

401330



19 ABR.

P.- 50.449

M&T Case. Nº 887-Spain  
U.S. Ser. Nº 130.460

**Memoria descriptiva**

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>C 25C</u>

**para solicitar** PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

**a nombre de** M & T CHEMICALS INC.

**entidad / de nacionalidad** Norteamericana

**con domicilio en** Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

**por:** "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR POR GALVANOPLASTIA UN DEPOSITO DE NIQUEL SEMIBRILLANTE"  
(Clase Internacional C23b)

JLC.

10-4-72

401330

19



Esta invención se refiere a la disposición por galvanoplastia de un níquel semibrillante caracterizado por su grano fino, uniformidad, ductilidad, ausencia de azufre, y por su gran aptitud para producir un depósito homogéneo.

Como es bien sabido por los expertos en la técnica, el níquel se puede depositar por galvanoplastia sobre diversos metales base para obtener una superficie de níquel brillante. Cuando se desea producir una superficie de níquel que posea brillo y lustre máximos y/o cuando la superficie del metal base puede poseer numerosas rayas y otras pequeñas imperfecciones, es común depositar por galvanoplastia sobre la superficie una primera capa de níquel caracterizada particularmente por su aptitud para producir un depósito homogéneo. Este depósito se puede denominar depósito de níquel semibrillante porque no posee la brillantez y el lustre extremadamente altos comúnmente alcanzados por un depósito de níquel brillante. Corrientemente, sobre esta primera capa de níquel semibrillante se puede depositar una segunda capa de níquel brillante. La capa de níquel semibrillante puede pulimentarse y bruñirse con anterioridad a la deposición de la capa de níquel brillante. El sistema dúplex de níquel resultante se puede caracterizar por un alto grado de brillantez y por una resistencia excelente a la corrosión, aun cuando el depósito de níquel brillante sea relativamente delgado.



La primera capa de níquel o capa semibrillante, se ha depositado corrientemente hasta ahora a partir de diversos baños de niquelado, que incluyen, por ejemplo, baños Watts, baños de sulfamato, baños exentos de cloruros, etc., los cuales contienen un aditivo o una combinación de aditivos.

En la técnica anterior de aditivos para niquel\_ lado semibrillante se ha sugerido el empleo de compuestos orgánicos acetilénicamente insaturados, empleándose estos compuestos bien sea solos o en combinación con otros aditivos cooperantes. A continuación se indican los defectos y des ventajas de los procedimientos de la técnica anterior que han sido propuestos:

1. Los depósitos no han sido lo bastante lustro sos y uniformes para poder ser abrillantados suficientemente por depósitos subsiguientes de níquel brillante con el espesor de estos últimos que se desea usualmente en los sis temas dúplex de níquel.
2. Los depósitos han acusado tendencia a ser excesivamente mates y granuloso s en ciertas partes del intervalo de densidades de corrien te, particularmente para las densidades de corriente mayores.
3. La ductilidad del depósito ha acusado tenden

401330

19



cia a ser insatisfactoria, particularmente después de una electrolisis prolongada y con la acumulación concomitante de productos de degradación del aditivo.

5                   4. Los depósitos han acusado tendencia a presentar tensiones de tracción internas inconvenientemente altas, lo cual, en combinación con una ductilidad menos que satisfactoria, podría dar como resultado una indeseable fisuración por tensión, particularmente después del niquelado y del cromado brillantes.

10                   Para tratar de vencer las deficiencias de ductilidad, tensiones internas y lustre, se han añadido con frecuencia en algunas operaciones comerciales pequeñas cantidades de compuestos sulfo-oxigenados tales como sacarina. Estas adiciones de compuestos sulfo-oxigenados, sin embargo, frustran el propósito de un depósito de níquel semibrillante, a saber, que sea más noble con relación a los depósitos subsiguientes de níquel brillante por tener un contenido de azufre sustancialmente menor que el del depósito de níquel brillante. Por ejemplo, un depósito de níquel semibrillante que tuviese un contenido de azufre satisfactoriamente bajo, tal como aproximadamente 0,003% en peso, puede ver aumentado este contenido de azufre a un valor 10 veces mayor, esto es hasta aproximadamente 0,03% en peso, por la introducción en el baño de

401330

194



una cantidad tan pequeña como 0,1 a 0,3 g/l de sacarina.

5 Ninguno de los compuestos acetilénicos utilizados en la técnica anterior ha resultado ser adecuado por una diversidad de razones, tales como falta de homogeneidad, recubrimiento deficiente a densidad de corriente baja, carencia de un grado adecuado de ductilidad, -  
10 tendencia a presentar áreas con bandas mates, una tensión de tracción demasiado alta, lustre o finura de grano insuficientes, etc.

El nuevo procedimiento de esta invención para la deposición por galvanoplastia de una capa de níquel semibrillante y exenta de azufre sobre un metal base -  
15 comprende hacer pasar una corriente desde un ánodo a un cátodo de metal base a través de una solución acuosa ácida de niquelado que contiene: (a) al menos un compuesto de níquel que proporciona iones níquel para la deposición de níquel por galvanoplastia, (b) como primer aditivo -  
20 cooperante semibrillante, el compuesto acetilénico alifático 3-hexino-2,5-diol y (c) como segundo aditivo cooperante semibrillante, un aldehído alifático seleccionado del grupo constituido por formaldehído, cloral, hidrato de cloral, bromal o hidrato de bromal. El empleo -  
25 de 3-hexino-2,5-diol permite alcanzar depósitos de níquel semibrillante excelentes que no presentan ninguna de las

401330

19



desventajas encontradas con los compuestos acetilénicos utilizados hasta ahora en la técnica anterior.

5 El metal base sobre el cual se pueden aplicar los depósitos semibrillantes de este baño puede incluir metales base que se caracterizan por un grado bajo de lustre o brillo o que poseen un grado de rugosidad superficial que podría impedir que se alcanzase una calidad satisfactoria de acabado y aspecto finales si se recubren directamente por galvanoplastia con una placa de níquel brillante. Típicamente, los metales base pueden incluir metales férricos tales como acero; cobre, con inclusión de sus aleaciones tales como latón, bronce, etc.; zinc, particularmente en forma de piezas moldeadas a presión que pueden llevar una placa electrodepositada de cobre; etc.

15 Los nuevos baños de esta invención pueden incluir típicamente baños de tipo Watts, baños de tipo sulfamato, baños de tipo fluoborato, baños de sulfato exentos de cloruros, baños de sulfamato exentos de cloruros, etc.

20 Un baño típico de Watts que se puede utilizar en la práctica de esta invención, puede incluir los siguientes componentes en solución acuosa, expresándose todos los valores en gramos por litro (g/l) con la excepción del pH:

25

10-4-72

401330

19

TABLA I

Componente	Mínimo	Máximo	Preferido
Sulfato de níquel	200	500	300
Cloruro de níquel	30	80	60
Acido bórico	35	55	45
pH electrométrico	3	5	4,0

Un baño típico de tipo sulfamato que se puede utilizar en la práctica de esta invención, puede incluir los siguientes componentes:

TABLA II

Componente	Mínimo	Máximo	Preferido
Sulfamato de níquel	330	400	375
Cloruro de níquel	15	60	45
Acido bórico	35	55	45
pH electrométrico	3	5	4,0

Un baño típico de tipo fluoborato puede utilizarse en la práctica de la invención y puede incluir los siguientes componentes:

401330

19

TABLA III

Componente	Mínimo	Máximo	Preferido
Fluoborato de níquel	250	400	300
Cloruro de níquel	45	60	50
Acido bórico	15	30	20
pH electrométrico	2	4	3,0

Un baño típico de tipo sulfato exento de cloruros que se puede utilizar en la práctica de esta invención, puede incluir los siguientes componentes:

TABLA IV

Componente	Mínimo	Máximo	Preferido
Sulfato de níquel	300	500	400
Acido bórico	35	55	45
pH electrométrico	3	5	4,0

Un baño típico de tipo sulfamato exento de cloruros que se puede utilizar en la práctica de esta invención, puede incluir los siguientes componentes:

401330

19

TABLA V

Componente	Mínimo	Máximo	Preferido
Sulfamato de níquel	300	400	350
5 Acido bórico	35	55	45
pH electrométrico	3	5	4,0

10 En los ejemplos arriba indicados de composiciones de baño, el sulfato de níquel está presente como  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , y el cloruro de níquel como  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; todos los restantes constituyentes de baños están dados como compuesto anhidro.

15 Resultará evidente que los baños arriba indicados pueden contener compuestos en cantidades que quedan fuera de los mínimos y máximos preferidos indicados, si bien normalmente se puede conseguir la operación más satisfactoria y económica cuando los compuestos están presentes en los baños en las cantidades indicadas. Una  
20 ventaja particular de los baños exentos de cloruros de las Tablas IV y V anteriores, es que los baños se pueden utilizar para niquelado a alta velocidad utilizando ánodos insolubles, tales como plomo, o ánodos de níquel que tengan una tendencia mínima a la polarización, tales como níquel SD, a fin de eliminar el posible desprendimiento de cloro en el ánodo.  
25

401330

19



Solamente se precisan cantidades de aditivos cooperantes suficientes para proporcionar características mejoradas de recubrimiento por galvanoplastia para la solución de niquelado que contiene al menos un compuesto de níquel que proporciona iones níquel para la deposición de níquel por galvanoplastia. A continuación se dan los límites de concentración de los aditivos de esta invención, y los límites preferidos:

Componente	Intervalo de Concentración	Intervalo Preferido
3-hexino-2,5-diol formaldehido, cloral, hidrato de cloral, bromal,	0,2-1 g/l	0,4-0,8 g/l
o hidrato de bromal	0,05-0,5 g/l	0,1-0,2 g/l

Los baños de galvanoplastia pueden contener también, constituyentes adicionales opcionales tales como agentes humectantes aniónicos para reducir las picaduras aún más de lo que podría conseguirse por los nuevos aditivos de la invención. Se pueden utilizar agentes humectantes aniónicos, formadores de espuma abundante tales como laurilsulfato de sodio, en conjunción con agitación mecánica (electrodo de cátodo móvil); y pueden utilizarse agentes humectantes aniónicos que forman poca

401330

19



5 espuma tales como dialcohol-sulfosuccinatos de sodio, con  
agitación por aire. Aunque estos agentes humectantes pue-  
den contener comúnmente azufre, inesperadamente, no se  
puede observar aumento alguno en el contenido de azufre  
de los depósitos cuando se utilizan los mismos junto con  
los aditivos de la invención.

10 Es una característica particular de esta invención,  
de acuerdo con algunos de sus aspectos, el hecho de que  
se puede conseguir la galvanoplastia de níquel semibri-  
llante a velocidad intermedia o muy alta haciendo pasar  
una corriente desde un ánodo esencialmente polarizante  
hasta un cátodo de metal base a través de una solución a-  
cuosa de niquelado, manteniendo la densidad de corriente  
en el cátodo durante dicha galvanoplastia en un nivel de  
15 al menos 10 amperios por decímetro cuadrado (ASD) y man-  
teniendo una velocidad relativa elevada entre dicha solu-  
ción de niquelado y dicho cátodo de metal base, obtenién-  
dose así una placa electrodepositada de níquel de alta  
velocidad lustrosa, homogénea, y semibrillante.

20 Los ánodos esencialmente no polarizantes que se  
pueden utilizar en el aspecto de deposición por galvano-  
plastia a velocidad intermedia o muy alta de esta inven-  
ción pueden ser ánodos insolubles, tales como plomo, que  
tienen una tendencia muy escasa a polarizarse, incluso a  
25 una densidad de corriente muy alta, o ciertos ánodos solubles

401330 19 APR 1972



tales como el tipo de níquel SD comercialmente asequi\_  
ble, que presenta menor tendencia a polarizarse que o\_  
tros ánodos solubles de níquel y que se puede utilizar  
a densidades de corriente tan altas como 40 ADC. El tipo  
SD de níquel es un níquel electrolítico que contiene una  
cantidad controlada de azufre.

Así pues, de acuerdo con este aspecto de la in\_  
vención, se puede utilizar una densidad de corriente de  
más de aproximadamente 10 ADC, y preferiblemente de 20  
a 60 ADC, aun cuando se puede aplicar una densidad de  
corriente tan alta como o incluso mayor que 120 ADC du\_  
rante la galvanoplastia de níquel utilizando baños que  
contengan los nuevos aditivos de la invención. La gal\_  
vanoplastia realizada de esta manera puede permitir la  
deposición de espesores previamente determinados de ní\_  
quel uniforme semibrillante, en un tiempo que es tan  
pequeño como el 10% o menos del tiempo requerido cuando  
se utilizan las condiciones de galvanoplastia utilizadas  
ordinariamente con ánodos de níquel solubles. Típicamente,  
la producción de una placa de níquel semibrillante de  
25 micras de espesor de acuerdo con este aspecto de la  
invención, puede requerir 3 minutos en contraste con los  
30 minutos correspondientes a las condiciones de galvano\_  
plastia usuales.

Cuando se desea una galvanoplastia a velocidad

401330



intermedia o muy alta, es preciso mantener una alta velocidad relativa entre el baño y el cátodo para conseguir un líquido catódico esencialmente homogéneo. Esto sirve para completar de nuevo la película catódica con iones níquel a medida que estos se separan de ella por galvanoplastia. Típicamente, la alta velocidad relativa entre el baño y el cátodo se mantiene en un nivel equivalente a 60-320, por ejemplos 150 cm/segundo.

La agitación se puede producir por vibración (con inclusión de ultrasonidos), rotación del cátodo con relación a la solución, por bombeo del electrolito, p. ej. el líquido catódico, a través del sistema y sobre la superficie del cátodo, o por agitación muy enérgica del electrolito con hélices u otros dispositivos apropiadamente dispuestos, etc.

El niquelado semibrillante de acuerdo con esta invención, se puede llevar a cabo también en condiciones de menor velocidad sumergiendo un cátodo de metal base en un baño de niquelado como se ha descrito anteriormente en esta memoria. El ánodo puede ser un ánodo soluble, típicamente níquel metálico, o un ánodo insoluble, típicamente plomo. Si se utiliza níquel como ánodo, preferiblemente será el tipo de níquel SD. La galvanoplastia se puede llevar a cabo en baños que contienen cloruros durante 30 a 60 minutos, por ejemplo 30 minutos a 40-60°C, por ejemplo 50°C, con agitación mecánica o por aire. La



densidad de corriente catódica puede ser típicamente de 2,5 a 5 ADC, preferiblemente 5 ADC.

5 El nuevo procedimiento de esta invención - puede permitir la obtención de una placa de níquel semi-brillante de 12,5 a 50 micras, por ejemplo de 25 micras, caracterizada por su grano fino, alta ductilidad, alto lustre, aspecto uniforme, alta homogeneidad, y elevado poder cubriente. La placa se caracteriza también por su carácter esencialmente exento de azufre.

10 Los ejemplos ilustrativos que siguen describen baños de niquelado que contienen los aditivos de esta invención, y procedimientos de galvanoplastia en los que se utilizan estos baños.

15 EJEMPLO 1

Se preparó el baño de níquel Watts purificado (tratamiento con peróxido de hidrógeno y carbono activado seguido por filtración y electrolisis a densidad de corriente baja de aproximadamente 0,3 amperios por decímetro cuadrado (ADC) durante un total de aproximadamente 20 10 amperios-hora de electrolisis total para 4 litros con el fin de eliminar o reducir sustancialmente las concentraciones de impurezas orgánicas y metálicas), que tenía la composición siguiente:

25

20-4-72

401330

19 ABR. 1972



BAÑO DE NIQUEL WATTS

Sulfato de níquel	300 g/l
Cloruro de níquel	60 g/l
Acido bórico	45 g/l
5 Di-n-hexil-sulfosuccinato sódico	0,25 g/l
pH	4,0 electro métrico

Se añadió al baño el equivalente de 0,6 g/l de 3-hé-  
xino-2,5-diol, y se llevó a cabo un ensayo en célula Hull  
10 en las condiciones siguientes:

Volumen de solución: 267 mililitros

Agitación: magnética.

Anodo: níquel electrolítico.

15 Cátodo: panel de latón pulimentado sobre el que se  
inscribió una banda horizontal única de  
1,25 cm de anchura de rayas producidas con  
esmeril de arena 4/0 a aproximadamente 2,54  
cm del borde inferior del panel.

Temperatura: 50°C.

20 Densidad de corriente: 2 amperios

Tiempo 10 minutos.

Después de la galvanoplastia, el panel se enjuagó  
con agua, se secó y se examinó. El extremo de densidad de  
corriente alta del panel mostró un depósito lechoso que  
25 se extendía desde aproximadamente 6 a 12 ADC, siendo la

401330



5 última la densidad de corriente estimada en el borde de densidad de corriente alta, y que mostró una homogeneidad francamente satisfactoria determinada por el grado de relleno o extinción de las rayas producidas por el papel de esmeril; desde el borde de densidad de corriente baja hasta aproximadamente 6 ADC, el depósito era muy lustroso pero deficiente en homogeneidad, la ductilidad de la banda lustrosa era escasa.

10 EJEMPLO 2

15 Se añadió al baño del Ejemplo 1 el equivalente de 0,1 g/l de formaldehido, y se repitió el ensayo de galvanoplastia. El depósito mostró una banda ligeramente lechosa y perfectamente uniforme que se extendía desde aproximadamente 2,5 a 12 ADC, y el depósito comprendido entre el borde de densidad de corriente baja y aproximadamente 2,5 ADC era semilustroso. En contraste con el depósito del Ejemplo 1, el depósito presentaba una ductilidad excelente.

20 Como los ensayos anteriores mostraron que el uso cooperativo de 3-hexino-2,5-diol con formaldehido daba un intervalo de densidades de corriente para depósitos semibrillantes uniformes mucho más amplio que el alcanzable con el compuesto acetilénico por sí solo, y que se mejoraba también notablemente la ductilidad, el sistema resultó

25

401330



ser de interés comercial.

EJEMPLO 3

5 Se repitió el ensayo del Ejemplo 2 utilizando 0,1 g/l  
de hidrato de cloral en lugar del formaldehído, obtenién-  
dose esencialmente los mismos resultados.

EJEMPLO 4

10 Se repitió el ensayo del Ejemplo 2, utilizando 0,1 g/l  
de hidrato de bromal en lugar del formaldehído, obtenién-  
dose esencialmente los mismos resultados.

EJEMPLO 5

15 Se repitió el ensayo del Ejemplo 1, utilizando -  
0,1 g/l de formaldehído en lugar del 3-hexino-2,5-diol.  
Aun cuando el depósito mostró un cierto afinamiento del  
grano con respecto al correspondiente a un baño exento de  
aditivos, carecía prácticamente de homogeneidad y era  
acusadamente mate y granuloso en el intervalo de aproxi-  
20 madamente 9 a 12 ADC.

EJEMPLO 6

25 Se llevó a cabo un ensayo de duración de 4 litros para  
estudiar las características de operación del sistema del  
Ejemplo 2 con mayor detalle. Utilizando la composición

401330<sup>19</sup> AER



de baño del Ejemplo 2, se llevó a cabo un ensayo de duración de 4 litros empleando las siguientes condiciones:

5 Célula de galvanoplastia: de 5 litros, de corte transversal rectangular (13 cm x 15 cm), vaso de batería fabricado en Pyrex.

Volumen de solución: 4 litros, para dar una altura de solución, en ausencia de ánodo, de aproximadamente 20,5 cm.

Temperatura: 55°C (mantenida por inmersión de la célula en un baño de agua controlado termostáticamente).

10 Agitación: por aire filtrado a través de una tela de vidrio y polietileno.

Ánodo: cesta de titanio de una sola funda conteniendo cuadrados de níquel SD.

15 Cátodo: tira de latón (2,54 cm x 20,3 cm x 0,071cm), bruñida y pulimentada por un lado y sumergida hasta una profundidad de aproximadamente 17,8 cm - con doblez horizontal a 2,54 cm del fondo y con los 2,54 cm siguientes doblados para dar un ángulo interno de aproximadamente 45° con respecto al lado pulimentado del cátodo - estando situado el lado pulimentado frente al ánodo a una distancia aproximada de 10,2 cm y marcado verticalmente en su centro con una banda de 1 cm de anchura de un solo paso de rayas hechas con papel esmeril de arena 2/0 .

20 Intensidad de corriente de la célula: 5,0 amperios.

25 Tiempo: se electrolizó la solución aproximadamente 7 horas

10-4-72

401330



al día - cátodos ocasionales se recubrieron por galvanoplastia durante 30 minutos para evaluar la homogeneidad, uniformidad, ductilidad, y lustre del depósito (globalmente y en el área rebajada de densidad de corriente baja).

5 Filtración: por cargas, aproximadamente cada 75 amperios-hora de electrolisis total.

Adiciones: el pH se ajustó periódicamente con ácido sulfúrico diluido hasta dejarlo comprendido dentro de un campo de 3,8 a 4,2 medido por método electrométrico; se hicieron adiciones periódicas del 3-hexino-2,5-diol y de formaldehído para mantener el lustre, la ductilidad, y la homogeneidad del depósito.

15 Se continuó la electrolisis durante un total de aproximadamente 420 amperios-hora, durante cuyo tiempo se consumieron las cantidades siguientes de aditivos:

3-hexino-2,5-diol	16,8 gramos
formaldehído	4,3 gramos.

20 El ensayo de duración se inició excelentemente y se obtuvieron depósitos dúctiles, razonablemente homogéneos, y de lustre totalmente uniforme, que tenían tensiones internas prácticamente nulas (lo que se apreció por la ausencia de tendencia alguna a que el cátodo dispuesto originalmente en dirección perpendicular se desviase de esta posición doblándose hacia el ánodo). Durante el transcur

401330



so del ensayo de duración, se mantuvo fácilmente la calidad del depósito, es decir que la facilidad de control fue excelente.

5 Al final de los 420 amperios-hora de operación, lo que correspondía a una operación comercial de aproximadamente 52 días, suponiendo el empleo de un amperio por cada 4 litros y por jornada de 8 horas, no se observó indicación alguna de que se hubiese alcanzado un nivel de acumulación de productos de degradación del aditivo que  
10 hiciese necesario un tratamiento de purificación. Además de ello, al final de los 420 amperios-hora de operación las partes rebajadas de densidad de corriente baja aparecían lustrosas y la homogeneidad, ductilidad y uniformidad del depósito eran muy satisfactorias. Asimismo, al final  
15 de los 420 amperios-hora de electrolisis, se aplicó por galvanoplastia un depósito de aproximadamente 25,4 micras de espesor sobre un cátodo de acero inoxidable en vez de un cátodo de latón a fin de que no fuese adherente al metal base, se desprendió el depósito del substrato, se  
20 dobló por la mitad y se plegó limpiamente. Al examinar la doblez del depósito tanto desde la cara anterior como la posterior del cátodo con 10 aumentos, no se observó indicio alguno de agrietamiento, lo que indicaba una ductilidad excelente.

25 Aún cuando esta invención se ha ilustrado con

401330



referencia a ejemplos específicos, numerosos cambios y modificaciones de la misma que están comprendidos claramente dentro del alcance de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica.

5 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 1 de Abril de 1971, bajo el Nº 130.460 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15 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 :

20 1.- Un procedimiento para producir por galvanoplastia un depósito de níquel semibrillante que comprende hacer pasar una corriente desde un ánodo a un cátodo de metal base a través de una solución acuosa ácida de níquelado que contiene al menos un compuesto de níquel que proporciona iones níquel para la deposición de níquel por  
25 galvanoplastia y que incluye como aditivos cooperantes

*mE*

