



434.412
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 462.683			32 FECHA 22-4-74			33 PAIS Estados Unidos		
47 FECHA DE PUBLICIDAD			51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
54 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ACABADO METALICO BRI- LLANTE								
71 SOLICITANTE (S) OXY METAL INDUSTRIES CORPORATION								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 21441 Hoover Road, WARREN, Michigan 48089, Estados Unidos								
72 INVENTOR (ES) Roy Wilbur Herr; Richard Marshall Stevenson ambos de nacionalidad estadounidense; Hans-Gerhard Creutz de nacionalidad alemana, los cuales han cedido sus derechos a la entidad solicitante.								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOLIBUFI								

1 tribuir a una unión relativamente mala entre el substrato me-
tálico y el electrodepósito.

5 La literatura también está repleta de referencias a
la utilización especialmente en un baño de deposición de cinc
de alcohol polivinílico, anisaldehído y un agente quelatante;
sin embargo, la experiencia ha indicado que, bajo las condi-
ciones normales del baño, el alcohol polivinílico tiende a
acumularse y aumentar hasta una concentración relativamente
alta en el baño y, entre otras dificultades contribuyentes,
10 se ha encontrado que el anisaldehído y los agentes quelatan-
tes normales pueden encontrarse en relativa escasez.

La técnica anterior que ha tratado de solucionar
los problemas indicados se encuentra en las patentes esta-
dounidenses números 2.451.426, 3.317.412, 3.594.291 y
15 3.694.330, así como en la patente alemana nº 1.521.029.

Sin embargo, los solicitantes han encontrado que es-
tas enseñanzas de la técnica anterior no son totalmente efi-
caces en la producción del grado requerido de brillo y, espe-
cialmente en las zonas de baja densidad de corriente, tampoco
20 puede esperarse siempre el grado deseado de ductilidad.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Se ha encontrado que procediendo de acuerdo con los
presentes conceptos inventivos, pueden producirse electrodepó-
sitos brillantes de cinc, hierro-níquel y otros sin recurrir
25 a compuestos relativamente caros o molestos tales como alcho-
polivinílico, anisaldehído y agentes quelatantes, empleando
en lugar de ellos el producto de reacción de una poliamina y
un agente sulfonante. Igualmente importante es el hecho de
que se superan las deficiencias de la utilización exclusiva
30 de poliaminas cuando se introducen grupos sulfamato en la ca-

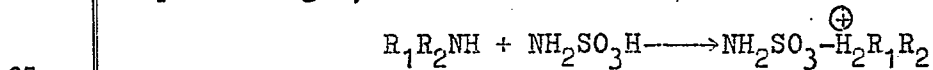
1 dena de poliamina, produciendo así aparentemente cierta debi-
lidad en el carácter catiónico relativamente fuerte de la
poliamina.

5 Los sulfamatos de aminas se definen ampliamente como
derivados N-sulfonílicos de las aminas, de fórmula general
 $R_1R_2N-SO_3X$, donde R_1 es alquilo o arilo; R_2 es alquilo, ari-
lo o hidrógeno y X es hidrógeno, sodio, potasio, litio, amonio u otro ión metálico.

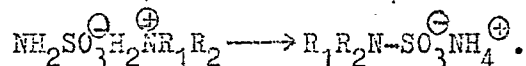
10 Un método conocido de preparación de sulfamatos de
amina implica la reacción de las aminas con trióxido de azu-
fre (SO_3) o sus compuestos o derivados, en condiciones anhi-
dras. Son típicos de estos agentes sulfonantes el trióxido
de azufre (SO_3), el ácido clorosulfúrico ($ClSO_3H$), el ácido
sulfámico (NH_2SO_3H) y diversos derivados amínicos o etéreos
15 del trióxido de azufre.

Un segundo método de preparación implica la reacción
de ciertos compuestos orgánicos nitrogenados tales como gru-
pos nitro, nitroso o hidroxilamino con dióxido de azufre o
sus compuestos. Sin embargo, no es un método general y en la
20 actualidad tiene un valor práctico limitado.

La reacción de una amina primaria o secundaria con el
ácido sulfámico para formar un sulfamato supone dos etapas.
En primer lugar, se forma la sal amónica del ácido sulfámico:



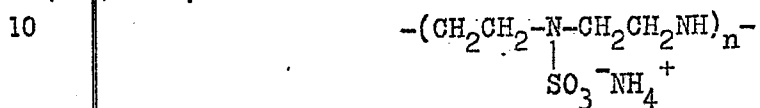
después, en una etapa de transposición térmica, se forma la
sal amónica del sulfamato, de esta forma:



30 En la preparación del producto de reacción de una po-
lialquilenimina con un peso molecular de 1200 aproximadamente
y ácido sulfámico, la cantidad de ácido sulfámico utilizada

1 es teóricamente suficiente para sulfamatar a los dos tercios
de los grupos amino primarios y secundarios disponibles en el
polímero.

5 La poliamina de esta invención responde a la fórmula
la empírica general $-(C_2H_5N)_x-$, donde x es un número de 4 a
20.000 y mejor de 20 a 100 y, en combinación con el agente
sulfonante para la poliamina, se obtiene un producto de
reacción que responde esencialmente a la siguiente fórmula
estructural:



DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

15 Esta invención se refiere a la electrodeposición de
cinc, hierro-níquel y otros materiales metálicos brillantes,
utilizando en el baño de acabado metálico un polielectrolito
soluble en agua que contiene grupos sulfamato y amino y más
especialmente una polialquilenimina que contiene grupos sulfa-
mato. Más especialmente, la poliamina responde a la fórmula
empírica general antes descrita y, cuando se hace reaccionar
20 con un agente sulfonante, responde a la fórmula estructural
general que aparece en el párrafo anterior. Es conveniente,
cuando el agente sulfonante es el ácido sulfámico y la po-
lietilenimina tiene un peso molecular de 1200 aproximadamente,
25 que la relación molar de estos dos ingredientes sea aproxima-
damente de 2:1. Cuando una polietilenimina del mismo peso mo-
lecular general se combina con ácido clorosulfúrico, la rela-
ción molar es alrededor de 1:1. Cuando se emplea trióxido de
azufre como agente sulfonante se combina con el mismo una
30 polietilenimina con un peso molecular de 600 aproximadamente,
la relación molar deseable es alrededor de 1:1. Si se desea

1 combinar ácido sulfámico con una polietilenimina con un peso
molecular de 600 aproximadamente, la relación molar puede va-
riar entre 1:1 y 2:1 aproximadamente.

5 La invención será descrita primero con más detalle
en relación con los baños electrolíticos generalmente conoci-
dos de sulfato de cinc, fluoborato de cinc y cloruro de cinc;
sin embargo, los ventajosos resultados obtenidos desde el pun-
to de vista del brillo y la ductilidad serán señalados además
cuando se haga referencia a los baños de deposición de níquel
10 y níquel-hierro.

EJEMPLO 1

15 Se formula un baño electrolítico al que se incorporan
187 g/l de monohidrato de sulfato de cinc, 23 g/l de ácido bó-
rico y 0,1 a 1g/l de sulfamato de polietilenimina. El pH del
baño es alrededor de 4,0 y cuando se utiliza una densidad de
corriente de unos 40 amperios/pie² (4,3 A/dm²), se obtiene un
depósito de cinc que, según se advierte, es entre semibrillan-
te y brillante.

EJEMPLO 2

20 Se prepara otro baño utilizando 300 g/l de fluoborato
de cinc y 0,1 a 1 g/l de sulfamato de polietilenimina. En es-
te ensayo, el pH del baño es alrededor de 3,5 y la densidad
de corriente es de 50 amperios/pie² (5,4 A/dm²). Este baño
produce un depósito de cinc que se caracteriza como semibri-
llante a brillante.

EJEMPLO 3

25 Se prepara un baño electrolítico de cloruro de cinc,
utilizando una solución acuosa de 40 g/l de cloruro de cinc
y 200 g/l de cloruro amónico. El pH del baño es alrededor de
30 5,0 y, como en los ejemplos anteriores, se emplean ánodos de

1 cinc relativamente puros, cátodos de acero y un tiempo de de-
posición de unos 20 minutos. En este ejemplo, la densidad de
corriente es alrededor de 30 amperios/pie² (3,2 A/dm²) y se
5 obtiene del baño un depósito bastante grosero y mate. Sin em-
bargo, cuando se añaden a un baño de la misma composición
5 cc/l de sulfamato de polietilenimina al 40 % aproximadamen-
te, los depósitos obtenidos son muy brillantes.

Como ya se ha dicho antes, los nuevos conceptos de
esta invención son también aplicables a la electrodeposición
10 de depósitos brillantes de aleación de hierro-níquel. Preferi-
blemente, un depósito de este carácter contiene de 5 a 50 %
en peso de hierro y, como óptimo, alrededor de 15 a 35 % en
peso, que puede ser utilizado como base para la electrode-
posición subsiguiente de cromo con objeto de comunicar inte-
15 resantes propiedades decorativas y/o de corrosión a los subs-
tratos, tales como los substratos metálicos.

La composición aditiva, el baño y el procedimiento
de esta invención también pueden ser utilizados en la electro-
deposición de materiales metálicos de acabado para plásticos.
20 Normalmente el substrato plástico, como acrilonitrilo-butadie-
no-estireno, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vi-
nilo), polímeros de fenol-formaldehido y similares, se trata
previamente por aplicación de un depósito metálico conductor
tal como níquel o cobre sobre el substrato plástico. Después
25 puede utilizarse cinc, níquel, níquel-hierro u otro depósito
como revestimiento subsiguiente sobre el depósito metálico
conductor.

Para introducir iones hierro y níquel en el baño,
puede emplearse cualquier compuesto de hierro o níquel soluble
30 en el baño, siempre que el ión correspondiente no sea perjudicial.

1 cial para aquél. Preferiblemente se emplean sales inorgánicas
de níquel como sulfato de níquel, cloruro de níquel y simila-
res, así como otros compuestos de níquel como el sulfamato de
5 níquel. Cuando se utilizan sulfatos de níquel, normalmente
están presentes en proporciones que oscilan entre 40 y 300 g/l
(calculado como sulfato de níquel.6H₂O); también puede utili-
zarse cloruro de níquel y está presente en una proporción que
oscila aproximadamente entre 80 y 250 g/l. Los iones cloruro
o haluro se emplean para obtener una conductividad satisfac-
10 toria de la solución y al mismo tiempo para comunicar a los
ánodos solubles unas propiedades satisfactorias de corrosión.

Preferiblemente se emplean sales inorgánicas de hie-
rro como las sales ferrosas ilustradas por el sulfato ferro-
so, el cloruro ferroso y similares. Estas sales están presen-
15 tes preferiblemente en proporciones que oscilan entre 3 y 60
g/l aproximadamente. Pueden emplearse otras sales de hierro
solubles en el baño, por ejemplo fluoborato o sulfamato ferro-
so solubles.

El agente complejante del hierro empleado en esta in-
20 vención es soluble en el baño y contiene grupos complejantes
seleccionados independientemente entre el grupo formado por
carboxi e hidroxilo, siempre que por lo menos uno de los grupos
complejantes sea un grupo carboxi y también con la condición
de que haya por lo menos dos grupos complejantes. El agente
25 complejante que puede ser empleado está presente en una pro-
porción que oscila aproximadamente entre 10 y 100 g/l. Los agen-
tes complejantes adecuados son los ácidos carboxílicos alifá-
ticos inferiores hidroxilados, de 2 a 3 átomos de carbono, con
teniendo de 1 a 6 grupos hidroxilo y de 1 a 3 grupos carboxi-
30 lo como ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido cítrico,

1 ácido málico, ácido glutárico, ácido glucónico, ácido mucóni-
co, ácido glutámico, ácido gluheptónico, ácido glicólico, áci-
do aspártico y similares así como agentes complejantes conte-
5 niendo grupos amino, como ácido nitrilotriacético, ácido eti-
lendiaminotetraacético o sus sales solubles en agua tales co-
mo las sales amónicas y metálicas alcalinas como las de pota-
sio, sodio, litio y similares. También puede observarse que
el hierro puede introducirse en el baño en forma de sal del
agente complejante.

10 Por "carboxi" se entiende el grupo $-COOH$. Sin embar-
go, se observará que, en solución, el protón se disocia del
grupo carboxi y, por lo tanto, este grupo debe incluirse en
el significado de carboxi.

15 El objeto del agente complejante es mantener en solu-
ción los iones metálicos, en especial los iones ferrosos y
férricos. Se ha encontrado que a medida que el pH de un baño
electrolítico de níquel Watts normal aumenta por encima de un
valor de 3,0, los iones férricos presentan tendencia a preci-
20 pitar en forma de hidróxido férrico. El agente complejante im-
pide que tenga lugar la precipitación y, por lo tanto, permi-
te la existencia de iones hierro y níquel para su electrodepo-
sición a partir del agente complejante.

25 Aunque el hierro se introduce siempre en forma de sal
ferrosa, se ha establecido que una parte del hierro en solu-
ción es casi siempre oxidado del estado ferroso al férrico.
La concentración de ión férrico en solución viene determinada
por diversos factores y especialmente por el pH operante de
la solución. El tipo y la extensión del área del ánodo en la
solución también afecta a la concentración relativa de ión
30 férrico. Creemos que esto puede ser debido a la oxidación del

1 ión ferroso a férrico en el ánodo. En términos generales, se
ha encontrado que por lo menos el 5 % del hierro total en so-
lución está presente en forma de iones férricos y se prefiere
que el ión férrico no pase del 30 al 40 % del hierro total en
5 el baño, aunque se ha establecido en los trabajos realizados
hasta la fecha que pueden obtenerse resultados aceptables
cuando hay presente en la solución incluso hasta un 60 % del
hierro en forma de iones férricos. Se ha observado que la con-
centración relativa de ión férrico será mayor en una solución
10 agitada con aire que la que depende solamente de una agita-
ción catódica. La estructura exacta que se forma por interac-
ción del ión férrico con el agente complejante no se conoce
en la actualidad con precisión. La bibliografía registra va-
rias estructuras posibles bajo condiciones diferentes; por
15 ejemplo, la estructura registrada en solución acuosa puede ser
diferente de la determinada en aplicaciones biológicas. Tam-
bién tenemos razones para creer que la estructura en una solu-
ción de deposición varía durante la electrolisis. Independien-
tamente de la estructura exacta, el ión férrico no es precipi-
20 tado de la solución en forma de hidróxido incluso a un pH de 5.

Debido a los parámetros operantes que emplean el agen-
te complejante, el pH del baño preferiblemente oscila entre
2,5 y 5,5 aproximadamente e incluso todavía mejor entre 3 y
4,6 aproximadamente. La temperatura del baño generalmente os-
25 cila entre unos 120 y 180°F (49 y 82°C), preferiblemente alre-
dedor de 160°F (71°C). La densidad media de la corriente ca-
tódica varía entre unos 10 y unos 70 amperios/pie² (1,1 y 7,5
A/dm²) y preferiblemente es alrededor de 45 amperios/pie²
(4,8 A/dm²). Aunque el baño puede funcionar sin agitación,
30 pueden emplearse diversos medios de agitación tales como agi-

1 tación mecánica, agitación por aire, movimiento de la barra
catódica y similares.

5 Se prefiere que la concentración de agente complejante
sea por lo menos tres veces la concentración de iones hierro
totales en el baño. La relación entre la concentración de
agente complejante y la concentración de ión hierro total pue-
de oscilar aproximadamente entre 3:1 y 50:1.

10 El baño también puede contener diversos agentes regula-
dores del pH tal como ácido bórico y acetato sódico y simila-
res, cuyas proporciones oscilan aproximadamente entre 30 y
60 g/l, preferiblemente 40 g/l. La relación de iones níquel
a iones hierro oscila aproximadamente entre 5:1 y 50:1.

15 Se ha encontrado que pueden emplearse diversos aditivos
abrillantadores del níquel para comunicar brillo, ductilidad
y uniformidad a los depósitos de hierro y níquel. Los aditi-
vos adecuados que pueden ser utilizados son los compuestos
sulfooxigenados como los descritos como abrillantadores de la
primera clase descrita en Modern Electroplating, publicada
por John Wiley and Sons, segunda edición, pág. 272.

20 La cantidad de compuestos sulfooxigenados empleados en
esta invención puede oscilar aproximadamente entre 0,5 y 10
g/l. Se ha encontrado que puede utilizarse la sacarina en con-
centraciones que oscilan entre 0,5 y unos 5 g/l, dando lugar
a un depósito dúctil y brillante. Cuando se emplean otros com-
puestos sulfooxigenados como el ácido naftalentrissulfónico,
25 el sulfobenzaldehído y la dibencenosulfonamida, se obtiene un
buen brillo; sin embargo, la ductilidad no es tan buena como
con la sacarina. Además de los compuestos sulfooxigenados
anteriores que pueden utilizarse, otros que son adecuados son
30 el alilsulfonato de sodio, los bencenosulfonatos, el sulfo-

1 nato de vinilo, el sulfonato de β -estireno y los cianoalcano-
sulfonatos (de 1 a 5 átomos de carbono).

5 Los compuestos sulfooxigenados solubles en el baño
que pueden utilizarse en esta invención son, por ejemplo, los
ácidos sulfónicos alifáticos insaturados, los ácidos sulfóni-
cos aromáticos de un núcleo y de dos núcleos, los ácidos sul-
fínicos aromáticos de un solo núcleo, las sulfonamidas y sul-
fonimidás aromáticas de un solo núcleo y similares.

10 Para ilustrar mejor la invención, damos algunos ejem-
plos que en general utilizan la siguiente composición nominal
de la solución:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75 g/l
	H_3BO_3	45 g/l
15	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10 g/l
	$\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{COONa}$	14 g/l
	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3$	6 g/l
	sacarina	3 g/l
	alilsulfonato sódico	5,4 g/l
20	pH	3,4
	temperatura	150°F (65,6°C)
	agitación por aire.	

EJEMPLO 4

25 A la composición de solución nominal antes indicada
se añade una poliamina con un peso molecular de 600 aproxima-
damente que se ha hecho reaccionar con propanosultona. Cuando
este producto de reacción se añade a una concentración com-
prendida aproximadamente entre 2 y 12 mg/l produce un depósi-
to con un brillo y una uniformidad excepcionalmente buenos.

30

EJEMPLO 5

1 A la solución de baño nominal antes indicada se añade un compuesto obtenido por reacción de una poliamina con un peso molecular de 1200 aproximadamente con ácido sulfámico, 5 a una concentración de unos 8 mg/l, junto con aproximadamente 45 mg/l de 2-propinoxietanol. De nuevo se obtiene un brillo y una uniformidad excelentes en el depósito de níquel-hierro.

10 Para poner de manifiesto los resultados marcadamente mejorados obtenidos cuando se utilizan los productos de reacción aquí descritos en un baño Watts típico de níquel y el baño de níquel-hierro que contiene iones níquel y hierro y el agente complejante del hierro descrito en el Ejemplo 4, se formulan baños en los que se utiliza la formulación de Watts y la de níquel-hierro con agitación a 145°F (62,8°C).

15 A cada solución se añaden 2 g/l de sacarina y 4 g/l de alil-sulfonato. En cada solución se recubren unos paneles de acero a 45 amperios/pie² (4,8 A/dm²) durante 10 minutos, a diversas concentraciones del producto de reacción de una polietil-20 lenimina con un peso molecular de 1200 aproximadamente y propargil-epiclorohidrina.

25 En el baño de níquel Watts se varía la concentración del aducto de polietilenimina-propargilo desde 2 mg/l a 4 mg/l, 8 mg/l, 16 mg/l y 25 mg/l. A las concentraciones más bajas de 2, 4 y 8 mg/l, el depósito es en su totalidad semibrillante sin uniformidad, mientras que a concentraciones de 16 y 25 mg/l, el depósito es lustroso con cierta ligera uniformidad. Sin em-30 bargo, cuando se utiliza el baño de níquel-hierro mencionado, la adición de 2 mg/l del aducto de polietilenimina-propargilo da un depósito que puede ser caracterizado como lustroso a brillante en su totalidad, con cierta uniformidad; la adición

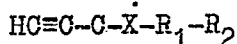
1 de 4 mg/l forma un depósito brillante en su totalidad con me-
diana uniformidad y cuando se añaden 8 mg/l del aducto, se
observan marcadas mejoras ya que el depósito es prácticamente
brillante en su totalidad y se obtiene una uniformidad exce-
5 lente.

Se repiten estos mismos ensayos utilizando el aducto
de propanosultona de polietilenimina, con un peso molecular
de 1800 aproximadamente. Con el baño de níquel Watts, las
adiciones del aducto mencionado a concentraciones de 2, 4, 12
10 y 24 mg/l producen solamente un depósito semibrillante en ge-
neral, esencialmente carente de uniformidad. Por el contrario,
en el baño de níquel-hierro anteriormente descrito, cuando se
añaden 2 mg/l del aducto de polietilenimina-propanosultona,
el depósito es entre lustroso y brillante con cierta unifor-
15 midad; 4 mg/l producen un depósito brillante en su totalidad
con una uniformidad bastante buena; 8 mg/l producen un depó-
sito brillante en su totalidad con buena uniformidad y cuando
se emplean 12 mg/l del aducto, el depósito es muy brillante
y la uniformidad es excelente.

20 Por lo tanto, se observa que los derivados de polieti-
lenimina presentan una eficacia pequeña o limitada en las so-
luciones de deposición de níquel mientras que pueden obtener-
se depósitos de gran brillo y notable uniformidad con estos
mismos compuestos en las soluciones de níquel-hierro del tipo
25 descrito. Como también se ha señalado en el Ejemplo 5, cuando
se emplean derivados de alcohol propargílico en combinación
con derivados de polietilenimina, especialmente ciertos deri-
vados obtenidos por reacción con ácido sulfámico, mejora toda-
vía más la uniformidad a baja densidad de corriente y, como
30 resultado de ello, se obtienen depósitos de níquel-hierro ex-

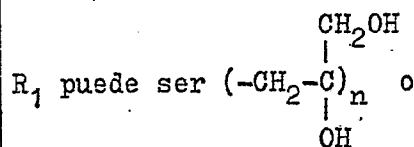
1 excepcionalmente finos con una uniformidad tan buena y, en algunos casos incluso superior a la de los considerados en la técnica como los mejores baños de níquel brillante.

5 Los abrillantadores secundarios o abrillantadores acetilénicos del níquel son genéricamente derivados del alcohol propargílico de fórmula $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$, donde R es esencialmente el grupo funcional reactivo. Más especialmente, la fórmula estructural puede ser la siguiente:

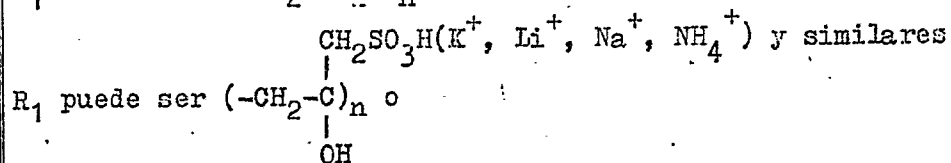
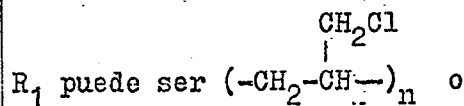


10 donde X puede ser O o N.

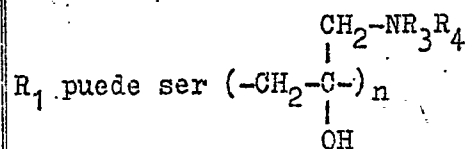
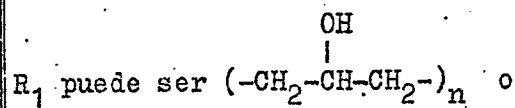
Si X = O, R_1 puede ser $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ o



15



20



25

donde R_3 o R_4 pueden ser H, o grupos alquilo, alqueno o alquino de 1 a 4 átomos de carbono;

$n = 0$ a 3 y

$\text{R}_2 = \text{H}, \text{SO}_2^- (\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+ \text{ o similares}).$

Si X = N,

30

R_1 o R_2 pueden ser H o grupos alquilo, alqueno o alquino de 1

1 a 4 átomos de carbono.

Para ilustrar mejor la invención, se prepararon dos soluciones de reserva que son denominadas en lo que sigue baño de níquel A y baño de níquel-hierro B:

5 BAÑO DE NIQUEL (A)

Sulfato de níquel	300 g/l
Cloruro de níquel	45 g/l
Acido bórico	40 g/l
Sacarina	3,0 g/l
10 Alilsulfonato	4,5 g/l
pH	3,8

BAÑO DE NIQUEL-HIERRO (B)

Sulfato de níquel	108 g/l
Cloruro de níquel	82 g/l
15 Acido bórico	44 g/l
Acido glucónico (sal sódica)	25 g/l
Sulfato ferroso	15 g/l
Sacarina	3,0 g/l
Alilsulfonato	4,5 g/l
20 pH	3,3

La solución de níquel A se divide en varias células electrolíticas de 600 cc, agitadas por aire y se ensayan diversos derivados de alcohol propargílico. Para los ensayos se utilizan unos paneles catódicos de acero laminado de 1-1/2" x 6" (38,1 x 152 mm). Los resultados se encuentran en la siguiente Tabla I. Todos los paneles se recubren a 45 amperios/pie² (4,8 A/dm²) durante 10 minutos.

La solución B también se divide en varias células electrolíticas de 600 cc, agitadas por aire y se repiten los ensayos. Los resultados se encuentran en la Tabla II.

30

- 17 -

TABLA I
SOLUCION A

Compuesto ensayado	Concentración	Temperatura del baño	Resultados
2-Propinoxietanol	20 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante uniforme, estriado, con un área oscura de baja densidad de corriente y mala adhesión
2-Propinoxietanol	40 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito muy brillante uniforme, con un área negra mal recubierta de baja densidad de corriente; estriación y exfoliación intensas
Sulfonato de 2-hidroxi-3-propinoxi-1-propano	20 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante bastante uniforme con estrías en un área de baja densidad de corriente
Sulfonato de 2-hidroxi-3-propinoxi-1-propano	40 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante uniforme, estriado y ligeramente mal recubierto en el área de baja densidad de corriente
1-Propinoxi-3-cloro-2-propanol	80 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante uniforme, intensa estriación y mal recubierto en el área de baja densidad de corriente
1-Propinoxi-2-propanol	20 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante uniforme, estriado, con un área oscura de baja densidad de corriente
1-Propinoxi-2-propanol	40 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito muy brillante uniforme con intensa estriación, mala adhesión y un área oscura mal recubierta en la zona de baja densidad de corriente

1

5

10

15

20

25

30

-17-

TABLA I
SOLUCION A

	<u>Compuesto ensayado</u>	<u>Concentración</u>	<u>Temperatu</u>
1			
5	2-Propinoxietanol	20 mg/l	145° F (
	2-Propinoxietanol	40 mg/l	145° F (
10	Sulfonato de 2-hidroxi-3-propinoksi-1-propano	20 mg/l	145° F (
	Sulfonato de 2-hidroxi-3-propinoksi-1-propano	40 mg/l	145° F (
15	1-Propinoksi-3-cloro-2-propanol	80 mg/l	145° F (
	1-Propinoksi-2-propanol	20 mg/l	145° F (
20	1-Propinoksi-2-propanol	40 mg/l	145° F (

20

25

30

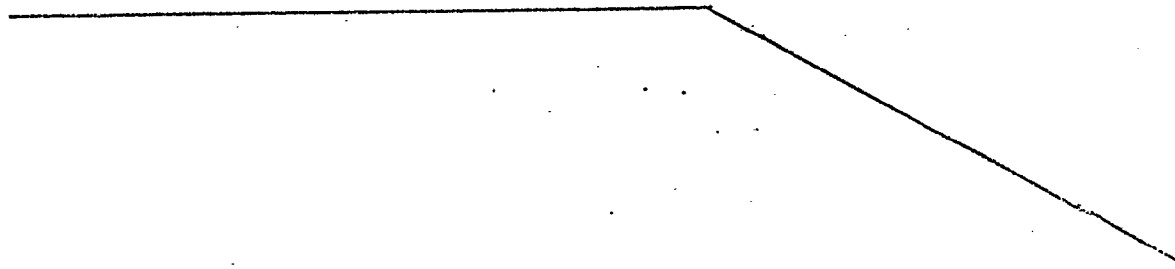


TABLA I

SOLUCION A

<u>Concentración</u>	<u>Temperatura del baño</u>	<u>Resultados</u>
20 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante uniforme, estriado, con un área oscura de baja densidad de corriente y mala adhesión
40 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito muy brillante uniforme, con un área negra mal recubierta de baja densidad de corriente; estriación y exfoliación intensas
20 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante bastante uniforme con estriás en un área de baja densidad de corriente
40 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante uniforme, estriado y ligeramente mal recubierto en el área de baja densidad de corriente
80 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante uniforme, intensa estriación y mal recubierto en el área de baja densidad de corriente
20 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito brillante uniforme, estriado, con un área oscura de baja densidad de corriente
40 mg/l	145°F (62,8°C)	Depósito muy brillante uniforme con intensa estriación, mala adhesión y un área oscura mal recubierta en la zona de baja densidad de corriente

TABLA II

SOLUCION B

<u>Compuésto ensayado</u>	<u>Concentración</u>	<u>Temperatura del baño</u>	<u>Resultados</u>
2-Propinoxietanol	20 mg/l	150°F (65,6°C)	Depósito liso, brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente
2-Propinoxietanol	40 mg/l	150°F (65,6°C)	Depósito liso, muy brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente
2-Propinoxietanol	80 mg/l	150°F (65,6°C)	Depósito liso, extraordinariamente brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente
Sulfonato de 2-hidroxi-3-propinoxi-1-propano	40 mg/l	150°F (65,6°C)	Depósito brillante, uniforme, liso, con un área excelente de baja densidad de corriente
1-Propinoxí-3-cloro-2-propanol	120 mg/l	150°F (65,6°C)	Depósito liso, muy brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente
1-Propinoxí-2-propanol	80 mg/l	150°F (65,6°C)	Depósito liso, extraordinariamente brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente.

1

5

10

15

20

25

50

TABLA II
SOLUCION B

<u>Compuesto ensayado</u>	<u>Concentración</u>	<u>Temperatura del baño</u>
2-Propinoxietanol	20 mg/l	150°F (65,6°C)
2-Propinoxietanol	40 mg/l	150°F (65,6°C)
2-Propinoxietanol	80 mg/l	150°F (65,6°C)
Sulfonato de 2-hidroxi-3-propinoxi-1-propano	40 mg/l	150°F (65,6°C)
1-Propinoxii-3-cloro-2-propanol	120 mg/l	150°F (65,6°C)
1-Propinoxii-2-propanol	80 mg/l	150°F (65,6°C)

1

5

10

15

20

25

50

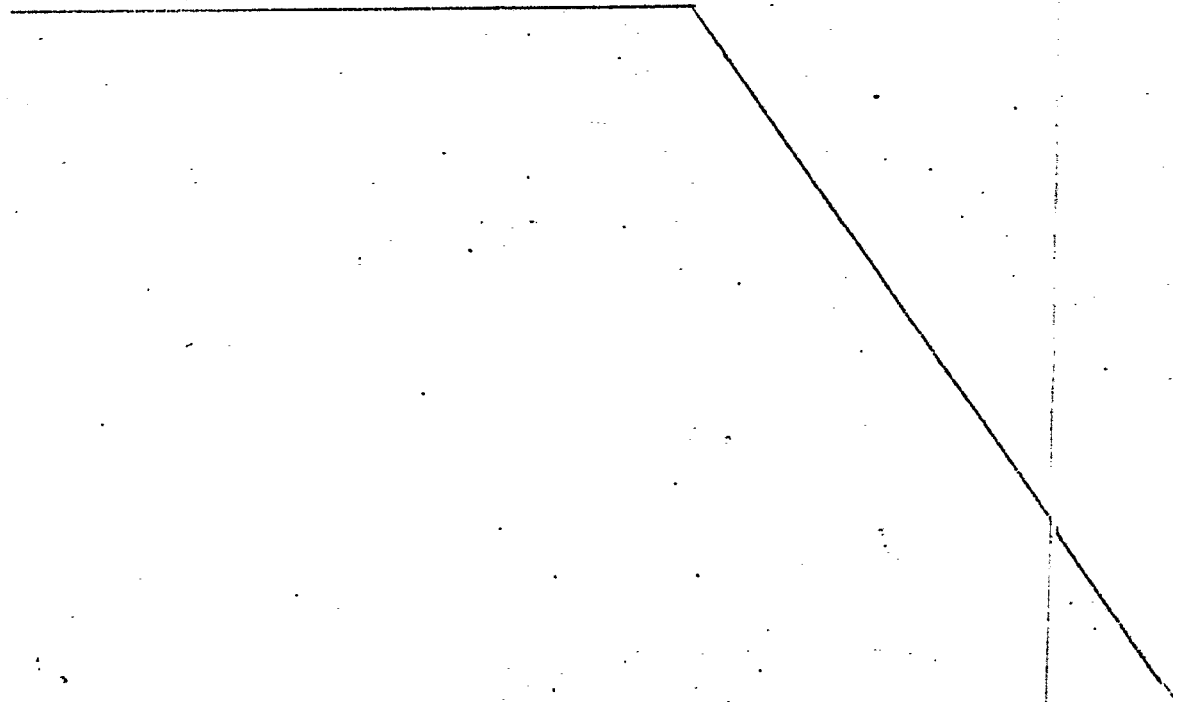


TABLA II

SOLUCION B

<u>Temperatura del baño</u>	<u>Resultados</u>
150°F (65,6°C)	Depósito liso, brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente
150°F (65,6°C)	Depósito liso, muy brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente
150°F (65,6°C)	Depósito liso, extraordinariamente brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente
150°F (65,6°C)	Depósito brillante, uniforme, liso, con un área excelente de baja densidad de corriente
150°F (65,6°C)	Depósito liso, muy brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente
150°F (65,6°C)	Depósito liso, extraordinariamente brillante, uniforme, con un área excelente de baja densidad de corriente.

1 Otra parte de la solución electrolítica B se introduce
en una célula electrolítica de 4 litros, agitada por aire. Se
utilizan unos paneles catódicos de acero en forma de S de
2" x 9" (50,8 x 228,6 mm) para determinar la nivelación a ba-
5 ja densidad de corriente del baño. Los paneles se recubren a
35 amperios/pie² (3,8 A/dm²) durante 10 minutos. Los resulta-
dos se encuentran en la Tabla III.

10 Por lo tanto, parece que cuando se utilizan el alcohol
propargílico y sus derivados en los baños electrolíticos sen-
cillos de níquel, se obtienen un brillo y una uniformidad. bue-
nos hasta cierto punto, si se utilizan en combinación con los
abrillantadores típicos sulfooxigenados del "tipo de porta-
dor". Sin embargo, estos compuestos son bastante críticos con
respecto a su concentración, ya que la cantidad necesaria pa-
15 ra conseguir incluso un buen brillo y uniformidad producen de-
presiones oscuras, recubrimientos defectuosos, mala adhesión
y depósitos estriados. Como resultado de ello, estos compues-
tos deben ser utilizados en cantidades traza del orden de
20 10 mg/l o menos en el baño electrolítico de níquel en combina-
ción con otros agentes abrillantadores menos críticos, con ob-
jeto de reducir al mínimo sus efectos adversos. Sin embargo,
limitando la concentración de estos materiales, queda marcada-
mente limitada su eficacia con respecto a la uniformidad y
25 brillo.

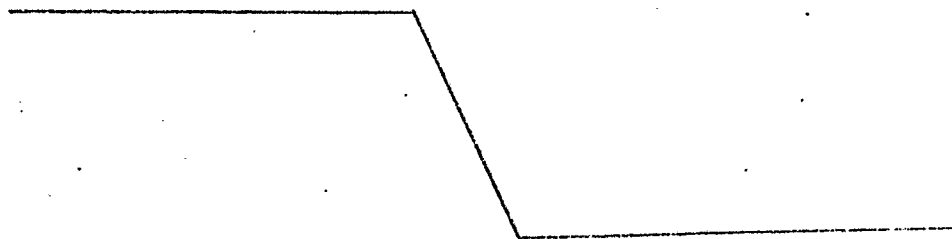


TABLA III

Compuesto ensayado	Concentración	Temperatura del baño	Resultados
(1) 2-Propinoxietanol	60 mg/l	150°F (65,6°C)	Más brillante y liso, con excelente uniformidad global y buena uniformidad del área de baja densidad de corriente
(2) Como antes con 0,4 mg/l del producto de reacción de polietilenimina y ácido sulfámico			Igual que antes a excepción de que se observa una notable mejora en la uniformidad del área de baja densidad de corriente

1

5

10

15

20

25

30

TABLA III

<u>Compuesto ensayado</u>	<u>Concentración</u>	<u>Temperatura del baño</u>	
(1) 2-Propinoxietanol	60 mg/l	150°F (65,6°C)	Muy bril global y dad de c
(2) Como antes con 0,4 mg/l del producto de reacción de polietilenimina y áci do sulfámico			Igual qu notable densidad

1

5

10

15

20

25

30

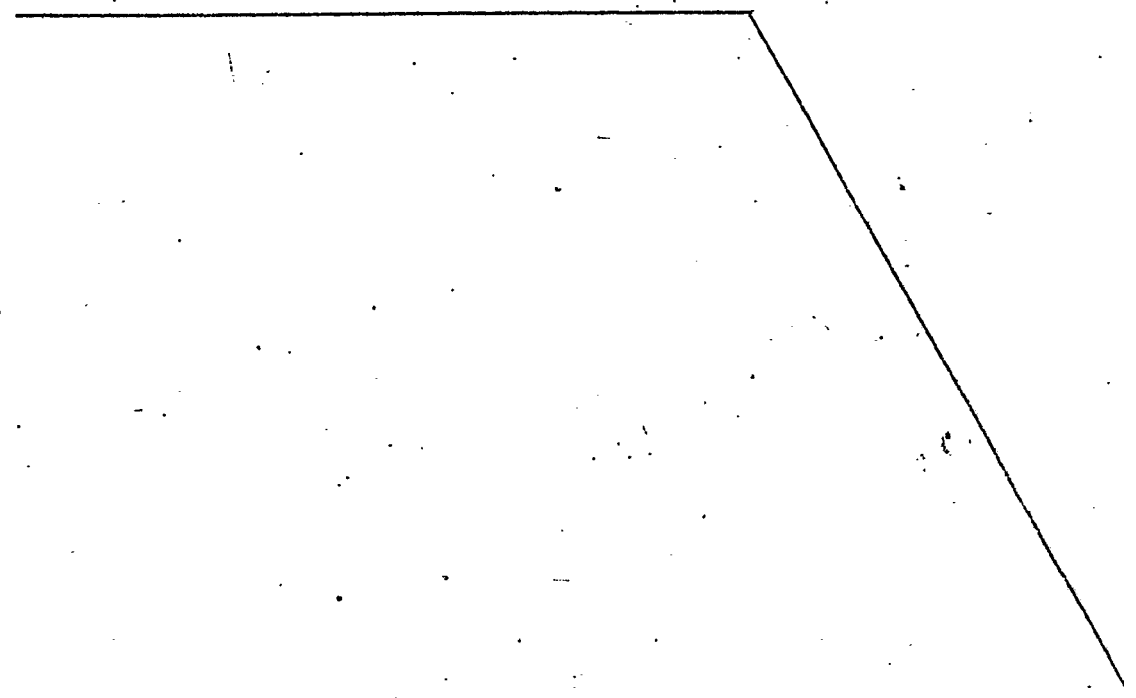
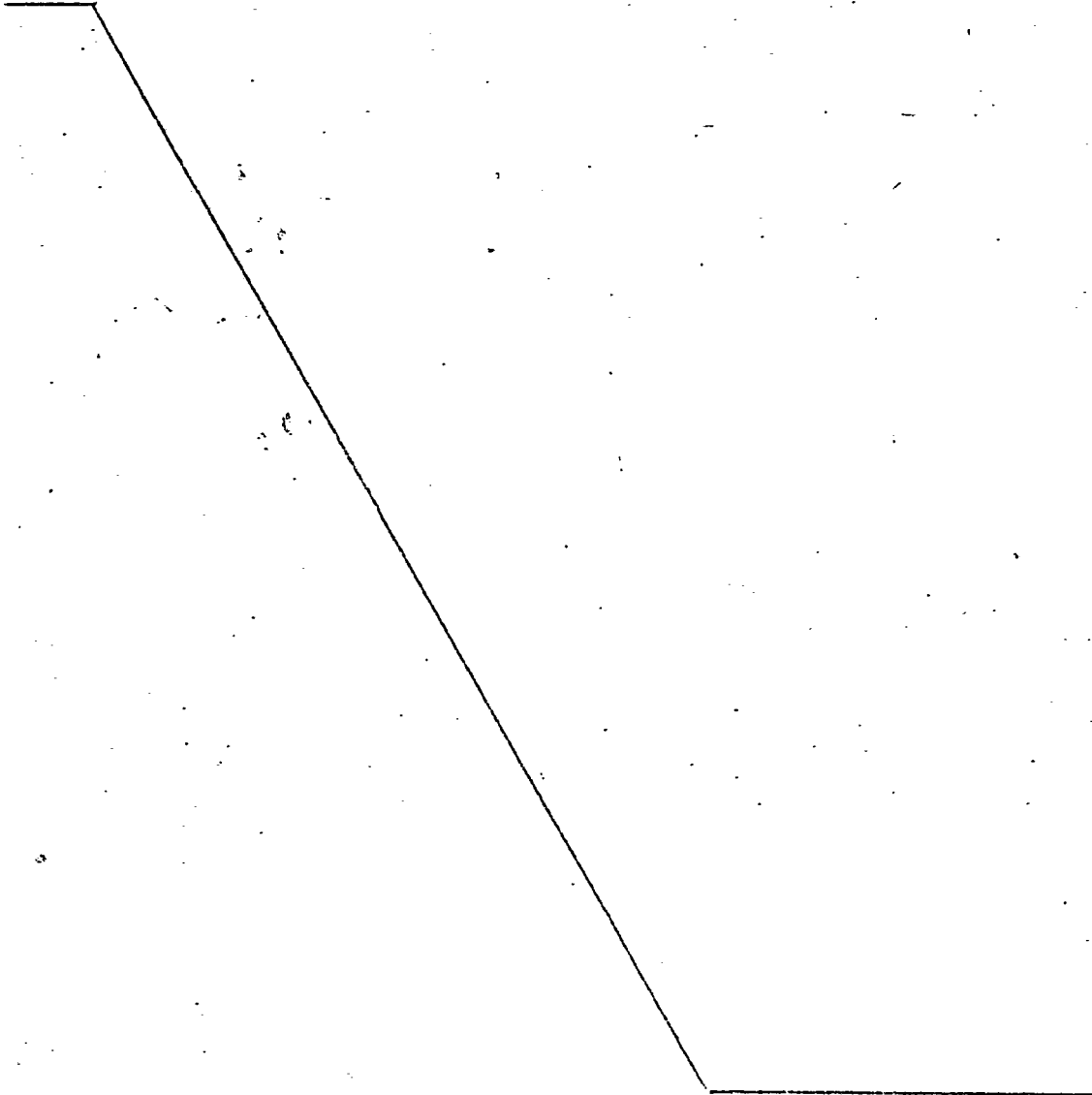


TABLA III

Temperatura del baño	Resultados
150°F (65,6°C)	Muy brillante y liso, con excelente uniformidad global y buena uniformidad del área de baja densidad de corriente Igual que antes a excepción de que se observa una notable mejora en la uniformidad del área de baja densidad de corriente.



1 Por el contrario, cuando estos compuestos se utilizan
en el baño electrolítico de hierro-níquel descrito, sus efectos
adversos son prácticamente inexistentes incluso a concentraciones
extraordinariamente altas. El ensayo descrito indica
5 ca que hasta 80 mg/l del derivado más crítico, es decir, el
2-propinoxietanol a una relación molar 1:1 produce brillo,
uniformidad y excepcional homogeneidad con buena adhesión y excelentes
áreas deprimidas. Empleando solamente 15 mg/l de este material en un
baño de níquel brillante, utilizando los
10 mismos vehículos sulfooxigenados, se producen depósitos estrías
con áreas deprimidas oscuras defectuosas y mala adhesión.

 Los ensayos también indicaron que con solamente 20 mg/l
de 2-propinoxietanol más 0,13 mg/l del producto de reacción
de polietilenimina (PM 1200) y ácido sulfámico en una relación
15 molar de 1:14, en combinación con sacarina y alilsulfonato,
se producía un brillo y una uniformidad globales notablemente
mejores en el baño B antes descrito que en el baño A conteniendo
la cantidad máxima de agentes de adición abrillantadores secundarios
como se describe en la Tabla I.

20 Creemos que en todo lo que antecede resulta evidente
que los solicitantes han proporcionado una nueva composición
de materia, un baño electrolítico y un método de electrodeposición
que da resultados considerablemente mejorados en lo que
se refiere al brillo y a la excelente uniformidad en las áreas
25 de alta y baja densidad de corriente. Esto contrasta con los
resultados obtenidos con los baños convencionales de cinc,
níquel y similares. Aunque se han descrito aquí diversas variaciones
de las fórmulas, estas variaciones y otras pueden
ser puestas en práctica, naturalmente, sin apartarse del espíritu
30 de la invención ni del alcance de las Reivindicaciones

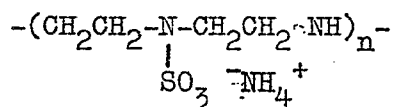
1 del apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Un procedimiento para la producción de un acabado metálico brillante, sobre un substrato que consiste en hacer pasar una corriente a través de un baño que incluye un polielectrolito soluble en agua que contiene grupos amino y sulfamato de nitrógeno sustituido.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polielectrolito es un producto de reacción de fórmula estructural:



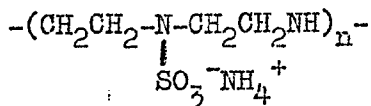
15 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polielectrolito es una poliamina de fórmula empírica general $-(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_x-$ y un compuesto seleccionado entre el grupo formado por ácido sulfámico, ácido clorosulfúrico y trióxido de azufre, siendo la relación molar de poliamina a ácido sulfámico de 2:1 aproximadamente, siendo la relación molar de poliamina a ácido clorosulfúrico de 1:1 aproximadamente y estando comprendida la relación molar de poliamina a trióxido de azufre entre 1:1 y 2:1, variando el peso molecular de la poliamina entre no menos de alrededor de 600
20 y no más de 1.200 aproximadamente.

25 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por la adición de un polielectrolito soluble en agua a un baño de acabado metálico, que contiene grupos sulfamato y amino.

30 5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-

1 racterizado por la adición de una composición de materia a
un baño de acabado metálico, que comprende una polialquile-
nimina que contiene grupos sulfamato.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado por la adición de una composición de materia a
un baño de deposición de metales, que comprende una polia-
mina que responde a la fórmula empírica general $-(C_2H_5N)_x-$
y un agente sulfonatante de dicha poliamina, con lo que se
obtiene un producto de reacción de fórmula estructural:



15 7.- Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN ACABADO METALICO
BRILLANTE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veintitres pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 3 febrero 1.975

BERNARDO UNGRIA

p.p.

