



303152

14 AGO 1962
2º JERARQUICO DE ADICION

Case 209

303152

Memoria Descriptiva

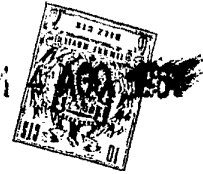
sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 272.966, concedida el 6 de febrero de 1962, por "Método de galvanizado de níquel mediante electrodepósito de una placa de níquel desde un baño".

Solicitante: THE UDYLITE CORPORATION,
entidad norteamericana, residente en
1651 East Grand Boulevard, Detroit,
Michigan, E. U. de A.

Este invento se refiere al electrodepósito de una lámina decorativa de níquel y de una lámina compuesta, que contenga una o más capas de este metal, y especialmente, a (1) al electrodepósito de láminas tipo satinado de níquel de grano

5.



5. fino, partiendo de baños para el niquelado brillante y semi-brillante, que contengan partículas finas e insolubles en el baño, dispersadas en él; y (2) láminas compuestas de resistencia excepcional a la corrosión, que estén integradas por estos depósitos, cubiertos por una lámina delgada de cromo.

10. Los depósitos decorativos de níquel de grano fino a que este invento se refiere, pueden tener grados distintos de brillo, "fumosidad" uniforme o aspecto uniforme (similar al aspecto convencional del níquel terminado "con cepillo") que dependen especialmente de la concentración, del tamaño de las partículas y de la naturaleza de los polvos finos dispersados en los baños de niquelado; la concentración de los abrillantadores para el níquel, el grado de agitación del cátodo o de la solución, la brillantez y suavidad de la superficie metálica del depósito, y el espesor de la capa aplicada. Cuando aquellos se terminan con una lámina final delgada de cromo, los depósitos proporcionan una protección especialmente notable contra la corrosión del metal inferior.

25. Este invento comprende un método para el electrodepósito, en el que figura la etapa de electrodepositar una capa de níquel decorativa y de textura satinada (como a continuación se define), partiendo de un baño de revestimiento que comprende una solución acuosa de naturaleza ácida, de, por lo menos, una sal de níquel y, como mínimo, un agente orgánico y soluble de adición, susceptible de producir láminas de níquel semi-brillante y brillante, por completo, y

30.

5152



- que contenga dispersadas en él partículas de tamaño coloidal final medio no superior a unos 5 micrones y, por lo menos, un componente insoluble en el baño, de un metal con un revestimiento electrónico interior incompleto compuesto que esté constituido por un oxalato de níquel, cobalto, manganeso, escandio, itrio o un metal de la serie de las tierras raras (incluyendo una mezcla no separada de metales de las tierras raras); una ferrita por ejemplo de níquel, cobalto, hierro ferroso, hierro-cobalto, bario manganeso divalente o gadolinio; una cromita, por ejemplo de hierro ferroso, bario, níquel o cobalto; un fosfato, fluoruro, siliciuro o sulfuro de un metal de la serie de las tierras raras; un óxido silicato titanato zirconato o estannato de itrio, lantano, neodinio, praseodinio, samario, didinio o una mezcla no separada de metales de la serie de las tierras raras; o un compuesto insoluble en el baño de un metal actínico (distinto del óxido, oxalato o estannato de torio). La expresión "contextura de satén" o conformada, tal como se emplea en esta memoria se refiere a láminas que contengan partículas esporádicas parcialmente empotradas o embebidas, de diámetro medio no superior a 5 micrones.
- El diámetro medio de las partículas (a continuación denominado algunas veces "tamaño de las partículas") de los compuestos de partículas finas, insolubles en el baño, para los mejores resultados, no ha de ser superior a unos 5 micrones, ya que puede presentarse algo de aspersion, especialmente en las superficies de apoyo en que las partículas pueden
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

543152



- posarse, a causa del empleo de materiales de partículas de tamaño superior; con preferencia el tamaño de las partículas será de 0,02 a 3 micrones. Se han obtenido resultados altamente satisfactorios con
5. aglomerados de partículas, teniendo éstas tamaños superiores a 5 micrones, pero parece que con la agitación del baño, de níquel, los aglomerados mayores se reducen de tamaño de tal modo que el tamaño final de las partículas es de 5 micrones o menos. La agitación es corrientemente necesaria para mantener el
10. polvo fino suspendido en el baño durante el níquelado. Puede utilizarse la agitación con aire o mecánica, incluyendo la agitación ultra-sónica de los baños, prefiriéndose el primer medio citado.
15. La placa de partículas finas de compuestos insolubles en el baño, se deposita como dispersiones uniformes en la lámina semibrillante y brillante de níquel, de tal modo que la superficie de la lámina de níquel tiene, distribuidas en su superficie multitud de partículas finas en distintos grados de empo-
20. tramiento o penetración en la superficie, dando lugar a que las zonas de la superficie de níquel comprendidas entre las partículas se conviertan en pequeños hoyos o depresiones. Utilizando partículas de 0,01 a
25. 0,1 micrón o con las láminas, más delgadas (fulguración o choque) es difícil ver las partículas incluidas en la lámina de níquel aún con las ampliaciones máximas del microscopio óptico. Sin embargo, en la superficie de la lámina, utilizando luz energética, es posible descubrir el efecto de picadura causado por esas
- 30.

303152



1934

-5-

- pequeñas partículas, como ligero efecto Tyndall. Cuanto más delgada sea la lámina depositada sobre una superficie brillante, tanto más difícil resultará distinguir cualquier diferencia entre el aspecto del depósito preparado y la lámina brillante obtenida sin partículas presentes. Con espesores crecientes del depósito y con concentraciones crecientes de partículas finas, las pequeñas inclusiones y las picaduras finas son generalmente más apreciables y se observa un grado creciente de contextura, con el microscopio o a simple vista. Estas láminas en las que la contextura es claramente visible, a simple vista, se denominan a veces, en esta Memoria y por conveniencia "láminas de contextura macroscópica.
- 5.
- 10.
15. El análisis de la lámina conformada de níquel, muestra que una proporción muy pequeña del material en partículas, uniformemente distribuido en la lámina de níquel, -por ejemplo cuando se utiliza en baño de níquel brillante agitado con aire, que
20. contenga oxalato de cerio superfino, de un tamaño de partículas de 0,02 a 5 micrones aproximadamente, en concentraciones de alrededor de 5 a 50 g/l, corrientemente inferior a 0,5% en peso- se halla presente en la lámina de níquel. Los cálculos y los ensayos
25. microscópicos indican que el número de pequeñas inclusiones y de hoyos por cm² de superficie, es del orden de 10⁶ o superior.
30. La lámina conformada a que este invento se refiere, tiene una adherencia excelente, por ejemplo al níquel, metales ferrosos, cobre y bronce, si-



milar a la obtenida cuando el baño de níquel no contiene material pulverizado. La nivelación o lisura de la lámina de níquel brillante no disminuye por la presencia de los aditivos finamente pulverizados. La potencia de distribución y curación de los baños de níquel brillantes y agitados, con los polvos suspendidos, es aproximadamente igual que sin la presencia de los polvos finos. Se ha comprobado, que al revestir artículos con superficies rebajadas y con zonas inferiores utilizando partículas del tamaño preferido, no se obtienen aspersiones molestas en las superficies en que puede realizarse el depósito.

Cuando una plancha de cromo del espesor corriente de unos 0,25 micrones, se aplica a la superficie conformada, se desarrolla un tipo de porosidad favorable y muy fina en la lámina de cromo, que es la clave de la extraordinaria protección contra la corrosión, proporcionada a dichos metales inferiores, tales como aluminio, magnesio, bronce, cobre y zinc, por la lámina compuesta de níquel-cromo. Con el tipo de porosidad muy fina que se desarrolla en la lámina delgada de cromo, se obtiene la condición muy favorable de pequeñas superficies catódicas rodeando el cromo los innumerables ánodos pequeños (los diminutos hoyos) lo cual da por resultado corrientes de corrosión muy débiles con densidades de corrientes anódica muy pequeña en los alrededores corrosivos. Así, la penetración de los hoyos de corrosión hacia el metal inferior de base, se disminuye en alto grado. Existe también una ligera evidencia

303152

-7-



- de grietas muy finas que abren el cromo alrededor de las pequeñas inclusiones, también favorable para formar pequeños cátodos y ánodos. Existe también la posibilidad de que con la delgada lámina de cromo en
5. la que la mayor parte de las pequeñas inclusiones y hoyos no se revisten por completo, pueda formarse algo de cromato de cromo inhibidor en los hoyos que, aparte de las partículas poco conductoras, son también favorables para reducir al mínimo la iniciación
10. del ataque anódico. Sin embargo, de los resultados obtenidos después de una exposición prolongada y enérgica a la corrosión, resulta claro que son las pequeñas zonas catódicas (cromo) que rodean la multitud de pequeñas superficies anódicas (níquel) las que
15. constituyen la clave para la asombrosa protección contra la corrosión proporcionada por los depósitos delgados de níquel de grado fino, revestidos con cromo satinado, de este invento.
20. Estos depósitos conformados de níquel, proporcionan los mejores resultados en cuanto al aspecto y a la protección contra la corrosión, cuando se disponen sobre depósitos de níquel semibrillante, exentos de azufre, o de níquel brillante. Resulta mejor y además más sencillo, el emplear baños de revestimiento de níquel corrientes, semibrillantes o bri-
25. llantes para la mayor parte de la lámina, y el emplear el mínimo de lámina de níquel conformada precisa para obtener el aspecto y la resistencia a la corrosión deseados, ya que el baño de depósito de níquel conformado, requiere superior control a causa de la presencia
- 30.



de las partículas dispersas y, además, debido a que la mejor protección contra la corrosión se consigue de este modo.

- Para lograr la protección más elevada posible contra la corrosión, con las láminas de níquel decorativas, conformadas a que este invento se refiere, en artículos de formas complejas, tales como muchas piezas de cinc fundidas en matriz, por ejemplo sostenes de espejos retrovisores, reflectores complicados para faros, amortiguadores, tapacubos de ruedas y rejillas de radiador resulta mejor utilizar níquel duplex o doble por debajo del depósito de níquel conformado. Así, el depósito total de níquel, consistiría en níquel semibrillante exento de azufre, seguido por níquel brillante corriente y seguido a su vez por un delgado depósito de níquel conformado, de acuerdo con este invento. Este último, se utiliza en forma de lámina delgada (0,25 a 2,5 micrones aproximadamente) si se desea el brillo más elevado, o como lámina más gruesa con más polvo en el baño y solamente una sulfonamida o ácido sulfónico presente como abrillantadores para obtener un brillo inherente si se desea.
- Si entre el níquel semibrillante exento de azufre, y el níquel brillante corriente se utiliza una delgada lámina de níquel (0,5 a 2,5 micrones), de mayor proporción de azufre (como sulfuro de níquel) (0,1 a 0,2% de azufre), que la placa de níquel brillante (0,05 a 0,08% de azufre), entonces con esta triple lámina de níquel con una lámina final de níquel conformado de este invento, antes de la lámina superior

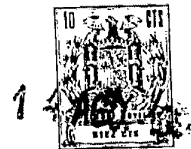
333152



-9-

- de cromo, delgada, una lámina de níquel uniforme de un espesor total no superior a 7,5 micrones en artículos profundamente rebajados, se comportará en general de modo extremadamente conveniente en atmósferas muy corrosivas. Cuando por debajo de la lámina de níquel se utilice una plancha dúctil de cobre que finalmente tiene un revestimiento de lámina decorativa de níquel conformado de este invento, la placa de cobre ayuda también a la resistencia contra la corrosión a diferencia del caso en el que el cobre se utiliza como sustituto para partes del espesor del níquel brillante en depósitos de cobre-níquel brillante y el cromo final corriente de 0,25 micrón de espesor. Se cree que el efecto beneficioso del cobre se debe también a las pequeñas superficies catódicas desarrolladas en la placa final delgada de cromo, que a su vez, se deben a los tipos favorables de porosidad desarrollados en la lámina fina y delgada de cromo final, como resultado de depositarse sobre una superficie decorativa de níquel que contiene multitud de pequeñas inclusiones y hoyos, del orden de $10^6/cm^2$.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se obtiene una lámina especialmente conveniente y extremadamente resistente a la corrosión por electrodeposición de la lámina de níquel de este invento sobre la capa superior de la composición de revestimiento de níquel descrita en la Memoria de la Patente Francesa nº 1.319.829 presentada el 16 de abril de 1.962 por los mismos solicitantes. Esta lámina compuesta comprende una lámina base de níquel
- 25.
- 30.



- de un espesor móvil de 3,7 micrones a unos 33 micrones, y un contenido medio de azufre inferior a 0,03% aproximadamente; una primera electrolámina superior de níquel o aleación níquel-cobalto, que contiene, como mínimo, alrededor de 50% de níquel, y de un espesor de 0,12 a 5 micrones aproximadamente y un contenido de azufre de 0,05% a 0,3% por término medio; una segunda capa superpuesta de níquel o aleación de níquel-cobalto que contiene por lo menos, alrededor del 50% de níquel y con un espesor de alrededor de 3,7 a 38 micrones aproximadamente y un contenido medio de azufre de alrededor de 0,02% a 0,15% aproximadamente; conteniendo la segunda capa superpuesta un porcentaje de azufre inferior al de la primera capa de níquel superpuesta, y con un porcentaje de azufre superior al de la primera capa inferior de níquel, una capa superior de revestimiento de níquel de este invento, y una lámina superpuesta de cromo de un espesor inferior a 5 micrones. En esta lámina compuesta, la lámina de níquel de grano fino de este invento puede variar desde una delgada película (por ejemplo 0,25 micrón) a una lámina más gruesa, de, por lo menos 2,5 a 5 micrones, pero incluso las delgadas películas de este invento de esta lámina compuesta, proporcionan excelentes resistencias a la compresión.

Además de aplicarse en los baños con agitación por aire y mecánicas, para el trabajo en serie, los polvos a que este invento se refiere pueden utilizarse muy eficazmente en el depósito de níquel brillante en masa o en barril. La agitación de

303152



-11-

- la solución, producida por el volteo de los artículos a revestir, es a menudo suficiente para mantener las partículas finas suspendidas y dispersas en el baño de níquel brillante. Cuando estos artículos revestidos en masa con el níquel brillante, tales como sujetadores o tornillos, reciben una capa final de cromo, se obtiene una protección sobresaliente contra la corrosión, si se compara con los procedimientos convencionales anteriores de barril, para el depósito de níquel brillante.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Aunque el mecanismo por medio del cual se desarrolla la lámina de partículas no está completamente aclarado, la adsorción de iones de hidrógeno y de iones de níquel por las partículas, daría a éstas una carga positiva y de este modo tenderían a electrodepositarse. Además, en las enérgicas condiciones de reducción del cátodo de níquel, podría ser posible que estas partículas que no son semi-conductoras se transformaran en semi-conductoras por reducción parcial. Sin embargo, independientemente del mecanismo del electrodepósito de estas partículas en la lámina de níquel, es sorprendente el modo en que estas partículas se depositan en condiciones tan sorprendentemente uniformes, en forma de láminas semi-brillantes y brillantes. El depósito de partículas finas, se inicia inmediatamente, y en los baños para el revestimiento de níquel brillante, existe la evidencia de que las primeras capas de níquel depositado contienen realmente una concentración algo superior de los polvos finos, en relación con las capas



posteriores. Además, las primeras capas pueden dar lugar en mayor grado que las posteriores, a las microfuerzas de agrietamiento del cromo delgado.

- La placa macroscópica conformada, obtenida de los baños de níquelado brillante o semibrillante, agitados con concentraciones superior de los polvos finos, corrientemente alrededor de 100 g/l aproximadamente o superior, puede bruñirse fácilmente para dar un lustre elevado sin perder su excepcional resistencia a la corrosión después de cromada.
5. Pueden conseguirse preciosos efectos de destinos, por bruñido de partes accesibles del objeto revestido con níquel macroscópico conformado, y las superficies bruñidas seguirán teniendo la elevada resistencia a la corrosión después de la placa final de cromado.
10. Otro efecto decorativo, útil puede obtenerse, cuando se deseen líneas de pulido en un terminado conformado, macroscópico, utilizando polvo basto de pulimentación, por ejemplo esmeril 120 a 150, sobre el metal de base. Las líneas bastas de pulido originales, aunque disminuyen por la igualación elevada de la lámina de níquel macroscópica y conformada, siguen siendo visibles todavía. De este modo se obtiene un níquel altamente resistente a la corrosión, con terminado de cepillo duro, sin necesidad de acudir al "gratado" de una placa de níquel final disminuyendo así en alto grado su protección contra la corrosión.
15. 20. 25.

- Antes de utilizar comercialmente los polvos de tipo técnico, han de ensayarse siempre, en operaciones en pequeña escala tal como en baños
- 30.

303152

14



-13-

- de 1 a 4 litros, antes de añadirse a baños de gran volumen, ya que pueden hallarse presentes en aquellos determinados polvos metálicos o partículas demasiado gruesas que darían lugar a láminas bastas en las superficies de posado, pero por lo demás, los polvos finos de tipo técnico, dan lugar normalmente a resultados análogos a los obtenidos mediante el empleo de tipos de gran dureza del mismo tamaño y estructura de partículas. Esto resulta especialmente cierto en relación con los oxalato de los metales de las tierras raras.
- 5.
- 10.

- En general, los baños para el niquelado brillante o semibrillante, del tipo Watts de sulfato, cloruro elevado, sulfamato, fluoborato, bromuro, fluoruro, ácido benceno-, metano- o etano-sulfónico o mezclas de los mismos, son de uso posible. Aunque el ácido bórico es el bruñidor más corrientemente empleado, pueden utilizarse otros tales como formiato, acetatos, succinatos, citratos o mezclas de los mismos, para mantener el pH óptimo.
- 15.
- 20.

- El pH de los baños puede ser de 2 a 6 aproximadamente, aunque los valores preferidos del pH, son de 3,5 a 5,5 aproximadamente. La temperatura de los baños puede ser desde la temperatura ambiente hasta por lo menos 80°C, aunque en general se prefiere una temperatura de alrededor de 55°C a unos 65°C.
- 25.

- En el baño de niquelado pueden hallarse presentes el cobalto y el hierro, en forma de sulfato, cloruros, bromuros, sulfamatos o fluoboratos de cobalto o ferrosos, en concentraciones tan elevadas
- 30.



das como 40 g/l por lo menos, proporcionando láminas de aleación de níquel que contengan concentraciones de cobalto y/o hierro de hasta un total de alrededor del 50% y debe tenerse presente, ex-

5. cepto cuando el contexto requiera otra cosa, la expresión "lámina de níquel" tal como se emplea en esta Memoria, comprende estas placas de aleación de níquel.

10. En los baños, pueden hallarse presentes agentes de superficie activa, pero corrientemente no son necesarios en los baños agitados con aire.

15. Los mejores agentes de adición o abrillantadores, para lograr las condiciones de niquelado semibrillante y brillante necesarias para obtener el níquel lustroso y conformado, después de la adición al baño de los polvos mencionados son los siguientes: los abrillantadores que contiene azufre y comprenden ácidos sulfónicos aromáticos e insaturados, alifáticos, sulfamidas y sulfimidas, tales como
20. ácidos benceno- o naftaleno-sulfónico, p-tolueno sulfamida, benceno-sulfamida, o-benzoil sulfimida, ácido vinil sulfónico, ácido alil sulfónico, ácido 2-butino-1,4-disulfónico y o-sulfobenzaldehído; Los agentes de adición que producen láminas de níquel semi-brillantes exentas de azufre, tales como
25. formaldehído, hidrato de cloral, hidrato de bromal, cumarina, diolbutínico, productos de adición de diol butínico, utilizados solos o en combinación; agentes de adición insaturados que contengan enlaces insaturados tales como
30. C=O, C=C, C=N, C≡N en combinación con abrillantadores



5. orgánicos que contengan azufre; compuestos organo-sulfónicos, o combinaciones de éstos con pequeñas concentraciones de aminas, tales como quinaldina, poliamidas o aminas insaturadas tales como bromuro de N-alil isokinolino, u otros productos cuaternarios de piridinas o kinolinas o isokinolinas.

10. El lustre o brillo máximo se obtiene cuando los polvos finos se utilizan en el baño de niquelado completamente brillante y agitado, tal como en los baños de niquelado brillante agitados con aire de buenas propiedades de lisura, descritos por ejemplo en las Memorias de las Patentes Británicas números 743.726 y 836.802 presentadas el 26 de marzo de 1.953 y el 22 de junio de 1.956, respectivamente. Se obtiene lustre inferior cuando los baños de niquelado contienen mayores concentraciones de los polvos (100-300 g/l) y solo un soporte tipo abrillantador, por ejemplo 0,1 g/l a la saturación de un ácido benceno-sulfónico, un ácido naftaleno mono-, bi-, o tri-sulfónico,
15. o- o p-tolueno sulfamida, benceno-sulfamida o o-benzoil sulfamida. En los últimos casos, el lustre es más suave. Esto es cierto también cuando el tipo de agente de adición semibrillante y exento de azufre, tal como formaldehído, cumarina, hidrato de cloral
20. o bromal, se utiliza solamente con los polvos finos, y con estos agentes de adición semibrillantes, corrientemente resultan mejores los polvos de partículas de tamaño ultrafino, o menor de 1,5 micrones.
- 25.

30. La lámina de níquel conformada, acepta



- la lámina de cromo como una lámina regular de níquel y en general solo precisa usarse el espesor corriente de lámina final de cromo, o sea 0,25 micrón aunque pueden emplearse espesores de 2,5 á 5 micrones. El
5. terminado decorativo del níquel como tal o con el terminado corriente y final de cromo, puede comunicarse también a una lámina final delgada de rodio, plata, estaño, bronce, latón, cobre, oro o aleación estaño-níquel (60-35) u otro revestimiento final delgado.
10. De los oxalatos citados de los metales de transición, ferritas, cromitos, los compuestos de los metales de las tierras raras y los compuestos de la serie actínida que comprenden muchos de los elementos comunes tales como tetrafluoruro, fluoborato,
15. fluosilicato, sulfuro, silicato (torita), titanato, circonato de torio, tetrafluoruro de uranio y sulfuros de uranio, en general, los oxalatos proporcionan los mejores resultados cuando se incluyen en baños de níquelado brillante o semibrillante, sobre la base de cloruro, bromuro, sulfato, fluoruro, fluoborato,
20. sulfamato o benceno, metano- o etano-sulfamato de níquel. El polvo de oxalato de níquel proporciona excelentes resultados para obtener una protección muy elevada contra la corrosión. Las partículas de oxalato
25. de níquel pueden formarse como precipitados directamente en el baño, añadiendo los oxalatos solubles tales como los de sodio, potasio, litio o magnesio, o el mismo ácido oxálico, y son fácilmente dispersables en el baño, mediante agitación, con preferencia por
30. aire. De estos oxalatos solubles, se prefieren los de

303152



-17-

- sodio y de magnesio por la formación directa de oxalato de níquel. Los oxalatos de calcio, estroncio y bario, en partículas, cuando se añaden a los baños de níquel, quedan revestidos por oxalato de níquel y se desarrolla también alguna precipitación de partículas de oxalato de níquel. Los oxalatos de cobalto y manganesio, proporcionan también buenos resultados. Se obtienen así mismo resultados extremadamente satisfactorios, con los oxalatos de las tierras raras, para concentraciones muy reducidas y muy elevadas del baño. El polvo de oxalato ceroso es muy bueno ya que se halla mezclado con "oxalato de tierras raras". Otros oxalatos, relativamente económicos, de tierras raras, comprenden los de neodimio, y didimio (mezcla natural de neodimio y praseodimio). Los oxalatos de itrio y lantano no son excesivamente caros, en sus grados técnicos, y proporcionan resultados excelentes. Los oxalatos de escandio y de tierras raras, de samario y gadolinio y praseodimio, proporcionan también buenos resultados pero son de un coste muy superior, en la actualidad, al de los oxalatos cerosos, de lantano o de neodimio. Los oxalatos de europio, terbio, disprosio, erbio, hómio, iterbio, tulio y lutecio, son muy caros cuando están separados de los demás corrientes en las tierras raras, y por tanto son menos preferidos que los materiales disponibles en grados técnicos, como "oxalato de tierras raras", oxalato ceroso, oxalato de lantano, oxalato de neodimio y oxalato de didimio.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Muchos de los oxalatos citados, tales

303152

-18-



- como el oxalato ceroso y el de cobalto, forman también algo de oxalato de níquel como precipitado fino, al añadirse a los baños de níquel. El oxalato de níquel y los demás oxalatos insolubles en agua, son menos solubles en los baños ácidos de níquel con valores de pH más elevados tales como de 4 a 6.
- 5.

- Las láminas obtenidas de baños que contengan estos polvos y precipitados de oxalato, especialmente oxalato de níquel y los oxalatos de tierras raras, proporcionan una lámina excepcionalmente resistente a la corrosión, cuando se presenta en el tipo final delgado corriente, cubierta por una lámina de cromo de 0,25 micrón de espesor. Se obtiene también una protección mejorada contra la corrosión, con láminas decorativas (dotadas de una lámina final de cromo de un espesor inferior a 5 micrones aproximadamente) obtenidas de baños que contengan proporciones tan reducidas como alrededor de 0,5 g/l de partículas de oxalato. Los polvos de oxalato son bastante más efectivos, a concentraciones reducidas, que los óxidos por ejemplo.
- 10.
- 15.
- 20.

- El máximo perfeccionamiento en la protección contra la corrosión en las zonas menos accesibles de los artículos, se obtiene cuando de 10 a 100 g/l aproximadamente, de los polvos finos, se hallan dispersados en los baños de níquel, y el aumento ulterior en la concentración no mejora la resistencia ya excepcional a la corrosión, cuando se aplica una lámina final de cromo. Las láminas obtenidas de baños que contienen las concentraciones superiores de polvo,
- 25.
- 30.

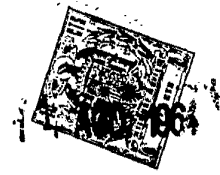
303152



-19-

- son más confusas hasta un punto en que el ulterior aumento de concentración no produce nuevo cambio en el aspecto de la lámina de níquel para un espesor dado de la misma sobre una base dada, con un ritmo determinado de agitación del baño o el cátodo, y con una concentración específica, de abrillantador en el baño de níquel. Los polvos de óxido (especialmente polvo de ferrita ferrosa sola o mezclada con sílice final), produce generalmente una turbiedad menor que los demás polvos. En el baño pueden dispersarse hasta alrededor de 300 g/l de polvos finos.
- 5.
- 10.

- Los materiales en partículas antes especificados pueden usarse en mezcla con otros polvos finos no-metálicos insolubles en el baño, de un tamaño medio de partículas, de unos 5 micrones o inferior; por ejemplo, mezclas de polvo de oxalato de níquel con polvo fino de sílice, polvo fino de carbonato de níquel o polvo fino de fluoruro cálcico. Constituyen combinaciones excelentes de polvos finos, el oxalato de níquel y el dióxido de silicio, con o sin oxalato de bario, oxalato de estroncio o sulfato de estroncio. Estas combinaciones se preparan adecuadamente por el procedimiento siguiente. Una solución de oxalato de sodio, oxalato magnésico o ácido oxálico (1% de saturación) se absorbe por un polvo poroso de dióxido de silicio, con preferencia del tipo de cuarzo de filadelfia Quso, sílice microfina o polvo análogo de sílice de un tamaño de partículas final de alrededor de 0,02 micrón pero que en forma aglomerada constituye agregados de partículas de tamaño medio de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- 1,5 micrones aproximadamente. El exceso de líquido se escurre del polvo de sílice y este se añade al baño de níquelado brillante o semibrillante. La sílice no es solamente eficaz por sí misma y muy beneficiosa en la producción de una lámina conformada, sino que además modifica la formación y crecimiento del precipitado de oxalato de níquel, dando lugar así impregnado con oxalato de níquel muy fino, así como a un precipitado fino de oxalato de níquel. Si la
5. sílice se impregna con cloruro de bario o estroncio. y luego se mezcla con polvo de oxalato de níquel, o se impregna con oxalato de sodio, y se añade a continuación a los baños de revestimiento brillantes con una solución de cloruro de bario o estroncio como
10. tal, o se absorbe por polvo de sílice, se obtiene una excelente resistencia a la corrosión, al obtenerse la lámina de ese baño y dotarse de un revestimiento en forma de lámina de cromo de un espesor inferior a unos 5 micrones. Dan también buenos resultados, otros
15. tipos de sílice fina en forma de aglomerados de tamaño medio de partículas de 5 micrones como mínimo, que tienden a desintegrarse en baños agitados, y formar aglomerados de tamaño medio de 1,5 micrones. Los
20. polvos mezclados de sílice con oxalato de níquel, con o sin sulfato de bario o estroncio de partículas de un tamaño medio de 5 micrones o inferior, proporcionan resultados óptimos cuando dan de 10 a 50 g/l de sílice fina, de 0,5 a 20 g/l de oxalato de níquel y de la 20 g/l de sulfato de bario de estroncio, en
25. el baño. Las mezclas de sílice fina con oxalato cero-
- 30.

303152



-21-

- so y/o óxido de hierro magnético, dan también muy buenos resultados obteniéndose los mejores por concentraciones, en el baño, de 20 a 50 g/l de sílice y 5 a 50 g/l de óxido de hierro magnético. Las mezclas
5. de oxalatos cerosos y de oxalatos de tierras raras con polvo de óxido de hierro magnético, proporcionan muy buenos resultados especialmente con 1-20 g/l de oxalato de tierras raras para 5 a 50 g/l de óxido de hierro magnético.
10. El fluoruro de torio cuando se emplea como polvo único en los baños de electrodeposición de níquel brillante y semibrillante, permite obtener una buena protección contra la corrosión, al cubrirse con cromo de modo análogo al obtenido utilizando
15. polvos de oxalato. Se logran también buenos resultados cuando se usa polvo de fluoborato de torio, solo o mezclado con polvo tetrafluoruro de torio o de fluosilicato de torio. El polvo de ferrita ferrosa (óxido de hierro magnético) dá lugar a una turbiedad
20. mucho mayor en la lámina que el polvo de óxido férrico, cuando se emplea en los baños de níquel brillante, pero dá lugar a una lámina de resistencia superior contra la corrosión. La lámina brillante menos turbia, con excelente protección contra la corrosión,
25. se obtiene con la sílice micro-fina (tipo Quso) en polvo, en la proporción de 40 a 50 g/l en los baños de niquelado brillante. Esta lámina es la menos oscura a espesores de 5 micrones y superiores, y estas láminas brillantes proporcionan una excelente protección
30. contra la corrosión, cuando se dotan de una cu-



- bierta de cromo de un espesor de unos 0,25 micrón, y cuando el espesor total de níquel es de alrededor de 15 a 20 micrones, y está constituido por una placa convencional de níquel semibrillante y/o brillante,
5. con por lo menos 0,25 micrón de níquel brillante final depositado del baño de níquel brillante que contiene de 40 a 50 g/l de sílice fina. Como ya se indicó, pueden usarse con buenos resultados combinaciones de polvos. La inclusión de fluoruro de torio en la proporción de 1 a 10 g/l, de óxido de hierro magnético en la cantidad de 0,5 g/l y de oxalato ceroso en la proporción de 1 a 10 g/l, con 40 a 50 g/l de sílice en el baño permite obtener una placa conformada que,
10. dotada de una lámina de cromo final inferior a 5 micrones de espesor, tiene una resistencia excelente contra la corrosión, cuando dicha placa conformada se deposita sobre una lámina de níquel semibrillante y/o brillante.
- 15.

- En los ejemplos siguientes, las concentraciones inferiores de polvo de 0,5 g/l aproximadamente a unos 50 g/l, son mejores para obtener láminas del mayor brillo partiendo de baños de níquel brillante, y pueden usarse por tanto en las mejores condiciones para láminas delgadas de alrededor de
20. 0,25 á 5 micrones aproximadamente de espesor, sobre láminas de níquel brillantes regulares o semibrillantes, para obtener, después de la lámina final delgada de cromo, una placa brillante altamente protectora contra la corrosión. Utilizando los ensayos acelerados CASS y Corrodokote para la corrosión se hacen
- 25.
- 30.

303152



-23-

5. pasar muchos ciclos con solo 15 a 20 micrones de níquel regular brillante o semibrillante, bajo una lámina delgada, por ejemplo 0,25 a 2,5 micrones de espesor, desde los baños indicados en dichos ejemplos, y una placa de cromo final de 0,25 micrón. Por contra, con níquel regular brillante del mismo espesor total de lámina, y la misma lámina delgada final de cromo, no permite el paso del ciclo.

10. Los ejemplos siguientes aclaran este invento. Pueden usarse otras composiciones de baños inorgánicos y otros abrillantadores, pero se prefiere que uno de los abrillantadores sea un compuesto sulfónico orgánico.

EJEMPLO I -

	<u>Gramos/litro</u>
15. Oxalato de níquel (tamaño medio partículas 5 micrones y menos)	10 - 100
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200 - 300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 - 120
20. H_3BO_3	40
o-benzoil sulfimida	1 - 4
p-tolueno sulfamida	1 - 2
Acido alil sulfónico	1 - 4
Acido 2-butinxi-1,4-dietano sulfónico	0,05 - 0,2
25. pH = 3.5 - 5.5	
Temperatura del baño 50° - 70°C	
Agitación con aire	



EJEMPLO II -

	<u>Gramos/litro</u>
Oxalato de níquel	1 - 50
Polvo de sílice (Quiso brand)	30 - 50
5. NiSO ₄ .6H ₂ O	200 - 300
NiCl ₂ .6H ₂ O	40 - 80
H ₃ BO ₃	40
Benceno sulfamida	2 - 3
Acido alil sulfónico	1 - 4
10. Bromuro de N-alil quinaldino	0.003 - 0.01
pH 4 - 6	
Temperatura 50° - 70°C	
Agitación con aire o mecánica	

EJEMPLO III -

	<u>Gramos/litro</u>
15. Oxidos tierras raras (tamaño medio partículas 5 micrones y menos)	0.5 - 20
Oxalato de cerio (tamaño medio partículas 5 micrones y menos)	0.5 - 100
20. NiSO ₄ .6H ₂ O	200 - 300
NiCl ₂ .6H ₂ O	
H ₃ BO ₃	40
o-benzoil sulfimida	1 - 4
benceno sulfamida	1 - 2
25. ácido alil sulfónico	1 - 4
acido 2-butinoxi-1,4-dietano sulfónico	0.05 - 0.2
pH 3.5 - 5.2	
Temperatura del baño 50° - 70°C	
Agitación con aire	

303152



-25-

EJEMPLO IV -

		<u>Gramos/litro</u>
	Oxalato de cerio (tamaño medio partícula las 5 micrones y menos)	0.5 - 100
5.	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200 - 300
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 - 60
	H_3BO_3	40
	Hidrato de bromal y/o cloral	0.05 - 0.1
	Formaldehído	0.02 - 0.08
10.	pH 3.5 - 5.2	
	Temperatura del baño 45° - 65°C	
	Agitación con aire o mecánica	

EJEMPLO V -

		<u>Gramos/litro</u>
15.	Oxalatos de lantano, neodimio o tierras raras (tamaño medio partículas 5 mi- cronos y menos)	0.5 - 50
	Oxido magnético de hierro (ferrita fe- rrosa)	0.5 - 50
20.	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200 - 300
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 - 120
	H_3BO_3	40
	o-benzoil sulfimida	1 - 4
	benceno sulfamida	1 - 2
25.	Acido alil sulfónico	1 - 4
	Acido 2-butinoxi-1,4-dietano sulfónico	0.05 - 0.2
	pH 3.5 - 5.2	
	Temperatura del baño 50° - 70°C	
	Agitación con aire	

EJEMPLO VI -

		<u>Gramos/litro</u>
	Oxido magnético de hierro (tamaño medio partículas 5 micrones y menos)	0.5 - 5.0
5.	Silice (tamaño final partículas unos 0.015 micrones; tamaño medio partículas aglomerados, 1,5 micrones)	40 - 50
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 - 250
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40 - 200
10.	H_3BO_3	40
	o-benzoil sulfimida	1 - 4
	benceno sulfamida	1 - 2
	acido alil sulfónico	1 - 4
	acido 2-butinoxi-1,4-dietano sulfónico	0.05 - 0.2
15.	pH 3.5 - 5.2	
	Temperatura del baño 50° - 70°C	
	Agitación con aire para mecanismo cremallera; agitación mecánica para operación en tambor	

EJEMPLO VII -

		<u>Gramos/litro</u>
20.	Oxido de didimio	
	Oxalatos tierras raras (tamaño medio partículas 5 micrones y menos)	1 - 10
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 - 50
25.	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 - 300
	H_3BO_3	40
	Succinato de niquel	0 - 15
	o-benzoil sulfimida	1 - 4
	benceno sulfamida	1 - 2
30.	acido alil sulfónico	1 - 4

303152

-27-



ácido 2-butinoxi-1,4-dietano sulfónico 0.05 - 0.2

pH 3.5 - 5.2

Temperatura del baño 50 - 70°C

Agitación con aire

5. EJEMPLO VIII -

Gramos/litro

10.	Fluoruro de torio solo y/o mezclado con fluoborato, fluosilicato, fluoaluminato, fluotitanato y fluozirconato de torio (tamaño medio partículas, 5 micrones y menos)	1 - 50
	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 - 300
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 - 50
	H_3BO_3	40
15.	o-benzoil sulfimida	1 - 4
	benceno sulfamida	1 - 2
	ácido alil sulfónico	1 - 4
	ácido 2-butinoxi-1,4-dietano sulfónico	0.05 - 0.2
	pH 3.5 - 5.2	
20.	temperatura del baño 50° - 70°C	
	Agitación con aire	

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 16 de agosto de 1.963 n° 302.739 acc-
- 30.



giéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Segundo Certificado de Adición en Es-

5. España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 272.966, concedida el 6 de febrero de 1.962, por "MÉTODO DE GALVANIZADO DE NIQUEL MEDIANTE ELECTRODEPOSITO DE UNA PLACA DE NIQUEL DESDE UN BAÑO" caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:
10. 1ª - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 272.966, concedida el 6 de febrero de 1.962, por "Método de galvanizado de níquel mediante electrodepósito de una placa de níquel desde un baño que comprenden la etapa de electrode-
15. positar una lámina de níquel conformada, tipo satén partiendo de un baño de galvanizado que comprende una solución acídica acuosa, de por lo menos una sal de níquel y, como mínimo, un agente orgánico de adición, soluble, susceptible de producir una lámina de níquel
20. semibrillante a brillante, con preferencia un ácido sulfónico aromático o alifático insaturado, sulfamida o sulfimida, y contiene partículas finas con objeto de proporcionar en la superficie de la lámina inclusiones de las partículas y diminutos hoyos, caracteriza-
25. das por dispersarse en el baño partículas de un tamaño final medio no superior a unos 5 micrones, con preferencia de 0,02 a 3 micrones, de por lo menos un compuesto insoluble en el baño de un metal con una envoltura interior incompleta electrónica; dicho compuesto es un oxalato de níquel, cobalto, manganeso,
- 30.

303152



-29-

- citrio, escandio o un metal de la serie de las tierras raras; un fosfato, fluoruro, siliciuro o sulfuro de un metal de la serie de las tierras raras; un óxido, silicato, titanato, estannato o circonato de
5. itrio, lantano, neodimio, praseodimio, samario, didimio, o una mezcla inseparable de metales de la serie de las tierras raras; una ferrita o cromita insoluble en el baño, o un compuesto insoluble en el baño, de un metal de la serie actínida (distintos del óxido, oxalato o estannato de torio).
- 10.
- 2ª - Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas porque la lámina de níquel conformada se electrodeposita directamente sobre un electro depósito constituido esencialmente por níquel brillante obtenido de un baño libre de partículas dispersadas.
- 15.
- 3ª - Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas porque la lámina de níquel conformada se electrodeposita directamente sobre un depósito constituido esencialmente por níquel semibrillante obtenido de un baño libre de partículas dispersadas.
- 20.
- 4ª - Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas porque la placa de níquel conformada se electrodeposita directamente sobre un electrodepósito de níquel compuesto, obtenido de baños que no contienen partículas dispersadas; el mencionado electrodepósito compuesto, comprende una capa de base constituida esencialmente por una "electrolámina" de níquel de un espesor de unos 3,7 a 38 micrones aproximadamente, y un contenido medio de azufre inferior a 0,03%; una
- 25.
30. primera capa superpuesta constituida esencialmente por



- una "electrolamina" de níquel o una "electrolamina" de aleaciones níquel-cobalto que contiene como mínimo alrededor de 50% de níquel, y es de un espesor de alrededor de 0,12 micrones a unos 5 micrones, y tiene un contenido de azufre de alrededor de 0,05% a 0,3% aproximadamente; una segunda capa de revestimiento constituida esencialmente por una electrolamina de níquel o una electrolamina de aleación níquel-cobalto que contiene como mínimo alrededor de 50% de níquel y es de un espesor de alrededor de 3,7 micrones a unos 38 micrones, y tiene un contenido de azufre medio de 0,02% a 0,15% aproximadamente; la segunda capa de revestimiento tiene un porcentaje de azufre inferior al de la primera capa de revestimiento, y un porcentaje de azufre superior al de la capa base de níquel.
- 5.
- 10.
- 15.

- 5ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque sobre la placa de níquel conformada, se deposita una capa de cromo de un espesor no superior a 5 micrones.
- 20.

- 6ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizadas por depositarse sobre la lámina de níquel conformada, una capa de espesor no superior a 5 micrones, de plata, estaño, bronce, latón, cobre, oro o una aleación que contenga 65% de estaño y 35% de níquel.
- 25.

- 7ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizadas por dispersarse en el baño partículas de un silicato, fluoruro, fluoborato, fluosilicato, fluotitanato, fluorocirconato,
- 30.

303152



-31-

Fluocaluminato, o sulfito, insolubles en el baño, de un metal de la serie actínida.

5. 8ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizadas por dispensarse en el baño partículas de un estannato, oxalato u óxido de uranio.
10. 9ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizadas por dispersarse en el baño partículas insolubles de níquel, cobalto, manganeso, gadolinio, hierro-cobalto o ferrita ferrosa; cromito ferroso, de bario, níquel o cobalto; tetrafluoruro, fluoborato, fluosilicato, sulfuro, silicato, fluocaluminato, fluotitanato, o fluocirconato de torio; o tetrafluoruro o sulfuro de uranio.
15. 10ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizadas por dispersarse en el baño partículas de oxalato de níquel, un oxalato mezclado de las tierras raras, óxido de didimio u óxido de neodimio.
20. 11ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por dispersarse en el baño alrededor de 0,5 a 300, especialmente 0,5 a 50 g/l de material en forma de partículas.
25. 12ª - Mejoras, según cualquiera de las reivindicaciones, caracterizadas por dispersarse en el baño adicionalmente, de alrededor de 1 a 50 g/l aproximadamente, de sílice en forma de partículas de tamaño medio final no superior a unos 5 micrones.
30. 13ª - Mejoras introducidas en el objeto

303152



-32-

5. de la patente principal nº 272.956, concedida el 6 de febrero de 1962, por "Método de galvanizado de níquel mediante electrodepósito de una placa de níquel desde un baño", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 AGO. 1964

THE UDYLETTE CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY