

318234

11 NOV 1965



P.- 30.376

Case 527

11 NOV 1965

318234

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 7 de Octubre de 1.965, con el número 318.234

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de M & T CHEMICALS INC., entidad norteamericana,
establecida en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de
América, por:

"EL PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE UN
CROMADO DECORATIVO BRILLANTE SOBRE UN METAL DE BASE"

Este invento se refiere a un procedimiento nuevo para depositar electrolíticamente cromo decorativo brillante. Más particularmente, se refiere a un procedimiento de chapeado con cromo o cromado caracterizado por una
5 cubrición altamente satisfactoria de las zonas de baja densidad de corriente.

Tal como es bien conocido para los técnicos en la materia, el cromo puede ser depositado sobre diversos metales de base. Durante el cromado, se ha encontrado que

318234



la cubrición puede no ser completamente satisfactoria en las zonas de baja densidad de corriente (característicamente por debajo de aproximadamente 3 a 4 amperios por dm^2) y estas zonas pueden recibir frecuentemente poco o ningún chapeado. Los intentos anteriores para remediar este defecto han incluido la utilización de ánodos auxiliares; aunque esta operación puede comunicar alguna mejora, sus desventajas son numerosas y bien conocidas. Característicamente, la molestia de colocar apropiadamente los ánodos requeridos es indeseable y el coste de mantenerlos sobre los bastidores de chapeado es muy alto.

Otras técnicas que se han ensayado incluyen la utilización de diversos aditivos en los baños, pero estos aditivos o han sido incapaces de dar el resultado deseado o han aportado concomitantemente algún defecto adicional al chapeado o al procedimiento. Tales defectos pueden incluir la producción de una chapa emborronada que contiene manchas de pasivación, o dan como resultado un grado indeseablemente alto de corrosión del ánodo. La corrosión de los ánodos de plomo en los sistemas de chapeado con cromo o cromado es indeseable por el hecho de que se forma un lodo pesado sobre el fondo del depósito; y los ánodos de plomo son consumidos y deben ser reemplazados a intervalos regulares. A causa de estos problemas, se admite bien que los intentos de la técnica anterior para alcanzar una alta cubrición sobre toda la superficie del cátodo, y particularmente en las zonas de baja densidad de corriente, no han sido completamente satisfactorios.

Es un objeto de este invento crear un procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado deco-

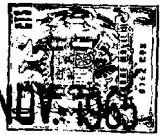


rativo brillante, caracterizado por su alta cubrición de las zonas de baja densidad de corriente. Otros objetos resultarán evidentes a los técnicos en la materia por inspección o lectura de la siguiente descripción.

5 De acuerdo con determinados aspectos suyos, el procedimiento de este invento, caracterizado por un alto poder cubriente o de cubrición y un gran poder de deposición, para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base que tiene un número atómico de 24 a 30, puede comprender mantener un baño de chapeado con cromo hexavalente que contiene ácido crómico y sulfato en la proporción de 125-550:1 y un anión de un ácido orgánico seleccionado del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono y ácidos monocarboxílicos alifáticos; y de
10 positar electrolíticamente un cromado a partir de dicho baño sobre dicho metal de base como cátodo en dicho baño.

El baño de cromado que se puede emplear en la práctica de este invento puede ser una solución acuosa que
15 contiene de 150 a 500 g/l, característicamente de 250 a 400 g/l, y mejor 250 g/l de ácido crómico CrO_3 , y de 0,4 a 3,3 g/l, y mejor 1,2 g/l de ion sulfato $\text{SO}_4 =$, añadido característicamente como sulfato de sodio. En la práctica de este invento, la proporción de $\text{CrO}_3 : \text{SO}_3 =$ puede ser
20 mantenida preferiblemente entre 125 y 550 :1, característicamente entre 200 y 300:1, y mejor 250:1.

Es un aspecto particular de este invento el hecho de que los nuevos resultados pueden ser alcanzados
(a) en un baño normalizado no autorregulador tal como se
30 describe más arriba, (b) en un baño de catalizador mixto



o (c) en un baño autorregulador. Un baño característico de catalizador mixto que se puede emplear puede contener de 150 a 550 g/l, característicamente de 250 a 440 g/l, mejor 250 g/l de ácido crómico CrO_3 y de 0,05 a 2,0 g/l, mejor 0,6 g/l de ion sulfato SO_4^- ; y de 0,05 a 2,0 g/l, mejor 0,6 g/l de ion silicofluoruro SiF_6^- . Hay que hacer notar que la proporción como se utiliza el término en esta memoria se refiere a la proporción $\frac{\text{CrO}_3}{\text{SO}_4^- + \text{SiF}_6^-}$

10 en que cada una de las cantidades se expresa en gramos. Se pueden emplear otros fluoruros, incluyendo fluoruros complejos. Cuando no está presente otro fluoruro tal como SiF_6^- , la proporción puede llegar a ser $\frac{\text{CrO}_3}{\text{SO}_4^-}$. En la

15 práctica, la proporción de CrO_3 a $\text{SO}_4^- + \text{SiF}_6^-$ puede ser mantenida preferiblemente en 125-550:1, característicamente en 200-300:1, mejor 250:1. En la memoria y reivindicaciones, la proporción puede ser citada, por razones de conveniencia, como la proporción de ácido crómico a sulfato;

20 pero se sobreentenderá que la proporción así designada puede incluir como equivalentes al sulfato, otros iones orgánicos incluyendo iones fluoruro tales como el ion silicofluoruro, el ion fluoborato, el ion fluotitanato, etc. Así, la designación "ácido crómico a sulfato" incluye

25 ácido crómico a sulfato más otros fluoruros tales como silicofluoruro, siempre y cuando está presente el último.

Este invento se puede utilizar también en un baño autorregulador, por ejemplo del tipo de sulfato, que puede contener de 150 a 500 g/l, característicamente de

30 250 a 400 g/l y mejor 250 g/l de ácido crómico; y de 0,6

318234



5 a 8,3 g/l, mejor 5 g/l de sulfato de estroncio; más un manantial de ion estroncio en exceso, tal como hidróxido de estroncio, cromato de estroncio etc. en cantidades adecuadas para proporcionar de 0 a 12 g/l, mejor 4,5 g/l de ion estroncio, Sr ⁺⁺.

10 Los aniones pueden ser proporcionados al baño a partir de los ácidos correspondientes, de manera común. Los ácidos que pueden ser añadidos, como tales o como sus anhídridos o sales (característicamente la sal de sodio) bien individualmente o en una mezcla, a los baños de cromado en la práctica de este invento, pueden incluir: ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono, y ácidos monocarboxílicos alifáticos.

15 Ácidos dicarboxílicos alifáticos ilustrativos característicos que tienen al menos 3 átomos de carbono y que se pueden emplear, pueden incluir: ácido malónico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido pimélico.

20 Ácidos monocarboxílicos alifáticos ilustrativos característicos que se pueden emplear pueden incluir: ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido isobutírico y ácido ciclohexano monocarboxílico.

25 Los ácidos preferidos pueden incluir ácido dicarboxílicos alifáticos que tienen de 3 a 7 átomos de carbono y más preferiblemente ácido succínico o ácido adípico. Una mezcla preferida de ácidos que se puede emplear puede incluir de 25 a 75 partes de ácido acético y de 25 a 75 partes de ácido succínico, preferiblemente 50 partes de cada.

30

318234



En la práctica de este invento, el ácido puede ser añadido al baño de electrochapeado preferiblemente en cantidades desde al menos aproximadamente 5 g/l hasta la saturación, preferiblemente de 15 a 100 g/l, y más preferiblemente de 25 a 50 g/l. Los ácidos empleados serán preferiblemente los que tengan una solubilidad en el baño de chapeado dentro de este margen.

Una composición característica que puede ser mezclada previamente y añadida a una solución en agua en la que la concentración en ion $SO_4^{=}$ y en componentes incluyendo por ejemplo el ion $SiF_6^{=}$, puede ser ajustada separadamente, puede incluir lo siguiente (aquí en cualquier sitio, salvo que se indique lo contrario todas las partes son partes en peso). Resultará evidente que estas composiciones, igual que otras composiciones que contienen ácido crómico, deberán ser preferiblemente formadas, mantenidas y almacenadas de una manera que haga mínimo el contacto con composiciones orgánicas y materiales extraños; y preferiblemente serán formadas, almacenadas y mantenidas a una temperatura por debajo de 80°C. Resultará también evidente que en composiciones designadas en lo que sigue como que contienen "ácido orgánico", se pueden emplear cantidades equivalentes de anhídrido, sal, etc., produciendo así cantidades apropiadas del ion deseado.

TABLA I

<u>Componente</u>	<u>Max</u>	<u>Min</u>	<u>Preferida A</u>	<u>Preferida B</u>
CrO ₃	500	150	250	400
Acido orgánico	100	5	30	40

Una composición preferida puede incluir:

318234

TABLA II

Componente	Max	Min	Preferida A	Preferida B
CrO ₃	500	150	250	400
5 Acido succínico	100	5	30	40

El ácido orgánico puede ser añadido como tal, como el anhídrido, o como la sal, característicamente como la sal de sodio. En la realización preferida, el aditivo puede ser mezclado con los otros ingredientes a utilizar para constituir el baño. Característicamente, dicha composición puede incluir:

TABLA III

Componente	Max	Min	Preferida A	Preferida B
CrO ₃	500	150	250	400
SO ₄ [⊗]	3,3	0,4	1,0	1,9
Acido orgánico	100	5	30	40

(⊗) Suministrado característicamente, por ejemplo como sulfato de sodio.

Una composición específica puede incluir:

TABLA IV

Componente	Max	Min	Preferida A	Preferida B
25 CrO ₃	500	150	250	400
SrSO ₄	10	4	5	8
SrCrO ₄	5	0	4,5	0
Anhídrido succínico	100	5	30	40

30 Una composición preferida autorreguladora de sulfato puede

318234

11 NOV 1965

incluir característicamente:

TABLA V

	<u>Componente</u>	<u>Max</u>	<u>Min</u>	<u>Preferida</u>
5	CrO ₃	450	225	375
	SrSO ₄	10	4	8
	SrCrO ₄	5	-	-
	Acido succínico	100	5	40

10 Una composición característica de catalizador mixto puede incluir:

TABLA VI

	<u>Componente</u>	<u>Max</u>	<u>Min</u>	<u>Preferida A</u>	<u>Preferida B</u>
15	CrO ₃	500	150	250	400
	SO ₄ = ■	2,0	0,05	0,5	1,3
	SiF ₆ = ■	2,0	0,05	0,5	0,7
	Acido orgánico	100	5	30	40

20 (■) Añadido característicamente como sulfato de sodio.
 (■) Añadido característicamente como silicofluoruro de sodio.

Una composición preferida de catalizador mixto puede incluir:

318234

11 NOV 1965

TABLA VII

<u>Componente</u>	<u>Max</u>	<u>Min</u>	<u>Preferida A</u>	<u>Preferida B</u>
CrO ₃	500	150	250	400
5 Sulfato de sodio	3,0	0,075	0,75	1,9
Silicofluoruro de sodio	2,7	0,065	0,65	0,9
Acido succínico	100	5	30	40

10 Una composición autorreguladora característica que tiene ion sulfato e ion silicofluoruro, puede incluir:

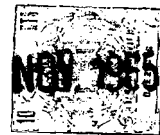
TABLA VIII

<u>Componente</u>	<u>Max</u>	<u>Min</u>	<u>Preferida A</u>	<u>Preferida B</u>
CrO ₃	500	150	250	400
15 SO ₄ =	2,0	0,05	0,5	1,3
SiF ₆ =	2,0	0,05	0,5	0,7
Sr ++	9	0,2	5,0	2,6
K+	27	6,0	15	27
Acido orgánico	100	5	30	40

20 Una composición autorreguladora preferida puede incluir:

TABLA IX

<u>Componente</u>	<u>Max</u>	<u>Min</u>	<u>Preferida A</u>	<u>Preferida B</u>
25 CrO ₃	500	150	200	325
SrSO ₄	8	0,1	2,0	4,0
K ₂ SiF ₆	6	0,75	2,0	3,5
SrCrO ₄	15	0	9	6
K ₂ Cr ₂ O ₇	100	25	75	100
30 Acido succínico	100	5	30	40



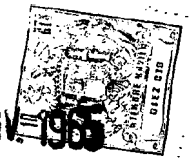
Los baños útiles en la práctica de este invento pueden ser formados por disolución de las composiciones anteriores en un medio acuoso para formar baños que contienen, por ejemplo, de 150 a 550 g/l de CrO_3 y cantidades correspondientes de los otros componentes.

Se ha encontrado que se pueden obtener resultados particularmente sobresalientes, en términos de manejabilidad, embalaje, facilidad de fabricación, así como de cubrición y brillo máximos del depósito de cromo, acompañados por un mínimo de corrosión del ánodo de plomo, cuando en las composiciones de las Tablas I, III, VI y VIII, el ácido orgánico es un ácido dicarboxílico alifático que tiene al menos 3 átomos de carbono; y dichas composiciones son las más preferidas a causa de su superioridad peculiar inesperada.

Los baños de este invento que se pueden emplear para depositar electrolíticamente de forma fácil y conveniente un cromado, están caracterizados por un alto poder de cubrición y un alto poder de deposición. Estos baños pueden ser utilizados para depositar cromo sobre un metal de base que tiene un número atómico de 24 a 30. Característicos de tales metales de base pueden ser el cromo (24), manganeso (25), hierro (26), cobalto (27), níquel (28), cobre (29) y zinc (30). Pueden ser chapeadas, mezclas o aleaciones de estos metales, característicamente latón, acero inoxidable, etc. El metal de base preferido puede ser níquel y preferiblemente níquel activo.

El metal de base preferido de níquel activo puede ser logrado por deposición electrolítica de níquel sobre un metal de substrato apropiado (tal como hierro).

318234



El níquel activo puede ser níquel altamente receptivo a la deposición sobre él de un chapeado decorativo claro brillante y que tiene una superficie que puede estar exenta de compuestos de níquel tales como el óxido.

5 Característicamente, el níquel puede ser activo cuando es chapeado recientemente sobre un cátodo. Si ya no es activo, el níquel puede ser hecho activo por un tratamiento catódico u otro tratamiento de reducción antes de la deposición del cromado sobre él. Preferiblemente, esto se puede

10 de efectuar manteniendo el níquel como cátodo en una solución acuosa de electrolito, que contiene preferiblemente un ácido. Los ácidos preferidos para su utilización en técnicas electrolíticas o no electrolíticas pueden incluir los ácidos minerales comunes tales como el ácido

15 clorhídrico, el ácido sulfúrico, etc, y más preferiblemente ácido dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono o ácidos monocarboxílicos alifáticos. El ácido preferido puede ser ácido succínico. Cuando la solución acuosa de electrolito es distinta de un ácido,

20 puede ser seguida preferiblemente por una inmersión en ácido.

Se ha encontrado que cuando se utilizan los baños de alta proporción de este invento para chapear con cromo sobre un metal de base de níquel brillante, es ventajoso activar el níquel brillante aplicando al cátodo a

25 chapear en el baño, un bajo voltaje aplicado a él durante un tiempo menor de aproximadamente 5 segundos después de la inmersión y preferiblemente aplicar el voltaje antes de la inmersión del cátodo. El bajo voltaje puede ser suficiente para producir una densidad de corriente en él cá

30

318234



todo hasta de aproximadamente 0,25-0,5 veces la densidad de corriente de chapeado. Seguidamente la densidad de corriente puede ser elevada a todo su valor de trabajo. Esta técnica hace a una superficie de níquel brillante más receptiva al depósito de cromo brillante a partir de los
5 baños de este invento.

El baño puede estar preferiblemente a temperaturas de 30 a 60°C, y mejor de 35 a 50°C. La densidad preferida de corriente en el cátodo puede ser de 0,3 a 40 amperios por dm^2 (asd) y preferiblemente de 0,5 a 20 asd. El
10 chapeado se puede llevar a cabo con agitación mecánica o con aire durante algún tiempo para obtener un espesor deseado, pero para un chapeado decorativo éste es usualmente de 1 a 10 minutos y característicamente pueden bastar
15 5 minutos aproximadamente.

Durante el chapeado de acuerdo con el procedimiento de este invento, inesperadamente y sorprendentemente no hay una pérdida apreciable del ácido orgánico por descomposición durante extensos períodos de tiempo. Por
20 ejemplo, en ensayos extensos, se encontró que el ácido adípico y el ácido succínico trabajaban todavía satisfactoriamente después que el chapeado se había llevado a cabo durante 110 amperios horas por litro e incluso más.

Al acabar el tiempo de chapeado, se encontrará que el cátodo está cubierto con un cromado decorativo,
25 brillante y claro hasta un grado apreciable. Es un aspecto particular de este invento el hecho de que el chapeado está caracterizado inesperadamente por su alta cubrición sin la necesidad de configurar los ánodos. Por ejemplo
30 una rueda de radios de alambre para un automóvil puede ser



11 NOV 1965

chapeada por el procedimiento de este invento (sin configurar el ánodo) para producir inesperadamente un chapeado uniforme y brillante en ambas zonas de alta y baja densidad de corriente. Esto hasta ahora no había sido posible.

5 El chapeado producido por el nuevo procedimiento de este invento puede resultar ser altamente satisfactorio con respecto a su aspecto decorativo desusadamente brillante y con respecto a su resistencia a la corrosión.

10 En la serie siguiente de ejemplos ilustrativos, se depositó electrolíticamente cromo sobre un panel de la tón chapeado con níquel de 100 mm. en una Celda o cuba Hull normalizada a 49°C durante 5 minutos y a 3 amperios. Se empleó un baño de base normalizado que contenía 300 g/l de ácido crómico y 1,3 g/l de sulfato (añadido como 15 ácido sulfúrico). El ácido orgánico fue añadido en la cantidad indicada (en g/l). Al final del ensayo, el panel de la celda Hull fue inspeccionado, y se midió en milímetros la distancia a través del panel que llevaba un chapeado de cromo brillante y claro.

20

TABLA X

<u>Ejemplo</u>	<u>Acido añadido</u>	<u>g/l</u>	<u>Cubrición mm</u>
1	Nada	-	57
2	Acido propiónico	5	59
25 3	" "	10	73
4	" "	15	77
5	" "	20	75
6	" "	25	73
7	" "	25	77 (ensayo extenso o prolongado)
30 8	" "	50	75

TABLA X (Continuación)

<u>Ejemplo</u>	<u>Acido añadido</u>	<u>g/l</u>	<u>Cubrición mm</u>
9	Acido propiónico	100	75
10	" "	200	74
5 11	Acido butírico	10	76
12	" "	20	72
13	Acido pentanoico	10	68
14	Acido acético	5	62
15	" "	10	70
10 16	" "	20	78
17	" "	25	77
18	" "	50	75
19	" "	100	71

15 A partir del ejemplo 1 de la Tabla X, se puede observar que sin añadir ácido orgánico, el panel estaba cubierto en una distancia de 57 mm; y este se puede considerar como un ejemplo testigo para todos los ejemplos que siguen. Según aumenta la concentración en ácido propiónico por ejemplo de 5 g/l a 25 g/l, la cubrición aumentó hasta llegar a 77 mm. Una diferencia de 2 a 3 mm. o más puede ser considerada significativa. El ejemplo 7 se llevó a cabo en un baño que había estado trabajando a 46 amperios horas por litro, indicando así que el sistema, incluyendo el ácido propiónico, era estable durante un extenso período. Así, resultará evidente a partir de estos ejemplos, que la práctica de este invento permite alcanzar un alto grado de cubrición.

20 La Tabla XI indica los resultados alcanzados con diversos ácidos policarboxílicos.



TABLA XI

Ejemplo	Acido añadido	g/l	Cubrición mm	Ensayo extenso	
	20	Acido malonico	15	70	...
	21	" "	25	70	...
5	22	" "	50	69	...
	23	Acido succínico	25	67	71
	24	" "	50	71	80
	25	" "	75	78	74
	26	" "	100	77	73
10	27	Acido glutarico	25	71	...
	28	" "	50	75	72
	29	" "	75	67	
	30	Acido adípico	12,5	65	
	31	" "	25	65	
15	32	" "	50	78	73
	33	" "	75	77	
	34	Anhidrido succínico	25	65	
	35	" "	50	72	
	36	" "	75	73	
20	37	Acido pimelico	20	61	
	38	" "	40	75	
	39	Acido fumárico	50	66	
	40	" "	75	65	

25

A partir de la Tabla XI, resultará evidente que se puede alcanzar una cubrición mejorada utilizando ácidos policarboxílicos en el procedimiento de este invento. A partir de los ejemplos 23-26, 28 y 32, resultará también evidente que después de un ensayo continuado extenso de 110 amperios horas por litro, las cubriciones

30

318234



alcanzadas son tan buenas como al comienzo de un ensayo; y en realidad, algunos ácidos dan resultados mejorados al final del ensayo extenso, véase por ejemplo el Ejemplo 24.

5

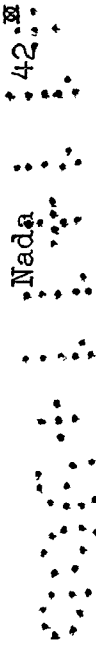
La Tabla XII indica los resultados alcanzados en ensayos de celda Hull, utilizando las condiciones indicadas en la Tabla. En todos los casos, el chapeado se llevó a cabo durante 5 minutos.

318234



TABLA XII

Ejemplo	CrO ₃ g/l.	Proporción CrO ₃ /SO ₄	Temp. °C	Corriente amperios	Aditivo	g/l	Cubrición mm.
41	150	200	43	3	Acido adipico	25	68
42	500	150	43	3	Acido succínico	100	70
43	500	200	43	3	Acido succínico	100	72
44	500	300	43	3	Acido succínico	100	72
45	250	100	43	3	Nada	Nada	54 ²²
46	250	200	43	3	Acido succínico	50	71
47	250	300	43	3	Acido succínico	50	72
48	250	400	43	3	Acido succínico	50	74
49	250	400	43	3	Acido succínico	50	60
50	250	600	43	3	Acido succínico	50	57
51	400	200	43	3	Acido adipico	75	71
52	400	300	43	3	Acido adipico	75	75
53	250	300	32	1	Acido adipico	50	60
54	250	300	32	1	Nada	Nada	42 ²²



318234



TABLA XII (Continuación)

Ejemplo	CrO ₃ g/l.	Proporción CrO ₃ /SO ₄	Temp. °C.	Corriente amperios	Aditivo	g/l	Cubrición mm.
55	250	300	38	1,5	Acido succínico	50	69
56	250	300	38	1,5	Nada	Nada	55 xx
57	250	200	57	7	Acido succínico	50	76
58	250	200	57	7	Nada	Nada	72 xxx
59	250	300	57	7	Acido succínico	50	71
60	250	300	57	7	Nada	Nada	68 xx
61	400	200	32	1	Acido adipico	75	55
62	400	200	32	1	Nada	Nada	41 xx
63	400	400	32	1	Acido adipico	75	58
64	400	200	38	1,5	Acido adipico	75	59
65	400	200	38	1,5	Nada	Nada	52 xx
66	400	400	38	1,5	Acido adipico	75	58
67	400	200	57	7	Acido adipico	75	75

318234



TABLA XII (Continuación)

Ejemplo	CrO ₃ g/l.	Proporción CrO ₃ /SO ₄	Temp. °C	Corriente amperios	Aditivo	g/l	Cubrición mm.
68	400	200	57	7	Nada	Nada	70 \boxtimes
69	375	125	49	3	Anhidrido succínico	25	64
70	500	230	49	3	Mezcla de ácido succínico y adipico "	75 75	71
71	375	200	43	3	Mezcla de ácido succínico y acetico "	20 20	76

(\boxtimes) Testigo para ensayos a esta temperatura y corriente.



A partir de la Tabla XII resultará evidente que se pueden alcanzar resultados superiores cuando se utiliza el nuevo procedimiento de este invento. En particular, una comparación de los ejemplos testigos con los ejemplos del experimento, muestra que el nuevo procedimiento da resultados sobresalientes en términos de cubrición.

En la serie siguiente de ejemplos, se depositó electrolíticamente cromo sobre paneles de celda de Hull a 43°C durante 5 minutos y 3 amperios a partir de una serie de baños de catalizador mixto que contienen ácido crómico, sulfato (añadido como sulfato de sodio) y SiF_6^- (añadido como silicofluoruro de sodio), como sigue:

TABLA XIII

Baño	CrO_3 g/l	$\text{SO}_4^{=}$ g/l	$\text{SiF}_6^{=}$ g/l	Proporción CrO_3	
				$\text{SO}_4^{=}$	+ $\text{SiF}_6^{=}$
A	400	1,28	0,64	208	
B	400	0,667	0,667	300	
C	400	0,89	0,24	352	
D	400	0,64	0,32	416	

Los resultados de los ensayos en la celda Hull fueron los siguientes:

TABLA XIV

Ejemplo	Baño	Acido	g/l	Cubrición mm.
72	A	Nada	Nada	54
73	A	Acido succínico	50	68
74	B	Acido succínico	50	76
75	C	Acido succínico	50	74
76	D	Acido succínico	50	70



En la serie siguiente de ejemplos, se depositó electrolíticamente cromo sobre paneles de celda de Hull a 43°C durante 5 minutos y 3 amperios a partir de una serie de baños autorreguladores que contienen ácido crómico y sulfato (añadido como sulfato de estroncio) como sigue:

TABLA XV

Baño	CrO ₃ g/l	SO ₄ g/l
E	425	1,9
F	340	2,0

Los resultados de los ensayos en la celda Hull fueron los siguientes:

TABLA XVI

Ejemplo	Baño	Acido	g/l	Cubrición mm.
77	E	Nada	.0	54
78	E	Acido succínico	75	75
79	F	Acido adipico	75	70

(x) Ensayo en celda Hull de 10 minutos.

EJEMPLO 80

En este ejemplo se prepararon 10 l. de un baño autorregulador a partir de 375 g/l de CrO₃, 8 g/l de sulfato de estroncio y 40 g/l de anhídrido succínico. El baño fue mantenido a 35°C con agitación para dar un contenido en SO₄⁼ de 1,8 g/l. Una tira de latón chapeado con níquel, doblada en la forma de una Z, fue cromada a 5 amperios durante 1 minuto. El depósito sobre el cátodo era



brillante y claro incluso en los rebajos más profundos en una extensión no alcanzable por utilización de las técnicas anteriores.

En la siguiente serie de ejemplos, se prepararon baños que contenían 250 g/l de CrO_3 , y a partes aliótopas separadas se añadió 40 g/l de ácido succínico o 40 g/l de ácido adípico. Se añadió sulfato en forma de sulfato de estroncio. Se añadió ion estroncio en exceso como carbonato de estroncio en la cantidad mostrada en la Tabla XVII. Se utilizaron los baños para chapear paneles en un ensayo de celda Hull normalizada con 3 amperios a 32°C durante 5 minutos con agitación.

TABLA XVII

Ejemplo	SrCO_3 g/l	SO_4 g/l	Cubrición mm	
			adípico	succínico
81	1,68	1,35	84 mm	
82	1,68	1,35		82 mm
83	2,52	1,20	86 mm	
84	2,52	1,20		83 mm
85	3,36	1,05	87 mm	
86	3,36	1,05		84 mm
87	4,20	0,92	86 mm	
88	4,20	0,92		84 mm

A partir de esta tabla, resultará evidente que la adición de ácido adípico o de ácido succínico de acuerdo con este invento, da una cubrición superior.

Es también un aspecto de los baños de este invento el hecho de que los ácidos carboxílicos orgánicos



11 NOV 1954

aquí descritos están caracterizados por la no introducción en el baño de componentes indeseables tales como cloruros, yoduros, sulfatos, etc, y por su grado sustancialmente disminuído de ataque de los ánodos de plomo.

5 Esto último se puede observar por ejemplo sumergiendo plomo en dos baños que contienen 300 g/l de CrO_3 y 1,3 g/l de $\text{SO}_4^{=}$, juntamente con el aditivo indicado, durante 72 horas a 49°C.

10 TABLA XVIII

<u>Ejemplo</u>	<u>Aditivo</u>	<u>g/l</u>	<u>Pérdida de peso</u>
89	Acido succínico	75	0,1426 g.
90	Acido tricloroacetico	25	0,67 g.

15 Así, se observará que la pérdida en peso del plomo es mucho menor (solamente hasta de 21%), cuando se utilizan los baños de este invento, que cuando se utiliza un baño que contiene ácido tricloroacético en una cantidad de solo 1/3.

20 Se había supuesto que los compuestos orgánicos utilizados en la practica de este invento serían oxidados rápidamente en la presencia de ácido crómico, un agente oxidante bien conocido, y así serían sustancialmente ineficaces. Sin embargo, es un aspecto particular de los baños de este invento que contienen ácidos orgánicos tales como ácido succínico, el hecho de que son inesperadamente

25 altamente estables durante extensos períodos de trabajo.

30 Para demostrar la estabilidad de los baños de este invento bajo severas condiciones de trabajo, se preparó un baño que contenía 300 g/l de CrO_3 , 1,3 g/l de



SO_4^- , y 75 g/l de ácido succínico. El baño fue calentado a 93°C y electrolizado a una alta densidad de corriente de 60 amperios por dm^2 (94 amperios por litro de solución). Se continuó la electrólisis durante 4 horas a 93°C utilizando un ánodo de plomo y un cátodo de acero. Al acabar el ensayo, se observó la caída de voltaje a través del baño y resultó ser invariable. Esto indica que no está presente cromo trivalente o reducido, y de esta manera que el ácido succínico no ha sido oxidado. Tal como es bien conocido para los técnicos en la materia, ácidos tales como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, etc. (que no entran dentro del alcance de este invento), se oxidarían sustancialmente de forma inmediata al entrar en contacto con baños de chapeado con cromo.

Aunque la cubrición extraordinariamente alta aquí observada se puede alcanzar con los diversos ácidos indicados, puede resultar que los ácidos alifáticos monocarboxílicos que tienen al menos 3 átomos de carbono sean inesperadamente superiores por el hecho de que permiten trabajar con una proporción deseablemente alta (por ejemplo de CrO_3 a SO_4^-), con alta cubrición y mínimo ataque sobre los ánodos. Por ejemplo, dichos ácidos caracterizados por el ácido propiónico, pueden dar una cubrición máxima con una corrosión del ánodo de plomo que es inesperadamente y significativamente menor que aproximadamente el 72% de la alcanzada cuando se utiliza ácido acético. Además, la pérdida de un ácido tal como ácido propiónico desde baños de chapeado puede resultar ser considerablemente menor por evaporación, que la pérdida de ácido acético desde estos baños. Estos dos factores, entre otros, indi-

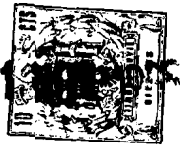


can que, si se han de emplear ácidos monocarboxílicos ali-
fáticos, los ácidos que tienen más de dos átomos de carbo-
no pueden permitir lograr ventajas inesperadamente supe-
riores.

5 Es un aspecto particularmente sobresaliente de
la realización preferida de este invento que utiliza los
ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico y ácido
adípico, que la cubrición con chapeado de cromo es extre-
madamente alta y que las porciones interiores de los cáto-
10 dos están cubiertas uniformemente por un chapeado decora-
tivo y brillante. Además, el color, brillo y claridad del
chapeado sobre las zonas abiertas o expuestas es muy supe-
rior a los alcanzados por utilización de los mejores ba-
ños de la técnica anterior. El procedimiento está caracte-
15 rizado además por estar libre de ataque del ánodo y por
una tendencia sustancialmente menor hacia un desarrollo
indeseable de "película de cromato" sobre zonas de baja
densidad de corriente que disminuirá el aspecto y atracti-
vo del chapeado decorativo.

20 Aunque este invento ha sido ilustrado con refe-
rencia a ejemplos específicos, resultarán evidente a los
técnicos en la materia numerosos cambios y modificaciones
del mismo que caen claramente dentro del alcance del in-
vento.

25 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América, el 8 de Octubre
de 1.964, bajo el número 402.619, se acoge a los benefi-
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.



N O T A

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

1.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base que tiene un número atómico de 24-30, cuyo procedimiento se caracteriza por un gran poder cubriente y un gran poder de deposición y comprende mantener un baño de chapeado con cromo hexavalente, que contiene ácido crómico y sulfato en la proporción de 125-550 : 1 y un anión de un ácido orgánico seleccionado del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono y ácidos monocarboxílicos alifáticos y depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante a partir de dicho baño sobre dicho metal de base como cátodo en dicho baño.

2.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 1, en el que dicho ácido es un ácido dicarboxílico alifático que tiene al menos 3 átomos de carbono.

3.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 1, en el que dicho ácido es ácido succínico.

4.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de



base según la reivindicación 1, en el que dicho ácido es ácido adípico.

5 5.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 1, en el que dicho ácido es ácido propiónico.

10 6.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 1, en el que dicho ácido orgánico está presente en dicho baño en una cantidad de al menos aproximadamente 5 gramos por litro.

15 7.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base que tiene un número atómico de 24-30, cuyo procedimiento se caracteriza por un gran poder cubriente y un gran poder de deposición y comprende mantener un baño de cromado que contiene 150-500 g/l de ácido crómico y 0,4 - 3,3 g/l de ión sulfato y una proporción de ácido crómico a sulfato de 125-550 : 1, y un anión de un ácido orgánico
20 seleccionado del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono y ácidos monocarboxílicos alifáticos, y depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante a partir de dicho baño sobre dicho metal de base como cátodo, en dicho
25 baño.

8.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 7, en el que dicho ácido orgánico es ácido succínico.

30 9.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 7, en el que dicho ácido orgánico es ácido succínico.



camente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 7, en el que dicho ácido orgánico está presente en una cantidad de al menos 5 g/l.

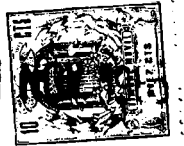
5 10.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base que tiene un número atómico de 24-30, cuyo procedimiento se caracteriza por un gran poder cubriente y un gran poder de deposición y comprende mantener un baño de cromado con catalizador mixto que contiene los componentes siguientes en las cantidades indicadas,

<u>Componente</u>	<u>Máxima</u>	<u>Mínima</u>	<u>Preferida</u>
ácido crómico	500	150	250
ión sulfato	2,0	0,2	0,5
ión silicofluoruro	2,0	0,05	0,5
15 ácido orgánico	100	5	30

siendo la proporción de ácido crómico a sulfato más silicofluoruro de 125-550 : 1 y estando el ácido orgánico seleccionado del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono y ácidos monocarboxílicos alifáticos, y depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante a partir de dicho baño sobre dicho metal de base, como cátodo, en dicho baño.

25 11.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 10, en el que dicho ácido orgánico es ácido succínico.

30 12.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal



de base que tiene un número atómico de 24-30, cuyo procedimiento se caracteriza por un gran poder cubriente y un gran poder de deposición y comprende mantener un baño de cromado autorregulador que contiene los componentes siguientes en las partes en peso indicadas

Componente	Máxima	Mínima	Preferida
ácido crómico	500	150	250
ion sulfato	2,0	0,05	0,5
ion silicofluoruro	2,0	0,05	0,5
ion estroncio	9	0,2	5,0
ácido orgánico	100	5	30

siendo la proporción de ácido crómico a sulfato más silicofluoruro de 125-550 : 1, y estando el ácido orgánico seleccionado del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono y ácidos monocarboxílicos alifáticos, y depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante a partir de dicho baño sobre dicho metal de base, como cátodo, en dicho baño.

13.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base según la reivindicación 12, en el que dicho ácido orgánico es ácido succínico.

14.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para su adición a un medio acuoso para formar baños para la deposición electrolítica de un cromado decorativo brillante sobre un metal de base que tiene un número atómico de 24-30, caracterizadas porque las mismas comprenden los componentes siguientes en las partes en pe

so indicadas

<u>Componente</u>	<u>Máxima</u>	<u>Mínima</u>	<u>Preferida</u>
ácido crómico	500	150	250
ion sulfato	3,3	0,4	1,0
ácido orgánico	100	5	30

5
10
siendo la proporción de ácido crómico a sulfato de 125 - 550 : 1 y estando el ácido orgánico seleccionado del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono y ácidos monocarboxílicos alifáticos.

15.- Mejoras según la reivindicación 14, caracterizadas porque dicho ácido orgánico es ácido succínico.

15
20
16.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para su adición a un medio acuoso para formar baños para deposición electrolítica de un cromado decorativo brillante sobre un metal de base que tiene un número atómico de 24-30, caracterizadas porque las mismas comprenden los siguientes componentes en las partes designadas en peso

<u>Componente</u>	<u>Máxima</u>	<u>Mínima</u>	<u>Preferida</u>
ácido crómico	500	150	250
ion sulfato	2,0	0,5	0,5
ion silicofluoruro	2,0	0,05	0,5
ácido orgánico	100	5	30

25
30
siendo la proporción de ácido crómico a sulfato más silicofluoruro de 125-550 : 1 y estando el ácido orgánico seleccionado del grupo consistente en ácidos monocarboxílicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tie-



nen al menos 3 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos.

17.- Mejoras según la reivindicación 16, caracterizadas porque dicho ácido es ácido succínico.

5 18.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones para su adición a un medio acuoso para formar baños para la deposición electrolítica de un cromado decorativo brillante sobre un metal de base que tiene un número atómico de 24-30, caracterizadas porque las mismas comprenden los siguientes componentes en las partes designadas en peso

<u>Componente</u>	<u>Máxima</u>	<u>Mínima</u>	<u>Preferida A</u>	<u>Preferida B</u>
CrO ₃	500	150	250	400
SO ₄ ⁼	2,0	0,05	0,5	1,3
SiF ₆ ⁼	2,0	0,05	0,5	0,7
Sr ⁺⁺	9	0,2	5,0	2,6
K ⁺	27	6,0	15	27
ácido orgánico	100	5	30	40

15 20 siendo la proporción de ácido crómico a sulfato más silico fluoruro de 125-550 : 1 y estando el ácido orgánico seleccionado del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen al menos 3 átomos de carbono y ácidos monocarboxílicos alifáticos.

25 19.- Mejoras según la reivindicación 16, caracterizadas porque dicho ácido es ácido succínico.

20.- El procedimiento para depositar electrolíticamente un cromado decorativo brillante sobre un metal de base.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an

318234

11 NOV 1965

tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 11 NOV 1965

P. A.

Alfonso de Elizaburu
Por Poder