



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	A1
	(21) 432.830	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	12.12.74	

P.- 59.108

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
57872/73	13.12.73	G. Bretaña
26665/74	17.6.74	G. Bretaña
CONCEDIDA		
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(41) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE QUE ES LEVISONARIA

(64) TITULO DE LA INVENCION	14 OCT. 1976
"UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN ELECTROLITO PARA CHAPADO ELECTROLITICO CON CROMO"	

(71) SOLICITANTE (S)
ALBRIGHT & WILSON LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1 Knightsbridge Green, Londres S.W.1X 7QD, Inglaterra

(72) INVENTOR (ES)
J. Gyllenspetz y S. Renton

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

**POOR
QUALITY**

Esta invención se refiere a la deposición electrolítica de cromo a partir de soluciones acuosas de sales de cromo trivalente.

5 Los depósitos electrolíticos de cromo han sido valorados mucho por su aspecto decorativo, consistencia y resistencia a la corrosión. No obstante, de todos los metales que se usan extensamente en la industria de chapado electrolítico, el cromo es anormal puesto que no es posible aplicarlo fácilmente como chapado a partir
10 de soluciones de sales de cromo sencillas.

Hasta la fecha todos los cromados comerciales han sido llevados a cabo a partir de soluciones de cromo hexavalente, por ejemplo ácido crómico más catalizador. Debido a la toxicidad de la pulverización producida y al hecho de que el cromo hexavalente es inaceptable para las autoridades que controlan las aguas residuales o que vigilan los ríos, ha sido necesario usar supresores de niebla costosos y reducir el Cr VI a Cr III antes de la descarga, usando habitualmente dióxido de azufre. Además, debido a la pendiente positiva de la curva
15 densidad de corriente/espesor del chapado, se deposita sobre zonas de densidad de corriente alta tales como bordes, más metal de lo que es necesario para la protección y, en ciertos casos, aparece el defecto denominado "adherencia" (la adherencia es la deposición de Cr en forma no
20
25

decorativa, rugosa y sin brillo, ocasionada por grados de deposición excesivos).

5 Durante cerca de un centenar de años, por consiguiente, se han llevado a cabo numerosos intentos para desarrollar un procedimiento aceptable desde el punto de vista económico para efectuar chapados a partir de soluciones de cromo trivalente y/o divalente. A pesar de las frecuentes reivindicaciones al contrario, en especial en la bibliografía de patentes, todos estos
10 intentos han mostrado ser inaceptables en la práctica comercial. Los sistemas para efectuar chapados a partir de cromo trivalente que han sido propuestos hasta tal punto, han tenido desventajas graves, tales como un poder de recubrimiento o poder de deposición inadecuado, inestabilidad o un efluente que es demasiado difícil o
15 costoso de purificar, hasta el nivel requerido por las autoridades que controlan las aguas residuales o la contaminación del agua.

20 Una solución de chapado comercialmente aceptable debe proporcionar un depósito más o menos uniforme sobre la totalidad de la pieza que se está chapando.

En la práctica la densidad de corriente varía a través de la superficie de la pieza sometida al chapado (por ejemplo entre 0,53 y 107 amps dm^{-2}). La capacidad de una solución de chapado para producir depósi-
25

tos brillantes a lo largo de un intervalo de densidades de corriente, se denomina su poder de recubrimiento y la capacidad para depositar metales de espesor uniforme a densidades de corriente diferentes se denomina poder de deposición.

Las soluciones de chapado convencionales basadas en cromo hexavalente tienen un poder de recubrimiento de 0,53 a 85 amps dm^{-2} y un poder de deposición bastante malo, como se pone de manifiesto por la presencia de "adherencias" a densidades de corriente altas.

La mayor parte de las soluciones de chapado de cromo trivalente que han sido propuestas hasta la fecha, han fallado en proporcionar un poder de recubrimiento o un poder de deposición suficientes. Por ejemplo, las soluciones inorgánicas sencillas, tales como cloruro o sulfato, muestran la característica de aumentar el grado de deposición al aumentar la densidad de corriente, conduciendo a "adherencias" en zonas de densidad de corriente elevada y a incapacidad para chapar zonas poco accesibles a menos que la densidad de corriente promedio aumente hasta un nivel al que se presentan sobre las prominencias "adherencias", inaceptable. Para superar estas desventajas ha sido propuesto formar complejos (véase por ejemplo la Patente de EE.UU. 3.706.636).

No obstante, una de las dificultades que sur-

gen cuando se usa un complejo de cromo, tanto si es de naturaleza orgánica como inorgánica, es conseguir un complejo que sea estable y al mismo tiempo, se una lo bastante débilmente para permitir el chapado, y hacer que el cromo sea capaz de ser precipitado de las aguas de lavado con la suficiente facilidad para permitir la purificación económica del efluente. Las soluciones propuestas en la técnica anterior han fallado siempre en el cumplimiento de una o más de las condiciones anteriores. Asimismo se han encontrado en ciertos casos otras dificultades prácticas tales como baja conductividad y generación de productos anódicos nocivos.

Se ha descubierto actualmente una nueva solución para cromado electrolítico que supera por lo menos algunas de las dificultades anteriores, y que comprende (a) cromo trivalente, (b) formiato o acetato y (c) bromuro, en la que la proporción de bromuro puede estar comprendida, por ejemplo, entre 1:1 y 1:10 moles por litro, basada en el cromo. Las soluciones contienen preferiblemente amonio y, preferiblemente también, borato.

La presente invención proporciona, según un aspecto, una solución acuosa que contiene: cromo trivalente 0,1 a 1,2 molar; bromuro por lo menos 0,01 molar; formiato o acetato en una proporción molar de 3 : 1 a 0,5 : 1 basado en el cromo; amonio por lo menos 0,1 molar

y borato por lo menos 0,1 molar.

Las soluciones de la presente invención pueden contener facultativamente cantidades solubles de otros iones metálicos que se depositan conjuntamente con el cromo formando aleaciones, tales como hierro, níquel, cobalto, manganeso o wolframio. Preferiblemente las soluciones contienen una concentración hasta de 6 moles por litro de sales de conductividad. De preferencia el pH de la solución es de 1 a 4.

La solución puede contener bromuro, formiato (o acetato) y cualquier ion borato que pueden encontrarse presentés como la única especie de aniones, pero tales soluciones son indeseablemente costosas. De preferencia, por consiguiente, la solución contiene sólo suficiente bromuro para evitar la formación sustancial de cromo hexavalente, suficiente formiato para que sea eficaz para complejar el cromo y suficiente borato para que sea efectivo como amortiguador, comprendiendo el resto de los aniones requeridos para equilibrar el contenido de cationes de la solución, especies más baratas tales como cloruro y/o sulfato.

Por ejemplo, la solución contiene opcional y preferiblemente, iones haluro, además del bromuro, tales como fluoruro o, de preferencia, cloruro. La cantidad total de haluro, incluyendo el bromuro y el yoduro que pueda

5 estar presente, así como también el fluoruro, y/o el
cloruro, puede ser suficiente facultativamente, junto
el formiato y el borato, para proporcionar esencialmente
el contenido total de aniones de la solución. El último
se determina mediante el número de equivalentes de ca-
tión (incluyendo los iones hidrógeno) y es típicamente
de 3 a 4 molar. Alternativamente, y de preferencia, pue-
de encontrarse presente adicionalmente algo de iones sul-
fato. Preferiblemente el sulfato se encuentra presente
10 en una pequeña proporción basada en el haluro y, lo más
preferible, una pequeña proporción basada en el cloruro
y/o el fluoruro. Alternativamente, el sulfato puede com-
prender una proporción principal del ion inorgánico y,
menos preferiblemente, puede estar presente en lugar del
15 cloruro o el fluoruro. De preferencia, la solución con-
tiene también los cationes de las sales de conductividad,
y de cualquier sal usada para introducir las especies
aniónicas, cuyos cationes pueden ser, por ejemplo, meta-
les alcalinos, preferiblemente sodio o potasio, o meta-
20 les alcalino térreos, tales como calcio o magnesio.

Las soluciones de la presente invención pue-
den contener adicionalmente pequeñas cantidades, compa-
tibles, de aditivos, tales como agentes humectantes (por
ejemplo alcohol benceno sulfonatos de metal alcalino) o
25 agentes antiespumantes que se usan habitualmente en la

tecnología de los chapados electrolíticos.

Las nuevas soluciones de la presente invención comprenden, por consiguiente, al menos algunas de las especies siguientes:

5 A. Cromo trivalente

Este es un ingrediente esencial de las soluciones de la invención. Proporciones de cromo trivalente inferiores a 0,1 molar o superiores a 1,2 molar dan como resultado una pérdida significativa de poder de recubrimiento, y la concentración debe ser mantenida, por consiguiente, dentro de estos límites, y, de preferencia, entre 0,2 y 0,6 molar. Preferiblemente la solución está desprovista sustancialmente de cromo hexavalente, y, de preferencia, el cromo en la solución se encuentra presente sustancialmente en la totalidad, como cromo trivalente antes del chapado.

10

15

B. Bromuro

Este es un ingrediente esencial. La concentración de bromuro debe ser mantenida por encima de 0,01 molar para evitar la formación de cromo hexavalente, y disminuir la velocidad de chapado. La concentración máxima no es crítica, pero es típicamente inferior a 4 molar y, de preferencia, inferior a 1 molar. El intervalo preferido es entre 0,05 y 0,3 molar. El yoduro actúa de modo semejante al bromuro, pero adolece de la desventaja de que

20

25

el yodo libre, que podría formarse durante el chapado, sólo es soluble en agua en la proporción del 0,03% p/p, en comparación con el 4% para el bromo. Por consiguiente los intentos de usar yoduro en lugar de bromuro conducen a una precipitación de yodo inaceptable. El yoduro es, además, demasiado caro para usar económicamente en lugar de bromuro. No obstante es posible, en principio, reemplazar una parte pequeña del bromuro con yoduro, y las referencias que se hacen en esta Memoria a bromuro no excluyen bromuro que contenga indicios de yoduro.

C. Formiato y/o acetato

Este es un ingrediente esencial, siendo preferido el formiato. Típicamente la proporción de formiato o acetato con respecto al cromo no debe exceder de 3: 1 sobre base molar, para evitar la precipitación grave, no aceptada, de la sal de cromo correspondiente. Si la proporción es inferior a 0,5 : 1 el poder de recubrimiento se reduce indeseablemente. De preferencia la proporción de formiato y acetato con respecto a cromato, está comprendida entre 2: 1 y 1 : 1.

D. Amonio

La presencia de amonio es importante para la realización preferida de la presente invención, por lo menos. En general, si la concentración de amonio es inferior a 0,1 molar existe el riesgo de formar cromo hexa-

valente. El límite superior no es crítico y el amonio puede encontrarse presente en cantidades hasta saturación, es decir, aproximadamente 4 molar. De preferencia, el amonio se encuentra presente en una concentración de 1 a 3 molar. El amonio se encuentra presente, preferiblemente, al estado propio del NH_4^+ , pero también es posible, aun cuando menos preferido, comprendido dentro de la extensión de esta invención, usar amonio sustituido, tal como hidroxilamonio, hidrazonio o alcoholamonio. De preferencia se encuentran ausentes arilamonios o iones heterocíclicos tales como piridinio, ya que tienden a inhibir la deposición del cromo.

E. Borato

Aún cuando es posible efectuar cromado partiendo de soluciones de la presente invención que no contienen borato, no se ha sido capaz de obtener lo que se consideran resultados totalmente satisfactorios, comercialmente, en ausencia de borato. Concentraciones inferiores a 0,1 molar dan como resultado un poder de recubrimiento indeseablemente bajo. El límite superior no es crítico pero en general se prefiere emplear una concentración molar de borato de 0,5 a 1 molar. La función del borato es oscura. Su efecto beneficioso puede ser debido en parte a su acción amortiguadora. No obstante, otras sales amortiguadoras, tales como los fosfatos y citratos, se muestran

como relativamente ineficaces.

F. Salas de conductividad

Estas son facultativas pero preferidas. La concentración no es crítica y puede variar entre cero y 6 molar, aproximadamente, según la solubilidad. Sales de conductividad es una expresión usada en la técnica de los chapados para designar ciertas sales fácilmente ionizables que pueden añadirse a los baños de chapado para aumentar su conductividad eléctrica y reducir de este modo la cantidad de energía disipada en el baño. Típicamente son sales de metales alcalinos o alcalino térreos de ácidos fuertes, que son solubles en la solución. Deben tener una constante de disociación por lo menos igual a 10^{-2} . Son ejemplos típicos los cloruros y los sulfatos de sodio y potasio .

G. Iones hidrógeno

Los mejores resultados se obtienen cuando el baño es algo ácido. A valores bajos del pH (por debajo de 2) hay alguna pérdida de poder de recubrimiento que se hace inaceptable a un pH inferior a 1. Si el pH es superior a 4 la velocidad de chapado tiende a ser indeseablemente lenta. El pH óptimo se encuentra comprendido entre 2 y 3,5.

H. Cloruro y/o fluoruro

Esto es opcional, pero en el caso de cloruro,

preferido. No obstante, la cantidad no es crítica. Puede variar entre cero y el máximo permitido por consideraciones de solubilidad. El cloruro se introduce en el baño generalmente en forma del anión de la sal de conductividad (por ejemplo cloruro de sodio), como cloruro de amonio, que es un medio conveniente de introducir el requisito de iones amonio del baño, como cloruro crómico que puede usarse facultativamente para suministrar por lo menos parte del cromo requerido, y/o como ácido clorhídrico, lo que es un medio conveniente de ajustar el pH del baño. De preferencia, el contenido de cloruro es 0,5 molar por lo menos, y lo más preferiblemente, por lo menos 1 molar, por ejemplo de 1,5 a 5 molar. Un intervalo particularmente conveniente es de 2 a 3,5 molar.

15 I. Sulfato

Es un ingrediente facultativo pero preferido. La cantidad de sulfato no es crítica y puede variar, a semejanza con la del cloruro, entre cero y la cantidad máxima que es compatible con la solución. En un tipo de baño, particularmente preferido, la cantidad de sulfato es menor que el haluro total, y de preferencia menor que el cloruro total. En un tipo diferente de baño, no obstante, la proporción de sulfato es superior a la proporción de haluro, y puede ser el anión predominante en el baño. A semejanza del cloruro, el sulfato puede ser in-

5. troducido en el baño como el anión de la sal de conductividad, o de las sales de amonio o cromo o como ácido sulfúrico. Las concentraciones típicas de sulfato pueden estar comprendidas entre 0 y 3 molar, de preferencia de 0,5 a 4, por ejemplo 0,6 a 3, y, lo más preferiblemente, de 0,6 a 1,2 molar. Preferiblemente, las concentraciones combinadas de cloruro y sulfato son, por lo menos, 1 molar, por ejemplo, al menos 2 molar y, lo más preferiblemente, de 2,5 a 3,5 molar.

10 J. Metales depositables conjuntamente

15 Estos son ingredientes facultativos del baño, que pueden encontrarse presentes cuando se desea efectuar chapados con aleaciones de cromo. Los ejemplos incluyen hierro, cobalto, níquel, manganeso y wolframio. Pueden encontrarse presentes en el baño en cualquier cantidad comprendida entre cero y la saturación, según la composición deseada de la aleación que haya de ser aplicada por chapado. Estos se introducen normalmente como sus cloruros o sulfatos solubles.

20 K. Metales no depositables conjuntamente

25 Estos se encuentran presentes facultativamente. Pueden incluir metales alcalinos tales como sodio, potasio o litio, metales alcalino térreos tales como calcio o magnesio u otros iones metálicos que no se depositan de la solución con el cromo. La cantidad de tales me-

tales no es crítica con tal que no se precipiten en presencia de los otros componentes. Se encuentran presentes, en general, incidentalmente, como las especies catiónicas de la sal de conductividad, o del borato, formiato y/o bromuro que pueden usarse para proporcionar aquellas especies aniónicas en la solución.

L. Agentes tensioactivos

Estos se encuentran facultativa pero preferiblemente presentes en cantidades efectivas y compatibles.

Se usan agentes humectantes y antiespumantes en la tecnología de los chapados y muchos ejemplos son bien conocidos de los expertos en la técnica. Cualquiera de los agentes humectantes comunmente usados en el cromado hexavalente, puede ser usado en la presente invención. Sin embargo, dado que las soluciones de la presente invención son mucho menos fuertemente oxidantes que las soluciones de cromo hexavalente, también es posible, y preferido, usar los agentes humectantes más baratos comunmente empleados en los tipos menos agresivos de soluciones de chapado. La restricción principal sobre la eficacia de los agentes humectantes proviene de la presencia de bromo libre en la solución. Los tensioactivos que no son propensos a bromación no se recomiendan, por consiguiente, por ejemplo la mayor parte de los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos usados conforme a la presente invención son típica-

mente catiónicos o preferiblemente aniónicos, por ejemplo sulfosuccinatos, alcohol-bencenosulfonatos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono alifático, tales como dodecil-bencenosulfonato de sodio, alcohol-sulfonatos que tienen
5 de 8 a 20 átomos de carbono tales como laurilsulfato sódico y alcohol-éter-sulfatos, tales como lauril-polietoxi-sulfatos de sodio. Si la solución tiene tendencia indeseable a formar espuma, es posible también, opcionalmente, incluir antiespumantes compatibles, por ejemplo alcoholes
10 grasos tales como alcohol octílico. La elección de tensio-activos para usar en la presente solución es cuestión de rutina, comprendida fácilmente dentro de la competencia habitual de los expertos en la técnica. La cantidad de agente humectante usado está de acuerdo con la práctica
15 normal, por ejemplo, de 0,1 a 10 partes por mil.

Se prefiere que las soluciones de la presente invención estén constituidas esencialmente por las especies anteriores. No obstante no se excluye la presencia de pequeñas cantidades de otras especies que sean compatibles con las soluciones y que no afecten de modo adverso a las propiedades de chapado en un grado apreciable.
20 En general se prefiere que el ion nitrato se encuentre sustancialmente ausente, ya que tiende a inhibir la deposición de cromo, pero pueden encontrarse presentes, facultativamente, otras especies, orgánicas o inorgánicas, que
25

no inhiban la aplicación por chapado del cromo o reduzcan apreciablemente el poder de recubrimiento o creen problemas inaceptables de toxicidad. Si una especie particular puede ser tolerada en la solución, Puede determinarse rutinariamente mediante un simple ensayo.

El baño puede prepararse convenientemente disolviendo en agua sales hidrosolubles de las especies requeridas, en cantidad suficiente para proporcionar la concentración deseada. Las sales típicas que pueden ser usadas incluyen cloruro crómico, sulfato crómico, bromuro potásico, bromuro de sodio, bromuro de amonio, formiato de potasio, borato de sodio, cloruro de amonio, sulfato de amonio y cloruro de sodio.

Las especies catiónicas pueden ser añadidas, si se desea, total o parcialmente, como bases tales como, por ejemplo, amoniaco acuoso. Una forma particularmente conveniente de cromo, es sulfato básico de cromo, que se encuentra disponible comercialmente en los líquidos de curtición al cromo. Por ejemplo, un sulfato básico de cromo de 33%, obtenido mediante reducción de dicromato de sodio con dióxido de azufre, es un artículo común del comercio, y una ventaja particular de la invención es que es posible usar tales fuentes de cromo relativamente baratas y fácilmente disponibles. No obstante no se excluye el usar sales tales como formiato o acetato de cromo.

Las especies aniónicas pueden ser añadidas, al menos en parte, como ácidos, por ejemplo ácidos clorhídrico, sulfúrico, bórico, fórmico o acético. Preferiblemente, cuando las especies esenciales han sido disueltas, el pH puede ajustarse mediante la adición, por ejemplo, de ácido clorhídrico o sulfúrico, o por ejemplo, de hidróxidos de amonio, sodio o potasio. Preferiblemente, se ajusta el pH inicialmente en la parte superior del intervalo preferido, por ejemplo 2,5 a 4. Durante el uso el pH tiende a caer y debe ser mantenido, mediante ajustes ocasionales, en el intervalo de 2,5 a 3,5.

El baño puede ser preparado a temperatura ambiente, en cuyo caso el chapado debe ser comenzado, de preferencia, dentro de 30 minutos aproximadamente, de la adición del último ingrediente (habitualmente la sal de cromo) al baño. Alternativamente el baño puede ser preparado a temperatura elevada (por ejemplo 70°C) y se deja enfriar. El enfriamiento típico puede durar de 10 a 24 horas. El enfriamiento va seguido, preferiblemente, de chapado a 10 amperios hora/litro, aproximadamente.

La solución se usa preferiblemente a temperaturas comprendidas entre 15 y 30°C, por ejemplo, entre 20 y 25°C. Pueden ser empleadas densidades de corriente comprendidas entre 0,53 y 107 amperios . dm⁻² (por ejemplo 10 amps.dm⁻² aproximadamente).

El sistema es útil para efectuar chapados sobre plásticos y substratos no férricos (por ejemplo aluminio o zinc), así como también substratos más convencionales férricos o de níquel. El efectuar chapados sobre plásticos (habitualmente ABS) es común con soluciones de cromo hexavalente. Los procedimientos usados son bien conocidos y se describen, por ejemplo, en "Electroplating of Plastics" por William Goldie, y en un artículo presentado a la Society of Automotive Engineers, en Enero de 1965, titulado "Electroplating of plastics" por Sauvestre. Preferiblemente se emplean los mismos procedimientos que han sido usados hasta la fecha para depositar cromo hexavalente sobre plástico, pero sustituyendo las soluciones de cromo hexavalente usadas hasta la fecha por la solución de la presente invención.

Se prefiere, cuando se efectúan chapados electrolíticos a partir de soluciones de la presente invención, usar ánodos inertes tales como, por ejemplo, ánodos de carbón. Pueden usarse otros ánodos inertes tales como titanio platinizado o platino, pero son más costosos. Los ánodos de cromo soluble son inadecuados debido a la acumulación de cromo hexavalente. No obstante para efectuar chapados con aleaciones, es posible usar, por ejemplo, ánodos de metal ferroso o de cromo/hierro.

La invención será ilustrada mediante los

ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Se preparó una solución disolviendo en agua los ingredientes siguientes y diluyendo después la solución resultante a 1 litro.

		<u>Cantidades molares</u>
10	Cloruro crómico 140 ml de una solución que contenía 150 g/l de Cr	0,4, Cr
	Formiato de potasio 80 g	1,0, HCOO ⁻
	Bromuro de amonio 10 g	0,1, Br
15	Cloruro de potasio 76 g	1,0, KCl
	Acido bórico 40 g	0,66, H ₃ BO ₃
	Cloruro de amonio 54 g	1,0, NH ₄ Cl
20	Agente Humectante registrado 1 ml	

El agente humectante era una mezcla de un sulfosuccinato de sodio y una pequeña proporción de alcohol octílico, para reducir la formación de espuma.

El pH de equilibrio de la solución después de dejar en reposo durante 24 horas fue 2,8.

Después de dejar en reposo durante la noche, se colocó la solución en una Célula Hull convencional, provista de enfriamiento circulatorio, y se procedió al chapado usando un ánodo de carbón. Se obtuvieron los resultados siguientes sometiendo a chapado durante tres minutos a una corriente total de 5 amperios y una temperatura de 25°C.

	Densidad de corriente, Amps./dm ² (ADC)	43	21	11	5,4	2,7
10	espesor del depósito en micrometros	0,45	0,37	0,42	0,32	0,12

La zona de chapado brillante se extendió hasta el extremo de densidad de corriente elevada del panel y se estimó que tenía un valor superior de al menos 107 ADC, y la densidad de corriente de deposición mínima al corte se midió como inferior a 0,53 ADC.

Después del paso de 20 AH/litro, no se apreció deterioro del recubrimiento y sólo se registró una pequeña variación del pH.

Elevando el pH del electrólito usado hasta 8, mediante la adición de álcali, se obtuvo como resultado el que el contenido de cromo del electrólito precipitó inmediatamente.

25

Ejemplo II

Se preparó una solución como en el Ejemplo I, disolviendo los ingredientes siguientes en agua, a la temperatura del laboratorio (20 - 25°C) y diluyendo a 1 litro.

5 El líquido de curtición al cromo usado en este experimento fue un líquido básico de 33%. Este es un artículo del comercio usado para la curtición del cuero y se prepara por reducción de dicromato de sodio con dióxido de azufre. El producto de reacción tiene una "basicidad" de 10 33%, siendo la "basicidad" una medida del reemplazamiento de sulfato de hidroxilo, dando productos de composición variable. El líquido contenía 130 g/l de Cr.

		<u>Molaridad aproximada</u>	
15	Líquido de curtición al cromo	150 ml	0,4, Cr
	Agente humectante	1 ml	
	Cloruro de amonio	90 g	1,7, NH ₄ Cl
	Cloruro de potasio	75 g	1,0, HCl
20	Bromuro de amonio	10 g	0,1, NH ₄ Br
	Acido bórico	50 g	0,8, H ₃ BO ₃
	Formiato de amonio	55 g	0,87, HCOO ⁻
	Acido sulfúrico, peso específico 1,84	2 ml	

25 El pH a la formación era de 3,4 y se comenzó

el chapado con un ánodo de carbono dentro de 30 minutos, a una densidad de corriente de volumen de 0,5 amp/litro. Después de chapar durante una hora (es decir, después de pasar 0,5 amperios hora por litro), se tomó una muestra para evaluación en una Célula Hull provista de enfriamiento circulatorio, manteniendo una temperatura comprendida entre 20 y 25°C.

Se hizo pasar una corriente de 10 amperios durante 3 minutos usando un ánodo de carbono y se registró la distribución siguiente sobre el panel, mediante medidas voltamétricas normales del espesor.

Densidad de corriente (amps./dm ² , ADC)	43	21	11	5,4	2,7
Espesor del depósito en micrometros	0,30	0,20	0,15	0,20	0,10

Se estimó el intervalo de chapado en 107-
- 0,86 ADC al pH de trabajo de 3,0.

Ejemplo III

Se preparó una solución disolviendo los ingredientes siguientes en agua y calentando a 60°C, dejando enfriar durante la noche y completando a 1 litro.

	<u>g</u>	<u>Molaridad aproximada</u>	
	Fluoruro de cromo	42	0,4 M
	Cloruro de potasio	50	0,7 M
5	Cloruro de amonio	100	2 M
	Bromuro de amonio	10	0,1 M
	Acido bórico	50	0,8 M
10	Formiato de sodio	60	0,88 M

El intervalo de chapado se estimó en 107-
- 3,2 ADC a un pH de 3,15.

Ejemplo IV

15 Se preparó una solución que contenía hierro
partiendo de una solución como la descrita en el Ejemplo
1, añadiendo 14 g de cloruro ferroso ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Se
llevaron a cabo ensayos de chapado similares en una Cél-
lula Hull obteniéndose un depósito con un intervalo de
20 chapado de 1,1 - 86 ADC a un pH de 3,5. El depósito esta-
ba constituido por una aleación de cromo y hierro que
contenía 40 - 60% de Fe + 60-40% de Cr y no se oxidó en
el aire.

25

Ejemplo V

Una placa de fijación de fundición de zinc se recubrió convencionalmente con cobre y níquel doble según BS 1224 Service Condition 3, y se acabó recubriendo con 0,62 micrometros de cromo partiendo del electrolito del Ejemplo 1, a unos 11 ADC. No se tomaron precauciones especiales con las sacudidas y no se usaron "quemadores" ni otros dispositivos de separación de corriente. No se encontró dificultad en chapar la superficie total sin "adherencias" ni pérdida de recubrimiento.

El depósito, cuando se examinó después de sobrechapar con cobre, según BS 1224, Apéndice E2, mostró microgrietas sobre la totalidad de la superficie, a una densidad de unas 800 grietas por cm, formando una red cerrada. La resistencia a la corrosión de una muestra similar expuesta en un ensayo de "CASS" (BS 1224, Apéndice H), era buena y equivalente en su totalidad a la de una cromada, partiendo de una solución a base de ácido crómico, con microgrietas, registrada.

25

25-5-76

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1^a.- Un método para la preparación de un electrolito para chapado electrolítico con cromo, que comprende disolver en agua de 0,1 a 1,2 moles de sal de cromo trivalente; bromuro hasta una concentración al menos 0,01 molar; un formiato o acetato en una proporción de desde 3 a 0,5 moles por cada mol de sal de cromo; amonio en una concentración al menos 0,1 molar y borato en una concentración al menos 0,1 molar, y hacer pasar una corriente eléctrica a través de la solución.

2^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1^a, en el que la sal de cromo se añade una proporción de 0,2 a 0,6 molar.

3^a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentra

ción del bromuro es menor de 1 molar.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que el bromuro se añade en una proporción de 0,05 a 0,3 molar.

5 5ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el formiato o el acetato se añade en una proporción de 2 a 1 moles por cada mol de sal de cromo.

10 6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el amonio se añade en una proporción de 1 a 3 molar.

7ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el borato se añade en una proporción de 0,5 a 1 molar.

15 8ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que adicionalmente comprende añadir sales de conductividad hasta una concentración 6 molar.

20 9ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el pH de la solución se ajusta a un valor comprendido entre 1 y 4.

25 10ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el pH de la solución se ajusta a un valor entre 2 y 3,5.

11ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que adicionalmente se añade a la solución un cloruro y/o un fluoruro.

5

12ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el que adicionalmente se añade un cloruro hasta una concentración al menos 0,5 molar.

10

13ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12ª, en el que la proporción de cloruro es 1,5 a 5 molar.

14ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade adicionalmente un sulfato hasta una concentración 5 molar.

15

15ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 14ª, en el que la proporción de sulfato es de 0,5 a 4 molar.

20

16ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11ª a 15ª, en el que se añade a la vez un cloruro y una proporción menor de un sulfato basada en la proporción de cloruro.

25

17ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11ª a 15ª, en el que se añade a la vez un sulfato y una proporción menor de cloruro basada en la proporción de sulfato.

18ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16ª y 17ª, en el que la concentración total de cloruro y sulfato es de 2,5 a 3,5 molar.

5 19ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de la reivindicación precedentes, en el que adicionalmente se añade un agente humectante.

10 20ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade adicionalmente al menos un catión metálico soluble que no se deposita desde la solución al efectuarse el chapado.

21ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 20ª, en el que dicho catión es sodio o potasio.

15 22ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se añade adicionalmente al menos un catión metálico que es susceptible de depositarse conjuntamente con el cromo al efectuarse el chapado para formar una aleación.

20 23ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 22ª, en el que dicho catión es hierro.

25 24ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende disolver en agua una sal de cromo trivalente hasta una concentración de 0,2 a 0,6 molar, un bromuro hasta una concentración de 0,05 a 0,3 molar, de 2 a 1 moles de for-

miato por cada mol de cromo trivalente, de 1 a 3 moles de amonio, de 0,5 a 1 mol de borato, de 2,5 a 3,5 moles de un cloruro y/o sulfato, un agente humectante, sodio y/o potasio y opcionalmente hierro, ajustar el pH hasta un valor comprendido entre 1 y 4, y hacer pasar una corriente eléctrica a través del electrolito.

5

25ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho paso de corriente eléctrica se continúa, intermitente o continuamente entre ánodos de carbono sumergidos en la solución y las piezas de metal catódico sumergidas en la solución con lo cual el cromo se deposita sobre dichas piezas.

10

26ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 25ª, en el que la densidad de corriente sobre la pieza está comprendida entre 0,53 y 107 amperios por decímetro cuadrado.

15

27ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25ª y 26ª, en el que la temperatura del baño se mantiene entre 15 y 20°C.

20

28ª.- Un método para la preparación de un electrolito para chapado electrolítico con cromo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

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

Madrid, 19 JUN 1976
P.A.

Alberto de ~~Alcalá~~
Por Poder.
