

322775

PATENTE DE INTRODUCCION

=====
Le A 6433-Sp.

322775



Memoria Descriptiva

sobre

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BAÑOS
PARA EL CHAPEADO QUIMICO "

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

=====

Ya se conocen los baños de chapeado químico para la obtención de revestimientos metálicos sobre superficies de metal o de material sintético. Como medio de reducción se emplea aquí hipofosfito sódico, boranato alcalino

5.

322775



- o compuestos del boro que en el boro tienen 1 hasta 3 átomos de hidrógeno. La reducción con hipofosfito sódico se efectúa convenientemente en presencia de sustancias tampon, tal como
5. por ejemplo, citrato sódico, tartrato sódico, etc. Al emplear boranato alcalino como medio de reducción se trabaja en soluciones acuosas alcalinas bajo adición de formadores de complejos, tal como por ejemplo amoniaco, etanolamina, etc. Los
10. compuestos orgánicos de hidrógeno bórico con 1 hasta 3 átomos de hidrógeno en el átomo de boro, por ejemplo

los borazanos, de fórmula general R_3N-BH_3

los boracenos, de fórmula general $R_2N=BH_2$

los boracinas, de fórmula general $RN=BH$

los borazoles, de fórmula general $(RN.BH)_3$

(R significa un resto alquilo o arilo ó H)

- se pueden emplear tanto en soluciones ácidas, así como también en alcalinas acuosas o acuosas. Aquí
15. se emplean también en las soluciones ácidas sustancias tampón, en las soluciones alcalinas formadores de complejos y en caso dado sustancias tampón.

- El chapeado químico con boranato alcalino es en comparación con el procedimiento con hipofosfito sódico considerablemente más económico aunque en el procedimiento hasta ahora dado
- 20.



a conocer los rendimientos de reducción según la ecuación



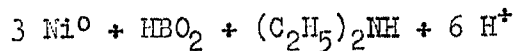
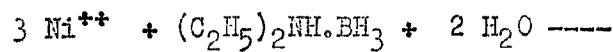
solo se encuentra en el 20 %.

- El objeto de la presente invención son
5. baños para la precipitación de metales sobre superficies de material sintético o de metal, que contienen sales de los metales a precipitar y compuestos de hidrógeno bórico con 1 hasta 4 átomos de hidrógeno directamente ligados al boro y están caracterizados porque contienen por lo menos un elemento
 10. de los grupos IIb, IIIb, IVb, Vb y/o VIb del sistema periódico de los elementos (Véase "Lehrbuch für anorganische Chemie" E. Wiberg, 37-39, Edición 1956, pág. 443) Los baños ácidos contienen además las
 15. sustancias tampón conocidas, los baños alcalinos formadores de complejos y en caso dado sustancias tampón.

- Se ha descubierto que al agregar compuestos de los elementos del grupos IIb, IIIb, IVb, Vb y/o VIb del sistema periódico a los baños de
20. chapeado que como medio de reducción contienen compuestos de hidrógeno bórico con 1 hasta 4 átomos de hidrógeno en el boro, los rendimientos de reducción y/o las velocidad de chapeado aumentan considerablemente. Así, por ejemplo, suministran los
 25. aditivos de nitrato de talio a un baño de chapeado químico, que como medio reductor contiene boranato sódico, rendimientos de reducción del 43 %



de la teoría; una adición de cloruro estannoso aporta en un baño de igual composición rendimientos de reducción del 37 % de la teoría. En los baños de chapeado que como medio de reducción contienen N,N'-dietilborazano y suministran un rendimiento de reducción de aproximadamente 19 % de la teoría según la ecuación :



se obtienen por ejemplo mediante adición de 300 mg de Ti_2HASO_4 rendimientos de reducción del 27 %.

10. Las velocidades de chapeado se duplican hasta se triplican. Si por ejemplo en un baño de boranato alcalino sin aditivo hasta después de 40 minutos de duración del chapeado al emplear 0,6 g de NaBH_4 /l y una proporción de superficie en cm^2 /Volumen del baño en $\text{cm}^3 = 0,4$ ya no se puede demostrar ningún NaBH_4 , al agregar 200 mg de $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /l a un baño de igual composición el chapeado está ya terminado después de 15 minutos.

20. Los aditivos de metal son además en determinadas concentraciones de adición excelentes formadores de brillo.

25. Los elementos de los grupos IIb, IIIb, IVb, Vb y/o VIb del sistema periódico se pueden agregar en forma de sus sales disueltas, por ejemplo cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos, etc., individualmente o en combinación entre si a los baños de

- 322775 -



- chapeado. No tiene importancia si la sal se agrega al baño de chapeado como cation, por ejemplo $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; como anión, por ejemplo arseniato sódico o como sal de dos elementos activos, por ejemplo Tl_2HASO_4 .
5. La combinación de dos o más compuestos como aditivo a los baños de chapeado resulta ventajosa. Así suministra por ejemplo As_2O_3 agregado en solución alcalina al baño de chapeado solo al agregar 100 mg de As_2O_3 /l rendimientos de reducción del 30 % de la teoría, mientras que la combinación con talio, empleado como Tl_2HASO_4 ya a 60 mg/l de rendimientos de más del 40 % de la teoría. El efecto del aumento del rendimiento de reducción y de la velocidad de chapeado en los baños de chapeado de boratanato es sorprendente ya como se conoce por la literatura las sales de los metales pesados actúan descomponiendo las soluciones de boranato alcalino.
10. El chapeado con estos nuevos baños se puede emplear tanto para las superficies de metal como de material sintético. El contenido de los baños en sales de los metales de chapeado, tales como sulfatos, cloruros, acetatos, etc. de por ejemplo, el níquel, cobalto, hierro, cinc, etc. corresponde a los valores que ya son conocidos de los baños boranatosos o borazanatosos. Como medio de reducción para la separación metálica química se pueden emplear por ejemplo
15. 1) los boranatos alcalinos, tal como el boranato sódico
20. 2) los compuestos B-H solubles en agua, por ejemplo
25. 30.

- El chapeado con estos nuevos baños se puede emplear tanto para las superficies de metal como de material sintético. El contenido de los baños en sales de los metales de chapeado, tales como sulfatos, cloruros, acetatos, etc. de por ejemplo, el níquel, cobalto, hierro, cinc, etc. corresponde a los valores que ya son conocidos de los baños boranatosos o borazanatosos. Como medio de reducción para la separación metálica química se pueden emplear por ejemplo
20. 1) los boranatos alcalinos, tal como el boranato sódico
25. 2) los compuestos B-H solubles en agua, por ejemplo
- 30.



el N,N',N"-trimetilborazano, el N,N'-dimetilborazano,
el N,N'-dimetilboraceno

- 3) los compuestos B-H hechos solubles en agua mediante facilitadores de la solución, por ejemplo
5. N,N'-dietilborazano, N-isopropilboraceno, N-isopropilboracina, N-trimetilborazol

- Facilitadores de la solución son por ejemplo, metanol, etanol, dioxano, etc. Como sustancias tampón para estos baños de chapeado se
10. pueden emplear por ejemplo, acetato sódico, citrato sódico, tartrato sódico, etc.

Formadores de complejos adecuados son por ejemplo, el amoníaco, etilendiamina, etanolamina, etc.

15. El chapeado químico de las superficies de metal y material sintético en los nuevos baños de chapeado ofrece las siguientes ventajas :

- a) mejor aprovechamiento del medio de reducción y con ello un abaratamiento del procedimiento
- 20.

b) más elevada velocidad de precipitación y con ello un acortamiento del tiempo de estancia el objeto a chapear dentro del baño de chapeado.

25. Los revestimiento obtenidos sobre superficies de metal o de material sintético son lisas, brillantes y adherentes.

322775



EJEMPLO 1

- 1 litro de un baño de chapeado compuesto de 30 g/l de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 g/l de NaOH , 50 g/l de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, 70 mg/l de TiNO_3 se calienta a 90°C , se suspenden 2 placas de latón y 2 placas de cobre con una superficie de $1 \text{ dm}^2/\text{placa}$ y se agregan 0,6 g de NaBH_4 , que se habían disuelto en aproximadamente 50 ml de solución del baño. El contenido en NaBH_4 de la solución se determina por vía odométrica antes de empezar y después de terminar el chapeado. Después de unos 20 minutos ha terminado el chapeado. Se obtiene en todas las placas un brillante revestimiento de Ni-B de un total de $1,5187 \text{ g}/4 \text{ dm}^2$ con un consumo de NaBH_4 de 0,5700 g. Esto corresponde a un rendimiento de reducción del NaBH_4 de 43,1 %. Al aumentar la adición de TiNO_3 se obtuvieron los siguientes rendimientos de reducción :



TiNO_3 /l de líquido del baño

Rendimiento de reducción

2 mg	24,5 %
20 mg	36,0 %
30 mg	38,5 %
40 mg	41,0 %
70 mg	43,1 %
120 mg	43,2 %
140 mg	43,4 %
150 mg	43,6 %
200 mg	42,8 %

EJEMPLO 2

5. A 1 litro de un baño de chapeado calentado a 90°C de la composición 30 g/l de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40 g/l de NaOH y 50 g/l de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ se agregan 220 mg de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se suspenden 4 placas de hierro con una superficie de 1 dm^2 /placa y se agregan 0,6 g de NaBH_4 que se habían disuelto en 50 ml de solución del baño. Después de 15 minutos ha terminado el chapeado. En todas las placas se obtiene un revestimiento de níquel brillante de un total de 1,2959 g con un consumo en NaBH_4 de 0,5700g. Esto corresponde a un rendimiento de reducción del 36,8 %.

15. Al aumentar el aditivo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtuvieron los rendimientos de reducción siguientes :

322775



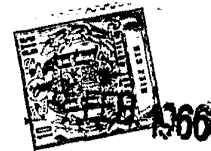
FEB. 1966

<u>SnCl₂.2 H₂O/l de líquido del baño</u>	<u>Rendimiento de reducción.</u>
2 mg	21,0 %
20 mg	22,0 %
40 mg	22,5 %
60 mg	23,0 %
110 mg	24,4 %
140 mg	28,5 %
160 mg	30,3 %
200 mg	34,9 %
220 mg	36,8 %
250 mg	37,7 %
300 mg	38,8 %
320 mg	38,7 %

EJEMPLO 3

De un baño de chapeado, como descrito en el ejemplo 2, se obtiene al aumentar la cantidad de As₂O₃ en una proporción de $\frac{\text{superficie a recubrir}}{\text{volumen del baño}} = 0,4$ los siguientes rendimientos de reducción :

- 1^o 322775



mg de As_2O_3 /litro líquido del baño

Medio de reducción

2 mg	21,8 ‰
10	23,8 ‰
20	24,8 ‰
45	25,5 ‰
50	26,0 ‰
60	26,1 ‰
70	26,5 ‰
85	27,8 ‰
100	30,5 ‰

EJEMPLO 4

Folios de acetilcelulosa se trataron consecutivamente en los baños siguientes:

5. a) 100 g de hidróxido sódico + 0,3 g de humectador + 900 g de agua
tiempo de estancia: 5 minutos, temperatura 50-60°C
10. b) 100 g/l de cloruro estannoso (II) + 200 cm³/l de ácido clorhídrico concentrado + 0,2 g de humectador. Tiempo de estancia 5 minutos, temperatura 50-60°C.
15. c) 0,5 g/l de cloruro de paladio + 10 cm³/l de ácido clorhídrico concentrado.
Tiempo de estancia 5 minutos, temperatura 20-30°C.

322775



Cuatro folios así tratados con un gro-

- sor de 100 μ se cortaron de manera que su superficie ascendió a 1 dm^2 /folio y se suspendieron en un baño de chapeado de la composición como en el ejemplo 2. Al baño de chapeado se agregaron 180 mg de SbCl_3 , el baño se calentó a 90°C y se agregaron 0,6 g de NaBH_4 disueltos en 50 ml de solución del baño. La proporción entre superficie en cm^2 y volumen del baño en cm^3 era de 0,4. Se obtuvieron sobre todos los folios unos revestimientos brillantes, adherentes de níquel-boro de un total de 1,3114 g con un consumo en NaBH_3 del 35,9 %.
- 5.
- 10.

- Al aumentar el contenido de SbCl_3 en el baño de chapeado se obtuvieron los siguientes rendimientos de reducción. La proporción $\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}}$ fué de 0,4.
- 15.

mg de SbCl_3 /l de líquido de baño	Rendimiento de reducción
2	19,6 %
20	21,7 %
50	25,2 %
70	27,1 %
100	30,0 %
130	32,6 %
150	33,8 %
180	35,9 %
200	36,5 %
240	38,0 %

EJEMPLO 5

322775



Mediante adición de $PbCl_2$, SeO_2 , TeO_2 , $CdCl_2$ a cada vez 1 litro de baño de chapeado, como indicado en el ejemplo 2, se obtienen con una proporción superficie de 0,4 los siguientes rendimien-
volumen
 5. tos de reducción :

a) mg de $PbCl_2$ /l de líquido del baño	% de rendimiento de reducción.
4,0	22,8
6,0	30,0
10,0	35,2
20,0	32,6
60,0	32,4
100,0	32,2

b) mg de SeO_2 /l de líquido del baño	% de rendimiento de reducción.
0,4	21,4
0,8	23,6
1,0	24,6
2,0	26,2
4,0	25,4
6,0	22,0

c) mg de TeO_2 /l de líquido del baño	% de rendimiento de reducción.
2,0	22,8
4,0	24,8
6,0	27,0
8,0	30,0
10,0	29,6



d) mg de CaCl_2 /l de líquido del baño	% de rendimiento de reducción
2,0	22,0
100,0	27,5
200,0	29,0
250,0	29,2
350,0	28,8

EJEMPLO 6

Al agregar TiNO_3 y $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en proporción de peso 1:1 por litro de un baño de chapeado como se ha descrito en el ejemplo 2 en una proporción $\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}} = 0,4$ se obtienen los siguientes rendimientos de reducción :

mg de ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{TiNO}_3$) (1:1) por litro de líquido del baño	% de rendimiento de reducción.
2	22,8
20	30,0
50	38,4
80	42,1
100	43,0
150	43,5
200	43,0
250	43,3

EJEMPLO 7

Un aditivo de Ti_2HASO_4 a un litro de un baño de chapeado como se ha descrito en el ejem-

322775



plo 2 dió con una proporción $\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}} = 0,4$
los siguientes rendimientos de reducción :

<u>mgTl₂HAsO₄ por l de líquido del baño</u>	<u>% de rendimiento de reducción.</u>
2	23,3
20	32,6
50	37,9
60	40,7
80	41,0
100	42,2
120	41,5
150	43,4

EJEMPLO 8

- A un baño de chapeado calentado a 70°C de la composición 30 g de NiCl₂.6H₂O, 5 g de cloruro amónico, 10 g de citrato sódico, 20 g de acetato sódico y 950 cc de agua se agregan 250 mg de nitrato de talio y se suspenden 4 placas de metal con una superficie de 1 dm²/placa. El pH asciende a 5,0. Después de agregar 50 ml de una solución de 3,400 g de N,N'-dietilborazano en metanol se obtiene después de 30 minutos en todas las placas un revestimiento de alto brillo de un total de 1,9052 g de Ni. Esto corresponde a un rendimiento de reducción del 27,8 % de la teoría.
15. Al aumentar el aditivo de TlNO₃ se ob-

322775



tuvieron los siguientes resultados de reducción

$$\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}} = 0,4$$

<u>mg de TiNO_3</u>	<u>% de rendimiento de reducción</u>
-	19,25
5	19,55
10	20,00
20	20,60
50	22,10
80	23,50
100	24,00
150	25,90
200	27,30
250	27,80
300	28,20

EJEMPLO 9

Cuatro folios de acetobutirato de celulosa con una superficie de 1 dm^2 /folio y un grosor de 100μ , que se habían tratado previamente como en el ejemplo 4, se suspendieron en un baño de chapado de la composición 30 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 g de cloruro amónico, 10 g de citrato sódico, 20 g de acetato sódico y 950 cm³ de agua a 70°C.

Se agregaron 200 mg de Ti_2HASO_2 y 50 ml de una solución de 3,1920 g de N,N'-diethylborazano en metanol. El pH es de 5. Se obtiene sobre los 4 folios un revestimiento de níquel de alto brillo de un total de 1,6883 g.



Esto corresponde a un rendimiento de reducci3n del 26,2 % de la teorfa.

Al aumentar el aditivo de TL2HAsO4 se obtuvieron los siguientes resultados de reducci3n :

5.

mg de TL2HAsO4 por litro de lquido del bafo.	% de rendimiento de reducci3n.
-	19,2
20	21,5
50	22,7
80	24,3
120	25,2
150	25,8
200	26,2
350	27,6
750	31,7
900	34,5

EJEMPLO 10

Mediante adici3n de a) SnCl2.2H2O, b) 3cido arsenioso a un bafo de chapeado como se ha descrito en el ejemplo 8 se obtiene en una proporci3n de superficie/v3lumen = 0,4 los siguientes rendimientos de reducci3n

5.

a) mg de SnCl2.2H2O/litro de lquido del bafo.	% de rendimiento de reducci3n.
20	20,5
50	21,4
100	22,7
200	25,0
400	28,4
750	33,6



b) mg de ácido arseioso/l de líquido del baño.	% de rendimiento de reducción.
20	20,0
50	20,4
100	21,8
150	25,0
200	29,1
250	34,3

N O T A

- 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BAÑOS PARA EL CHAPEADO QUIMICO " ; caracterizándose por lo siguiente :
5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de baños para el chapeado químico de superficies de metal o de material sintético, caracterizado porque a las sales de los metales a precipitar y los compuestos de hidrógeno bórico, con 1 hasta 4 átomos de hidrógeno ligador directamente al boro se les agrega una cantidad de por lo menos uno de los elementos de los grupos IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb del sistema periódico.



2ª.- Procedimiento, según la reivindi-

cación 1ª, caracterizado porque el contenido en por lo menos un elemento de los grupos IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, del sistema periódico asciende a 2000 mg. litro.

5.

3ª.- Procedimiento, según las reivindica-

ciones 1ª y 2ª, caracterizado porque al baño neutro o ácido se le agregan adicionalmente sustancias amortiguadoras o tampón.

10.

4ª.- Procedimiento, según las reivindi-

caciones 1ª a 3ª, caracterizado porque a los baños neutros o alcalinos se les agrega adicionalmente formadores de complejos y en caso dado sustancias amortiguadoras o tampón.

15.

5ª.- Procedimiento, según las reivindi-

caciones 1ª a 4ª, caracterizado porque al emplearse compuestos de hidrógeno bórico insolubles en agua se emplean adicionalmente facilitadores de la solución.

20.

6ª.- " Procedimiento para la prepara-

ción de baños para el chapeado químico "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola cara.

[Handwritten signature]

MADRID, 8 FEB. 1966

PHARMBENFABRIKEN BAYER
LEIPZIG-GESELLSCHAFT.

A. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz