que asciende al 40% de la concentración de saturación, y un consumo de agente abrillantador de 1,5 mg/amperio-hora, resulta una reserva de trabajo del baño de 12 amperios-hora/litro.
- 20.
- 25.



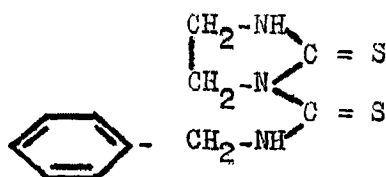
279933

EJEMPLO 5

5. En un baño galvánico ácido de cuprificación de la misma composición que en el ejemplo 4, se deposita como base sólida de agente abrillantador la tiozolphirazolona, conocida como colorante. Con una circulación de un volumen de baño por hora, el baño proporciona revestimientos de cobre homogéneos, limpios, lisos, duros pero no frágiles, carentes de poros y de grano muy fino, en la gama de densidad de corriente de 0,5 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de 17 a 30°C. El baño es muy apto para fines galvanoplásticos. La concentración de saturación del cuerpo de fondo es de unos 96 mg/l y la concentración crítica es de alrededor de 12,5% de la concentración de saturación, o sea que asciende a 12 mg/l. Con un consumo de 4 mg/de materia abrillantadora por amperio-hora, resulta de esto una reserva de trabajo del baño de 21 amperios-hora/litro.

20. EJEMPLO 6

25. En un baño galvánico ácido de cobre de la misma composición que en el ejemplo 4, se deposita en el filtro disolvente, como base sólida, la sal sódica del ácido piperazin-N,N'-bis-tiocarbonil-tiopropán-omega-sulfónico, difícilmente soluble, que se utilizó en el ejemplo 2 como cuerpo de fondo abrillantador, junto con la 5,5-difeniltiohidantoína,



279933

5.

de difícil solubilidad y que actúa como aplanador. El baño proporciona, con una circulación de un volumen de baño por

10.

hora, precipitados de cobre de un brillo homogéneo y de buena aplanación, en la gama de densidad de corriente de 0,5 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de

15.

17 a 30°C. La concentración de saturación del cuerpo de fondo aplanador es de 6 mg/l y la concentración crítica es de alrededor de 1,5 mg/l, lo que corresponde aproximadamente al 25% de la concentración de saturación. De estos valores y del consumo de 0,4 mg/l aproximadamente por amperio-hora, se deduce una reserva de trabajo del baño de 11 amperios-hora/litro.

20.

EJEMPLO 8

En un baño galvánico ácido de cobre de la misma composición que en el ejemplo 4, se deposita como agente de aplanación difícilmente soluble el producto de condensación de 1 mol de feniltiourea y 1 mol de formaldehído, además de 40 mg/l de un agente abrillantador soluble, a saber, la sal sódica del ácido N,N-dietilditiocarbaminil-S-propan-omega-sulfónico. En este baño, únicamente el

25.

30.

agente aplanador actúa en sentido de regulación espontánea, mientras que el abrillantador disuelto requiere una



15- 279933

5. vigilancia constante. La ventaja respecto a los procedimientos corrientes consiste en que la vigilancia constante se limita al agente abrillantador que actúa en una amplia gama de concentración, mientras que queda relegado el difícil control de pequeñas cantidades del aplanador. Con una circulación de un volumen de baño por hora, el baño de recubrimientos de cobre de buena aplanación, brillantes y carentes de poros, en la gama de densidad de corriente de 1 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de 17 a 30°C. Dada una concentración de saturación del agente aplanador de unos 4 mg/l, una concentración crítica de aproximadamente 0,5 mg/l (correspondiente al 12,5% de la concentración de saturación) y un consumo de alrededor de 0,2 mg por amperio-hora, resulta una reserva de trabajo del baño de 17 amperios-hora/litro aproximadamente.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 9

En un baño galvánico ácido de cobre de la composición fundamental

20.

210 g/l de sulfato de cobre CuSO₄ . 5 H₂O
60 g/l de ácido sulfúrico

25.

se coloca, con el fin de resinar el grano y aumentar la dureza, en un filtro disolvente pospuesto al filtro colector de suciedad,

albuminato de cobre

30.

como agente de difícil solubilidad. El baño puede utilizarse sin humectante ni otros aditivos y proporciona, con

279933



- una circulación de un volumen de baño por hora, recubrimientos de cobre casi bruñidos, lisos, carentes de botones y de poros, de grano muy fino y claros, en la gama de densidad de corriente de 1 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de 17 a 35°C. Es muy apropiado para la preparación de matrices para discos gramofónicos y otros fines galvanoplásticos. La concentración de saturación del agente es de alrededor de 70 mg/l y su concentración crítica asciende al 6% de la concentración de saturación, o sea que es aproximadamente de 4 mg/l. Con un consumo de 2 mg por amperio-hora, resulta una reserva de trabajo del baño de 32 amperios-hora/litro.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 10

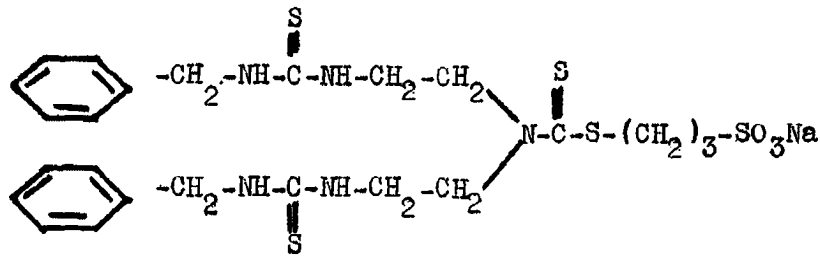
15. En un baño galvánico ácido de cobre de la composición
- 210 g/l de sulfato de cobre de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
120 g/l de ácido sulfúrico
20. 8 g/l del producto de adición de 8 moles de óxido de etileno a 1 mol de una mezcla de alcohol de grasa de coco $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$
- se añade, como agente abrillantador de difícil solubilidad,
25. sal cúprica del ácido N-feniltiocarbaminil-piperazin-N'-ditiocarbonil-S-propen-omega-sulfónico

279933



se añade, como cuerpo de fondo abrillantador de difícil solubilidad, sal sódica del ácido N,N'-di-bencil-tiocarbaminil-dietilentriamin-N'-ditiocarbonil-S-propan-omega-sulfónico

5.



10.

El baño proporciona, con una circulación de un volumen de baño por hora, precipitaciones de zinc bruñidas, suaves y carentes de poros, en la gama de densidad de corriente de 1 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de 17 a 30°C y un pH del baño de 1,5-3,0. La concentración de saturación del cuerpo de fondo es aproximadamente de 18 mg/l y la concentración crítica de unos 7 mg/l, o sea que importa aproximadamente el 39% de la concentración de saturación. Con un consumo de materia abrillantadora de 1,2 mg aproximadamente por amperio-hora, resulta una reserva de trabajo del baño de 9 amperios-hora/litro.

15.

20.

25.

EJEMPLO 12

En un baño galvánico ácido de níquel, de la composición

49- 279933

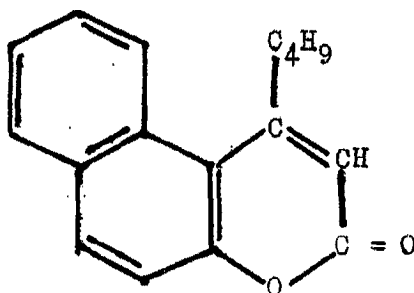


- 270 g/l de sulfato de níquel $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 60 g/l de cloruro de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 30 g/l de ácido bórico

- 1 g/l de sulfato de decilo como humectante
- 5. 2,5 g/l de amida del ácido N-(bencensulfonil)-benzoico, de la fórmula $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, como abrillantador fundamental soluble,

se deposita como cuerpo de fondo aplanador de difícil solubilidad 4-butyl-5,6-benzocumarina

10.



15.

20.

En este baño actúa en sentido de regulación espontánea únicamente el agente de aplanación, mientras que el agente abrillantador de fondo, disuelto, requiere una vigilancia constante, lo cual sin embargo no tiene gran importancia en relación con su amplia gama de acción. Con una circulación de un volumen de baño por hora, el baño proporciona precipitaciones de níquel dúctiles y carentes de poros, con brillo homogéneo y capacidad de aplanación, en la gama de densidad de corriente de 1 a 8 amp./dm², con una tolerancia de temperatura de 45 a 60°C. La concentración de saturación

25.

30.

279933



del agente aplanador de difícil solubilidad es, a 55°C, de 150 mg/l aproximadamente y la concentración crítica, a la misma temperatura, es de 50 mg/l aproximadamente. Con un consumo de unos 10 mg por amperio-hora, resulta una reserva de trabajo del baño de 10 amperios-hora/litro.

5.

N O T A

10.

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente alemana nº D 36 777 VI b/48 a del 10 de Agosto de 1.961.

15.

1.- Perfeccionamientos con su dispositivo para la preparación de baños galvánicos ácidos de metal de composición porque se les dota de un contenido de aditivos orgánicos, difícilmente solubles y de acción galvánica, que forman durante la actuación una fase heterogénea.

20.

2.- Perfeccionamientos según lo definido en la reivindicación, caracterizados porque se dota al baño de un contenido de aditivos orgánicos, fácilmente solubles y de acción galvánica.

25.

3.- Perfeccionamientos según lo definido en las reivindicaciones 1 y 2 en el que el dispositivo de circulación del baño, se caracteriza por el hecho de que los

30.

21- 279033



aditivos orgánicos, de difícil solubilidad y de acción galvánica están dispuestos en un filtro disolvente de la conducción de circulación pospuesto al filtro ordinario colector de suciedad.

5.

4.- Perfeccionamientos con su dispositivo para la preparación de baños galvánicos ácidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, a 9 de Agosto de 1.962.

DEHYDAG DEUTSCHE HYDRURIWERKE GmbH.

p.a.

JAIIME ISEBN MEALLES

R P