

384199

PATENTE DE INVENCIÓN

Case No 2377

REGIÓN TÉCNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C23</u>
SUBCLASE <u>B</u>

384199



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la formación de un revestimiento compuesto que contiene níquel, de tres capas, protector contra la corrosión, sobre una superficie metálica base susceptible de corroerse.

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

La presente invención se relaciona con un procedimiento mejorado para la formación de un revestimiento compuesto de electrodeposición sobre un metal base, y más particularmente, la invención se relaciona con ciertas mejoras en el método de formación de un revestimiento de electrodeposi-

5.

384199

384 199

2 007 370



ción compuesto que comprende tres tipos de revestimiento de electrodeposición de níquel que son adyacentes o contiguos entre sí, así como con un baño de electrodeposición útil en este proceso.

En la patente USA Nº 3.090.733, concedida

- 5. el 21 de mayo de 1963 a Henry Brown, se describe un revestimiento de electrodeposición compuesto, mejorado, sobre un metal base, el cual está hecho de tres tipos de revestimiento de electrodeposición de níquel que son adyacentes o contiguos entre sí, describiéndose igualmente el método para preparar este revestimiento compuesto mejorado. Como se describe en esta patente, el revestimiento de electrodeposición compuesto está
- 10. constituido por tres capas unidas adyacentes de níquel teniendo cada una un cierto espesor y teniendo la capa intermedia de níquel un contenido en azufre superior al de las capas de níquel que la emparedan y teniendo la capa superior de níquel un
- 15. contenido en azufre apreciablemente más elevado que la capa inferior.

Como se describe en esta patente, en los

- 20. baños de electrodeposición pueden incorporarse varios compuestos inorgánicos y orgánicos que contienen azufre, a partir de cuyos baños se producen las capas intermedia y superior de níquel para proporcionar en estas capas el contenido en azufre deseado. Entre los compuestos de azufre que pueden ser utiliza-

- 25. dos, se encuentran los diversos tiosulfatos, sulfitos, bisulfitos, hiposulfitos, hidrosulfitos, sulfoxilatos, sulfinatos, tiocianatos, sulfóxidos, ácidos sulfónicos, ácidos mercapto aromáticos, tioureas, isotioureas, tichidantoinas, sulfonamidas, sulfonimidias, haluros de sulfonilo, sulfonas, y similares.

Aunque por el proceso de esta patente, se

- 30. obtiene una protección a la corrosión muy mejorada, incluso con

384199



un espesor total de capa de níquel más pequeño que el obtenido hasta el presente, se han encontrado algunas dificultades con la operación de este proceso. Así, cuando se emplean los aditivos que contienen azufre descritos en esta patente, se ha

5. descubierto que los baños de electrodeposición son sensibles a la agitación en aire, y a las temperaturas elevadas, limitándose así la velocidad en la cual puede realizarse la operación de electrodeposición. Adicionalmente, la separación electrolítica de contaminantes metálicos, tales como cinc, cobre y

10. plomo, los cuales se forman en el baño de electrodeposición, es decir, la eliminación de estos metales, no puede efectuarse hasta que los aditivos que contienen azufre hayan sido descompuestos por oxidación. Por consiguiente, esto significa que después de la separación de estos metales, los aditivos que contienen

15. azufre deberán reponerse en el baño de electrodeposición antes de que la operación de electrodeposición pueda ser reanudada. Naturalmente, esto a la vez de consumir tiempo es también costoso.

Por lo tanto, constituye un objeto de la

20. presente invención proporcionar un proceso mejorado para la formación de un revestimiento de electrodeposición compuesto que contiene níquel, de tres capas, que puede efectuarse a velocidades de electrodeposición más rápidas y a partir del cual las impurezas metálicas pueden ser separadas electrolíticamente, sin destruir los aditivos que contienen azufre en el baño.

25.

Un objeto adicional de la presente invención consiste en proporcionar un baño de electrodeposición mejorado útil en el presente proceso para la formación de un revestimiento compuesto de electrodeposición de tres capas.

30. Estos y otros objetos podrán hacerse evi-

384199

384199



dentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción de la invención siguiente.

De acuerdo con los objetos anteriores, la presente invención incluye una mejora en el proceso de forma-

5. ción de un revestimiento compuesto que contiene níquel sobre una superficie metálica base, susceptibles a la corrosión, por electrodeposición sobre dicha superficie de una capa inferior adherente de un revestimiento de electrodeposición que contiene níquel con un espesor de 0,0038 a 0,038 mm aproximadamente
10. te y con un contenido en azufre medio inferior a 0,03 % aproximadamente, electrodeposición sobre dicha capa inferior de una capa intermedia adherente de un revestimiento compuesto de electrodeposición que contiene níquel de un espesor de $1,2 \times 10^{-4}$ a 0,00508 mm aproximadamente y un contenido en azufre medio de 0,05 - 0,3 % aproximadamente
15. y electrodeposición sobre dicha capa intermedia que contiene níquel de una capa superior adherente de un revestimiento de electrodeposición que contiene níquel que posee un espesor de 0,00508 a 0,038 mm aproximadamente y un contenido en azufre medio de 0,02 a 0,15 %
20. aproximadamente, conteniendo dicha capa superior un porcentaje más pequeño de azufre que dicha capa intermedia y un porcentaje más elevado de azufre que dicha capa inferior, cuya mejora comprende incluir por lo menos un tiosulfonato de nitrilos o amidas en el baño de electrodeposición como la fuente de azu-
25. fre en como mínimo la capa intermedia que contiene níquel. Mediante el uso de tiosulfonatos de nitrilos o amidas, mejor que otros compuestos que contiene azufre, tales como los descritos en la patente USA 3.090.733, se ha encontrado que los baños de electrodeposición pueden operarse con agitación al aire y temperaturas elevadas, haciendo posible así unas velocidades de
- 30.

384199



electrodeposición más rápidas, a la vez que las impurezas metálicas, tal como cinc, cobre y plomo, pueden separarse electrolíticamente del baño de electrodeposición sin la necesidad de destruir primeramente estos compuestos que contienen azufre

5. por oxidación.

Más específicamente, en la práctica de la presente invención, los tiosulfonatos de nitrilos o amidas se incorporan en al menos el baño de electrodeposición usado para la formación de la capa intermedia que contiene níquel, para proporcionar la fuente de azufre en la capa intermedia, y, preferiblemente, se incluyen en los baños de electrodeposición para ambas capas intermedia y superior que contienen níquel, para proporcionar la fuente de azufre en estas capas. Como se ha indicado anteriormente, el contenido en azufre de la capa intermedia que contiene níquel se encuentra desahablemente dentro de la gama de 0,05 a 0,3 % aproximadamente, mientras que en la capa superior que contiene níquel se encuentra convenientemente dentro de la gama de 0,02 a 0,15 % aproximadamente. Por consiguiente, los tiosulfonatos de nitrilos o amidas se incorporan convenientemente en los baños de electrodeposición usados para producir estas capas, en cantidades que oscilan desde 0,01 a 0,4 g/l, prefiriéndose las cantidades que oscilan entre 0,03 y 0,1 g/l en los baños de electrodeposición usados para producir la capa intermedia y prefiriéndose las cantidades que oscilan entre 0,01 y 0,04 g/l aproximadamente en el baño de electrodeposición a partir del cual se produce la capa superior. Evidentemente, la cantidad exacta de estos tiosulfonatos de nitrilos o amidas incorporados en los baños de electrodeposición dependerán del compuesto o compuestos particulares que son empleados, de forma que, en algunos casos, pueden también emplear-

643073

384199

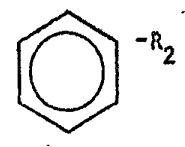


se cantidades de estos materiales que se encuentran por encima o por debajo de las gamas preferidas antes indicadas, en tanto que las cantidades particulares de estos compuestos que son utilizados sean suficientes para proporcionar la cantidad deseada de azufre en la capa particular de electrodeposición que contiene níquel.

Los tiosulfonatos de nitrilos o amidas que pueden ser utilizados en el presente proceso están representados por las siguientes fórmulas:

- 10. (A) $\text{SO}_3^- \text{R-S-R}_1 \text{-CN}$
- (B) $\text{SO}_3^- \text{R-S-R}_1 \text{-C(=O)NH}_2$
- (C) $\text{SO}_3^- \text{R-S-R}_1 \text{-(CN)}_2$

en donde R es un grupo alquilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono y R₁ es un grupo alquilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilarilo que contiene la siguiente estructura:



en la que R₂ es un grupo alquilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono.

20. En general, estos compuestos pueden prepararse por reacción de un sulfonato de mercaptoalquilo con un nitrilo o una amida:

Ejemplos de dichos productos que pueden ser empleados en el presente proceso son los siguientes:

384199 2 00



Entre todos estos, se han obtenido unos resultados particularmente buenos al emplear el producto de reacción de sulfonato de mercaptanpropano y dicianobuteno o acrilonitrilo. Por consiguiente, aunque puede hacerse referencia específica de aquí en adelante a estos materiales como los preferidos a utilizarse en el presente método, esto no ha de considerarse como una limitación sobre los tiosulfonatos de nitrilos o amidas que pueden ser empleados, sino que debe tomarse simplemente como compuestos ejemplificativos de estos materiales.

El revestimiento compuesto de níquel de tres capas producido por el método de la presente invención puede hacerse con un níquel Watts mate como la capa inferior y un níquel mate, semibrillante o brillante como la capa superior, a condición de que la capa superior tenga, como ya se ha indicado anteriormente, un contenido en azufre más elevado que la capa de fondo.

Aunque se obtiene una protección a la corrosión mejorada con este revestimiento que contiene níquel de tres capas, incluso en ausencia de una electrodeposición final de cromo, en muchos casos es preferible que la capa superior de níquel esté cubierta con una capa de electrodeposición de cromo brillante, convencional, o con una capa de electrodeposición de cromo micro-rotá o micro-porosa, deseablemente de un espesor de 0,000127 a 0,00508 mm aproximadamente. En general, se ha encontrado deseable que la capa inferior que contiene níquel tenga un espesor superior a la capa más elevada, siendo la relación preferida de 50 : 50 a 80 : 20 aproximadamente para obtener la mejor ductilidad del revestimiento. Sin embargo, cuando la ductilidad no es un factor principal, la

384199



capa inferior puede ser más delgada que la capa superior que contiene níquel, siendo normales las relaciones de 40 : 60 aproximadamente, y obtener una protección contra la corrosión excelente de la superficie metálica base.

5. Habrá de apreciarse que en adición al azufre, las capas que contienen níquel que forman el revestimiento compuesto de la presente invención, pueden contener también pequeños porcentajes de otros componentes como los que normalmente están presentes en tales revestimientos, tales como carbono, selenio, telurio, cinc, cadmio, hierro y similares. Adicionalmente, estas capas que contienen níquel pueden contener también cantidades apreciables de cobalto, por ejemplo, pueden estar presentes cantidades tan elevadas como 50 % por lo menos de cobalto en las capas de electrodeposición que contienen níquel. Con frecuencia, sin embargo, se ha encontrado la conveniencia de que la capa de electrodeposición inferior que contiene níquel sea tan pura en níquel como sea posible.

- Por lo tanto, la capa de electrodeposición inferior que contiene níquel pueden producirse a partir de un baño de electrodeposición de níquel de tipo Watts, un fluorborato, un cloruro superior, un baño de electrodeposición de níquel con sulfamato o un baño de electrodeposición de níquel semi-brillante, sustancialmente libre de azufre. Los baños de electrodeposición a partir de los cuales se deposita la capa de electrodeposición intermedia que contiene níquel puede ser del mismo tipo utilizado para la deposición de la capa de electrodeposición inferior que contiene níquel o puede ser un baño de electrodeposición de níquel alcalino o un baño de electrodeposición de níquel del tipo que contiene sodio, amonio, litio o magnesio. Los baños de partir de los cuales se produce esta ca-

384100



- pa de electrodeposición intermedia que contiene níquel, desde luego, contendrán uno o más de los tiosulfonatos de nitrilos o amidas, en las cantidades que ya han sido indicadas anteriormente, para proporcionar la cantidad de azufre que se desea en esta capa intermedia. Similarmente, los baños de electrodeposición a partir de los cuales se deposita la capa superior de níquel pueden ser iguales a los usados para la electrodeposición de la capa intermedia excepto, naturalmente, que las concentraciones del compuesto de azufre, tales como los tiosulfonatos de nitrilos o amidas, serán inferiores a las utilizadas en el baño para electrodepositar la capa intermedia. En adición, cuando se desea proporcionar una capa de electrodeposición decorativa, la capa superior que contiene níquel se produce convenientemente a partir de un baño de electrodeposición de níquel brillante que utiliza uno o más de los compuestos orgánicos sulfo-oxi indicados en la tabla 2 de la patente USA 2.512.280 y la tabla 2 de la patente USA 2.800.440, cuyos compuestos son también utilizados preferiblemente con compuestos insaturados o aminas para dar una buena nivelación y brillantez.
- Estos baños de electrodeposición pueden contener también otros componentes, tales como agentes humectantes para evitar picaduras, tampones, tales como ácido bórico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido acético, ácido fluobórico y similares. Estos baños de electrodeposición pueden operarse normalmente a temperaturas dentro de la gama desde la temperatura ambiente, es decir 20°C aproximadamente, hasta por lo menos 85°C aproximadamente y a valores pH para baños acídicos en la gama de 1 a 6 aproximadamente. Igualmente, habrá de apreciarse que los baños de electrodeposición de la presente invención serán operados en la forma descrita en la patente USA 3.090.733 para

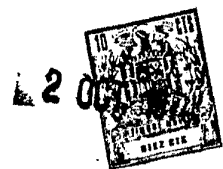


- producir el revestimiento compuesto que contiene níquel de tres capas. Sin embargo, se ha encontrado que mediante el empleo de compuestos particulares que contienen azufre, los cuales han sido descritos anteriormente, en vez de los compuestos mostrados
5. en la citada patente concedida, son posibles unas velocidades de electrodeposición más rápidas, a través del uso de agitación con aire y temperaturas elevadas, y las impurezas metálicas, tales como cinc, cobre y plomo pueden separarse electrolíticamente a partir de los baños de electrodeposición sin destruir primeramente los compuestos orgánicos de azufre. Así, se ha visto que
 10. el proceso de la presente invención puede operarse en la forma indicada en la patente USA 3.090.733, para proporcionar una capa de electrodeposición de níquel de tres capas sobre acero, aluminio, cinc, magnesio, bronce y metales base similares que son
 15. susceptibles de corroerse, pero representa una mejora sobre el proceso antes indicado consistente en el uso de ciertos compuestos específicos y particulares que contienen azufre que se ha descubierto son únicos cuando se comparan con los compuesto normalmente descritos en dicha patente.
 20. Con el fin de que los expertos en la técnica puedan comprender aún mejor la presente invención y la forma en la cual se lleva a la práctica, se proporcionan los siguientes ejemplos específicos. En estos ejemplos, a menos que se diga lo contrario, las partes y porcentajes se indican en
 25. peso y las temperaturas en grados centígrados.

EJEMPLO 1
=====

Se electrodepositaron paneles de acero con un sistema de níquel de tres capas, en la forma siguiente:

384199



- 15 m/u (0,01524 mm) de níquel semi-brillante libre de azufre que tiene un contenido en azufre de 0,003 %.
5. 1,5 m/u (0,001524 mm) de níquel de elevado contenido en azufre que posee un contenido en azufre de 0,143 % dotado con una concentración de 0,05 g/l de sulfonato de dicianobutano-mercaptopropano en una solución de níquel agitada con aire operada a 62,8°C.
10. 10 m/u (0,01016 mm) de níquel brillante que posee un contenido en azufre de 0,05 %

Este depósito fué electrodepositado con cromo con 0,25 m/u (0,000254 mm) de cromo y a continuación se expuso al ensayo acelerado de Corrodokote. Después de 16 horas se desarrolló un punto de rotura mientras que paneles similares sin la capa intermedia de elevado contenido en azufre mostraron más de 25 sitios o lugares de rotura.

EJEMPLO 2
=====

20. Se preparó un depósito similar al descrito en el ejemplo 1 excepto que la concentración del sulfonato de dicianobutano-mercaptopropano se elevó a 0,1 g/l. El contenido en azufre del depósito intermedio se incrementó a 0,22 %. El depósito de níquel-cromo de tres capas fué de nuevo sustancialmente superior a un depósito de espesor similar en el cual se omitió la delgada capa intermedia de elevado contenido en azufre.

25.

384199



EJEMPLO 3
=====

Se electrodepositaron paneles con el sistema de níquel de tres capas, en la forma siguiente:

- 5. 10 m/u (0,01016 mm) de níquel semi-brillante libre de azufre con un contenido en azufre de 0,003 %.
- 1,75 m/u (0,001778mm) de níquel de alto contenido en azufre con un contenido en azufre de 0,16 % dotado con una concentración de 0,09 g/l de sulfonato de nitrilopropano-mercaptopropano en una solución de níquel agitada con aire que tiene una temperatura en solución de 62,0°C
- 10. 10 m/u (0,01016 mm) de níquel brillante con un contenido en azufre de 0,05 %.

- 15. Este depósito se electrodepositó con cromo con 0,25 m/u (0,00025 mm) de cromo y a continuación se expuso al ensayo CASS. Después de 20 horas, no se desarrolló ningún punto de penetración al metal base mientras que paneles similares sin la capa intermedia de alto contenido en azufre tenían más de 14 puntos de rotura.

20. EJEMPLO 4
=====

- 25. Se prepararon paneles con los depósitos de níquel de tres capas y cromo de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, excepto que el depósito de alto contenido en azufre se electrodepositó a partir de (1) una solución de níquel de tipo Watts no agitada con aire a 46,1°C usando 0,2 g/l de bencenosulfonato (patente USA 3.090.733) y (2) una solución de níquel de ti-

384199



po Watts agitada con aire a 62,8°C, usando 0,045 g/l de sulfonato de dicianobutano-mercaptopropano.

5. Tras exposición durante 32 horas al ensayo acelerado de Corrodokote, los paneles electrodepositados con la capa de elevado contenido en azufre utilizando bencenosulfonato desarrollaron 100 puntos de rotura, mientras que los paneles electrodepositados con la capa de alto contenido en azufre utilizando el sulfonato de dicianobutano-mercaptopropano desarrollaron unos 25 puntos de rotura aproximadamente.

10.

EJEMPLO 5
=====

Ensayos comparativos sobre la estabilidad de los agentes de adición empleados en los ejemplos 4 (1) y 3, en soluciones de níquel calientes, mostraron lo siguiente:

15.

1) Después de mantenerse durante 16 horas en una solución de níquel a un pH de 1,5 y una temperatura de 57,2°C, se oxidó un 47 % del bencenosulfonato presente, mientras que

20.

2) Después de mantenerse 24 horas bajo condiciones similares no se presentó ninguna pérdida del sulfonato de nitrilopropano-mercaptopropano.

25.

A pesar de que se han descrito varias versiones de la invención, las composiciones y procedimientos específicos indicados en la presente no han de ser considerados como limitativos del alcance de esta invención, sino que simplemente como ilustrativos de la misma.



384100

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas

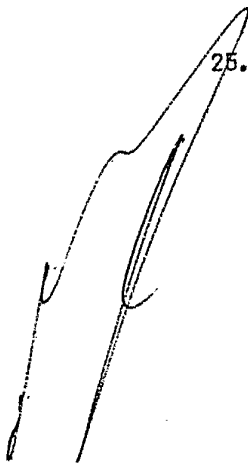
5. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica Ser. Nº 862.942 de 1 de octubre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido

10. invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE UN REVESTIMIENTO COMPUESTO QUE CONTIENE NIQUEL, DE TRES CAPAS, PROTECTOR CONTRA LA CORROSION, SOBRE UNA SUPERFICIE METALICA BASE SUSCEPTIBLE DE CORRROERSE, caracterizándose por lo siguiente:

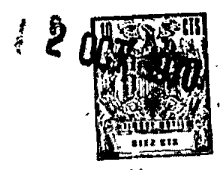
15. TIBLE DE CORRROERSE, caracterizándose por lo siguiente:

1.-Procedimiento para la formación de un revestimiento compuesto que contiene níquel, de tres capas, protector contra la corrosión, sobre una superficie metálica base susceptible de corrcerse, mediante electrodeposición sobre dicha

20. superficie de una capa inferior adherente que contiene níquel de un espesor de 0,003810 mm a 0,03810 mm y un contenido en azufre medio inferior al 0,03 % aproximadamente; electrodeposición sobre dicha capa inferior de una capa intermedia adherente que contiene níquel de un espesor de 0,000127 a 0,00508 mm aproximadamente y un contenido en azufre medio de 0,05 a 0,3 % aproximadamente; y electrodeposición sobre dicha capa intermedia de una capa superior adherente que contiene níquel de un espesor de 0,00508 a 0,0381 mm y un contenido en azufre medio de 0,02 a 0,15 % aproximadamente, conteniendo dicha capa supe-



384100

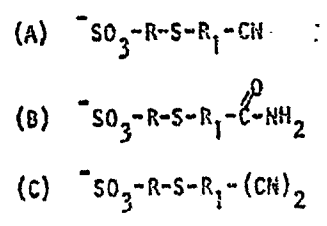


rior un porcentaje más pequeño de azufre que dicha capa intermedia y un porcentaje más elevado de azufre que dicha capa inferior, caracterizado porque comprende incorporar en el baño de electrodeposición, a partir del cual se produce por lo menos la

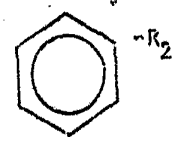
5. capa intermedia que contiene níquel, como mínimo un compuesto que contiene azufre seleccionado del grupo consistente en tiosulfonatos de nitrilos y amidas, como la fuente para el azufre contenido en dicha capa.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

10. caracterizado porque los tiosulfonatos de nitrilos y amidas tienen las fórmulas:



15. en las que R es un grupo alquilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono y R₁ es un grupo alquilo que contiene de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilarilo que contiene la siguiente estructura:



20. en la que R₂ es un grupo alquilo que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, cuyos compuestos pueden prepararse, generalmente, por reacción de un sulfonato de mercaptoalquilo con un nitrilo o una amida.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2,

25. caracterizado porque el compuesto que contiene azufre está pre-



384109



OCT. 1970

sente en el baño de electrodeposición en una cantidad que oscila desde 0,01 a 0,4 g/l aproximadamente.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto que contiene azufre está presente en el baño de electrodeposición, a partir del cual se produce la capa intermedia que contiene níquel, en una cantidad que oscila desde 0,03 a 0,1 g/l.
5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto que contiene azufre está presente en el baño de electrodeposición, a partir del cual se produce la capa superior que contiene níquel, en una cantidad que oscila desde 0,01 a 0,04 g/l.
10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto que contiene azufre es el producto de reacción de sulfonato de mercaptopropano y dicianobuteno.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto que contiene azufre es el producto de reacción de sulfonato de mercaptopropano y acrilonitrilo.
20. 8.- Procedimiento para la formación de un revestimiento compuesto que contiene níquel, de tres capas, protector contra la corrosión, sobre una superficie metálica base susceptible de corroerse, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 25.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 OCT. 1970

THE UDYLLITE CORPORATION

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado GARCIA BRAVO