

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

43 5 6 6 0



10	ES	11	NUMERO	10	AI
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	31	NUMERO	452.143	32	FECHA	18-3-74	33	PAIS	EE. UU.
----	--------------	----	--------	---------	----	-------	---------	----	------	---------

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	C25D	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
----	---------------------	----	-----------------------------	------	----	-----------------------------------

64	TITULO DE LA INVENCION	"PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE ELECTROLISIS"
----	------------------------	---

71	SOLICITANTE (S)	McGean Chemical Co Inc.
----	-----------------	-------------------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	CLEVELAND, Ohio (EE. UU.), 1.250 Terminal Tower
---------------------------	---

72	INVENTOR (ES)	Charles N. Abbott.
----	---------------	--------------------

73	TITULAR (ES)	McGean Chemical Co Inc.
----	--------------	-------------------------

74	REPRESENTANTE	Don Antonio ARICLA FERNANDEZ
----	---------------	------------------------------

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite obtener un recubrimiento metálico perfeccionado, en los baños electrolíticos en los que se obtienen deposiciones de aleaciones de zinc y cobre, cual procedimiento se concreta en la inclusión de determinados aditivos que mejoran notablemente el comportamiento de los baños electrolíticos convencionales de zinc y cobre.

Las aleaciones de zinc y cobre electrodepositadas, se utilizan en numerosas aplicaciones, figurando entre sus usos más importantes, el de sustrato sobre el cual se aplican igualmente por electrodeposición otros metales. Cuando se utiliza para tal aplicación, resulta especialmente importante que el revestimiento electrodepositado de aleación de zinc y cobre sea suave, de grano fino, reflectante y uniforme de aspecto así como poseedor de otras propiedades físicas, más en el caso de que se aplique dentro de una amplia gama de densidad de corriente. En caso contrario, el recubrimiento aplicado sobre la aleación de zinc y cobre resultaría en general defectuoso y se haría necesario indistintamente desechar o bien tratar nuevamente el artículo recubierto. Esto sucede especialmente cuando el recubrimiento de aleación de zinc y cobre muestra una granulación basta, toda vez que ésta se mostrará generalmente a través del subsiguiente recubrimiento. Se han realizado numerosos esfuerzos para superar tales defectos en los procesos previos de electrochapeado con zinc y cobre, pero sin conseguir demasiado éxito.

Acaba de descubrirse, de acuerdo con la presente invención, que mediante la incorporación de determinados aditivos a los baños de electrodeposición convencionales de zinc y cobre, formados básicamente de cianuro de zinc,

35 cianuro de cobre, cianuro metálico alcalino e hidróxido me-
tálico alcalino, que las aleaciones de zinc y cobre pueden
aplicarse por electrodeposición, presentando las propieda-
des deseables antes mencionadas, en condiciones operativas
que exigen menos supervisión y con un menor índice de re-
chazos del que se produce con los métodos convencionales.
La composición de los aditivos que confiere resultados tan
mejorados, consiste básicamente en una mezcla de un agente
40 amortiguador que actúa en el baño electrolítico entre márgenes
pH de 10-13 y se selecciona de entre el grupo forma-
do por el ácido bórico, boratos metálicos alcalinos, fosfa-
tos metálicos alcalinos, carbonatos metálicos alcalinos y
glicina; ión de níquel o de cobalto, preferentemente bajo
45 la forma de complejo metálico; y una sal soluble de ácido
etilendiamintetraacético, el cual comparece para actuar
tanto de agente abrillantador como de agente de enlace con
el níquel o cobalto.

50 Los baños electrolíticos en los que la composición adi-
tiva que antecede ha demostrado ser especialmente eficaz,
presentan la siguiente composición general:

55	cianuro de zinc	13,5 - 40,4 gr/l
	cianuro de cobre	10,6 - 31,7 gr/l
	cianuro de sodio (libre)	30,0 - 52,5 gr/l
	hidróxido de sodio	15,0 - 45,0 gr/l

60 El baño que antecede arroja una aleación de zinc y cobre
en la electrodeposición que presenta una composición del
70 al 30% de zinc y del 30 al 70% de cobre. Se ha comproba-
do que una composición conveniente para la posterior elec-
trodeposición del metal, se encuentra en una relación del
50 al 45% de zinc y del 50 al 55% de cobre.

La composición aditiva según el procedimiento de la pre

sente invención, utilizada en el baño citado anteriormente posee la siguiente composición adoptada:

65 ácido bórico, o borato metálico alcalino 0,010 - 40,0 gr/l
níquel o cobalto metálico (en forma de
complejo de níquel o de cobalto) 0,001 - 0,0025 gr/l

Para el ácido bórico o borato metálico alcalino se ha encontrado que puede sustituirse lo siguiente

70 fosfato metálico alcalino 0,1 - 20,0 gr/l
glicina 1,0 - 15,0 gr/l
carbonato metálico alcalino 1,0 - 75,0 gr/l

Se ha comprobado además que el aditivo que antecede puede mejorarse hasta cierto punto incorporando a la composición aditiva anterior 0,01 - 2,0 gr/l de ácido etilendiamintetraacético (preferentemente bajo la forma de su sal metálica alcalina), que actúa al propio tiempo como agente abrillantador y como agente de enlace para el níquel o cobalto.

80 Los ejemplos específicos que siguen se ofrecen para explicar el efecto de los ingredientes individuales de la composición del aditivo según el procedimiento de la presente invención, mostrando también de qué manera los ingredientes del baño electrolítico pueden modificarse sin por
85 ello dejar de ofrecer los resultados perfeccionados que propugna esta invención. Queda entendido, que la composición del baño electrolítico puede modificarse de cualquier manera convencional sin apartarse por ello de la finalidad de la presente invención, por cuanto las condiciones de
90 chapeado se mantienen sustancialmente según queda descrito

En cada uno de los primeros 11 ejemplos se utilizó la pila Hull, empleando un ánodo de aleación con un contenido del 52% de zinc y el 48% de cobre, con agitación suave de

95 aire del ánodo durante la operación de chapeado. Se sometieron planchas de acero de 76 x 127 mm recubiertas de zinc, al siguiente ciclo, manteniéndose la temperatura del baño a 22º - 26ºC.

- 1.- HCl al 50%, decapado - 1 minuto
- 2.- Enjuagado
- 100 3.- Electrolimpieza (inversa - 1 minuto)
- 4.- Inmersión en ácido (sulfúrico al 10%)
- 5.- Enjuagado.
- 6.- Descarga de cobre
- 7.- Enjuagado
- 105 8.- Chapeado de latón
- 9.- Enjuagado
- 10.- Enjuagado con agua caliente
- 11.- Secado
- 12.- Verificación

110 Ejemplo 1

Cianuro de zinc	25,5 gr/l
Cianuro de cobre	22,5 gr/l
Cianuro sódico	64,5 gr/l
Hidróxido sódico	33,8 gr/l
115 Aditivo	Ninguno

El depósito resultante fué entre mate y semibrillante con densidades ordinarias de 5 - 100 amperios/9,3 dm², y se consideró como insatisfactorio para el chapeado siguiente.

120 Ejemplo 2

Cianuro de zinc	25,5 gr/l
Cianuro de cobre	22,5 gr/l
Cianuro sódico	64,5 gr/l
Hidróxido sódico	33,8 gr/l

125

Aditivo

Acido bórico 15,0 gr/l

El depósito resultante fué entre semibrillante y refle-
tante con densidades corrientes de 5 a 70 amperios/9,3 dm²
mostrando un claro perfeccionamiento en relación con la
falta de empleo de aditivo, a pesar de seguir siendo insa-
tisfactorio para el posterior chapeado

130

Ejemplo III

Cianuro de zinc 25,5 gr/l

Cianuro de cobre 22,5 gr/l

135

Cianuro sódico 64,5 gr/l

Hidróxido sódico 33,8 gr/l

Aditivo

Ión de níquel (como
complejo) 0,005 gr/l

140

Acido etilendiaminte
traacético (en for-
ma de sal Na) 0,05 gr/l

El depósito resultante se mostró brillante con densida-
des ordinarias de 5 - 40 amperios/9,3 dm² y mate en el res-
to de la gana de densidad de corriente, pero todavía insa-
tisfactorio para el chapeado subsiguiente:

145

Ejemplo IV

Cianuro de zinc 25,5 gr/l

Cianuro de cobre 22,5 gr/l

150

Cianuro sódico 64,5 gr/l

Hidróxido sódico 33,8 gr/l

Aditivo

Acido bórico 15,0 gr/l

Ión de níquel (co-
mo complejo) 0,005 gr/l

155

Acido etilendiaminin

tetraacético (en
forma de sal Na) 0,05 gr/l

160 El depósito resultante fué suave, brillante y uniforme
y en general excelente con la densidad de corriente de 5 -
80 amperios/9,3 dm², constituyendo un sustrato excelente -
para el chapeado subsiguiente.

Ejemplo V

165 Cianuro de zinc 25,5 gr/l
Cianuro de cobre 22,5 gr/l
Cianuro sódico 64,5 gr/l
Hidróxido sódico 33,8 gr/l
Aditivo
Carbonato sódico 30,0 gr/l
170 Acido bórico 15,0 gr/l
Ión de níquel (co-
no complejo) 0,005 gr/l
Acido etilendiamin
tetraacético (co-
no sal Na) 0,05 gr/l
175

El depósito resultante era suave, brillante y uniforme
y en general excelente dentro de la gama de densidad de co-
rriente de 5 - 100 amperios/9,3 dm².

180 Los siguientes ejemplos muestran los resultados obteni-
dos por agentes amortiguadores distintos al ácido bórico -
utilizado en los ejemplos precedentes.

Ejemplo VI

185 Cianuro de zinc 25,5 gr/l
Cianuro de cobre 22,5 gr/l
Cianuro sódico 64,5 gr/l
Hidróxido sódico 33,8 gr/l
Aditivo:
Fosfato sódico 5,0 gr/l

190 El depósito resultante fué semibrillante, suave y reflectante con densidades de corriente de 5 - 70 amperios/9,3 dm².

Ejemplo VII

	Cianuro de zinc	25,5 gr/l
	Cianuro de cobre	22,5 gr/l
195	Cianuro de sodio	64,5 gr/l
	Hidróxido sódico	33,8 gr/l
	Aditivo:	
	Fosfato sódico	5,0 gr/l
	Ión de níquel (como	
200	complejo)	0,005 gr/l
	Acido etilendiamin-	
	tetraacético (en	
	forma de sal Na)	0,05 gr/l

205 El depósito resultante era brillante a 5 - 50 amperios/9,3 dm² de densidad de corriente, semibrillante a 50 - 100 amperios/9,3 dm² y suave y reflectante en toda la gama de densidades de corriente.

Ejemplo VIII

	Cianuro de zinc	25,5 gr/l
210	Cianuro de cobre	22,5 gr/l
	Cianuro de sodio	64,5 gr/l
	Hidróxido sódico	33,8 gr/l
	Aditivo:	
	Glicina	10,0 gr/l

215 El depósito resultante era mate con densidades de corriente de 5 - 10 amperios/9,3 dm², semibrillante y reflectante a 10 - 40 amperios/9,3 dm², y mate en la gama de 40 a 100 amperios/9,3 dm².

Ejemplo IX

220	Cianuro de zinc	25,5 gr/l
	Cianuro de cobre	22,5 gr/l
	Cianuro de sodio	64,5 gr/l
	Hidróxido sódico	33,8 gr/l
	Aditivo:	
225	Glicina	10,0 gr/l
	Ión de níquel (co mo complejo)	0,005 gr/l
	Acido etilendia- mintetraacético	
230	(en forma de sal Na)	0,05 gr/l

El depósito resultante era mate con densidades de co-
rriente de 5 a 10 amperios/9,3 dm², semibrillante, suave y
reflectante con 10 - 60 amperios/9,3 dm² y mate con 60 -
100 amperios/9,3 dm².

Ejemplo X

	Cianuro de zinc	25,5 gr/l
	Cianuro de cobre	22,5 gr/l
	Cianuro de sodio	64,5 gr/l
240	Hidróxido sódico	33,8 gr/l
	Aditivo:	
	Acido bórico	15,0 gr/l
	Ión de cobalto (co mo complejo)	0,005 gr/l
245	Acido etilendiamin tetraacético (en forma de sal Na)	0,05 gr/l

El depósito resultante era brillante, uniforme y suave
con densidades de corriente de 5 a 80 amperios/9,3 dm².

250

Ejemplo XI

255	Cianuro de zinc	25,5 gr/l
	Cianuro de cobre	22,5 gr/l
	Cianuro sódico	64,5 gr/l
	Hidróxido sódico	33,8 gr/l
	Aditivo:	
	Carbonato sódico	30,0 gr/l

El depósito resultante era entre brillante y semibrillante a 5 - 30 amperios/9,3 dm² de densidad de corriente y mate en todo el resto de la gama de densidad de corriente. (Compárese con el ejemplo V).

En los ejemplos siguientes, se modificaron las proporciones de los componentes de los baños electrolíticos y los de las composiciones de aditivo. En todos los casos se obtuvieron excelentes depósitos de aleación de zinc y cobre dentro de una amplia gama de densidad de corriente.

Ejemplo XII

270	Cianuro de zinc	22,9 gr/l
	Cianuro de cobre	29,6 gr/l
	Cianuro sódico (libre)	45,0 gr/l
	Hidróxido sódico	30,0 gr/l
	Aditivo:	
	Acido bórico	0,15 gr/l
275	Ión de níquel (en forma de complejo)	0,005 gr/l
	Acido etilendiamin tetraacético (en forma de sal Na)	0,05 gr/l

280 Ejemplo XIII

	Cianuro de zinc	22,9 gr/l
--	-----------------	-----------

	Cianuro de cobre	21,1 gr/l
	Cianuro sódico (libre)	45,0 gr/l
	Hidróxido sódico	33,8 gr/l
285	Aditivo:	
	Acido bórico	0,5 gr/l
	Ión de níquel (como complejo)	0,01 gr/l
290	Acido etilendiaminte traacético (en for- ma de sal Na)	0,05 gr/l

Ejemplo XIV

	Cianuro de zinc	22,9 gr/l
	Cianuro de cobre	20,1 gr/l
295	Cianuro sódico (libre)	41,3 gr/l
	Hidróxido sódico	28,1 gr/l
	Aditivo:	
	Acido bórico	0,10 gr/l
300	Ión de níquel (como complejo)	0,005 gr/l
	Acido etilendiaminte traacético (en for- ma de sal Na)	0,075 gr/l

Ejemplo XV

305	Cianuro de zinc	18,9 gr/l
	Cianuro de cobre	19,0 gr/l
	Cianuro sódico (libre)	39,8 gr/l
	Hidróxido sódico	30,0 gr/l
	Aditivo:	
310	Acido bórico	0,2 gr/l
	Ión de níquel (como complejo)	0,002 gr/l

315 Acido etilendiaminta
 traacético (como
 sal Na) 0,1 gr/l

Ejemplo XVI

 Cianuro de zinc 33,7 gr/l
 Cianuro de cobre 26,4 gr/l
 Cianuro sódico (libre) 58,8 gr/l
320 Hidróxido sódico 33,8 gr/l

Aditivo:

 Acido bórico 0,15 gr/l
 Ión de níquel (como
 complejo) 0,005 gr/l

325 Acido etilendiaminta
 traacético (como sal
 Na) 0,25 gr/l

330 Queda entendido por supuesto, que en los casos en que -
se detalle el compuesto de sodio, puede igualmente efec-
tuarse una sustitución satisfactoria con cantidades equiva-
lentes de metal potásico.

335 El níquel se utiliza normalmente en forma de complejo -
de níquel con ácido etilendiamintetraacético, añadiéndose
una sal de níquel o una solución acuosa del último, aunque
en su lugar puedan emplearse satisfactoriamente otros agen-
tes convencionales de enlace del níquel.

N O T A

340 EN RESUMEN: La Patente de Invención que, por veinte -
años, se solicita para todo el territorio nacional, con -
prioridad de la Patente estadounidense núm. 452.143, de fe-
cha 18 de Marzo de 1.974, ha de recaer sobre las siguien-
tes reivindicaciones:

1ª.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE ELECTROLISIS",

345 de aplicación en un baño de galvanoplastia cuyo electrolito contiene de 13,5 a 40,4 gr/l de cianuro de zinc, de 10,6 a 31,7 gr/l de cianuro de cobre, de 30,0 a 52,5 gr/l de cianuro de sodio (libre) y de 15,0 a 45,0 gr/l de hidróxido de sodio, caracterizado porque se ajusta el pH entre valores 10-13, posteriormente se incorpora una composición
350 aditiva que actúa como agente amortiguador y que está seleccionado de entre el grupo formado por el ácido bórico, los boratos metálicos alcalinos, los fosfatos metálicos alcalinos, los carbonatos metálicos alcalinos y la glicina, mezclado con un ión metálico que se elige del grupo formado por el ión de níquel y el ión de cobalto y con un ácido
355 acético etileno-diamino-tetra tal como la sal metálica alcalina.

2a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE ELECTROLISIS", según la reivindicación 1a, caracterizado porque el ánodo utilizado es de una aleación con un contenido del 52% de zinc y el 48% de cobre que, durante el proceso de chapeado, se mueve con agitación suave en el electrolito del baño, cuya temperatura se mantiene entre 22 y 26 °C y que está sometido a densidades de corriente de 5 a 100 amperios/9,3 dm²,
360 del material a recubrir, siendo éste chapa de acero previamente recubierta de zinc.
365

3a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE ELECTROLISIS", según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque los ingredientes de la composición aditiva están presentes en el electrolito del baño en cantidades que oscilan entre ácido bórico y boratos metálicos alcalinos, de 0,01 a 40,0 gr/l; carbonatos metálicos alcalinos, de 1,0 a 75,0 gr/l; fosfatos metálicos alcalinos, de 0,1 a 20,0 gr/l; y glicina, de 1,0 a 15,0 gr/l, mientras que los iones metálicos
370

375 están presentes en la cantidad de ión de níquel de 0,001 a 0,025 gr/l. y el ácido acético etileno-diamino-tetra (tal como sal de sodio), de 0,01 a 2,0 gr/l.

4a.- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE ELECTROLISIS"

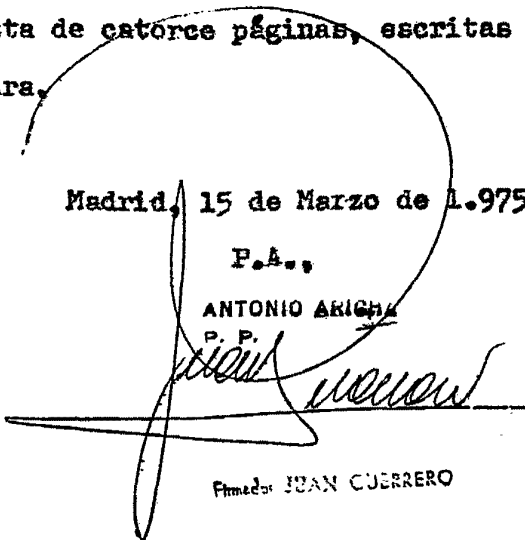
380 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria -
descriptiva, que consta de catorce páginas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 de Marzo de 1.975

P.A.,

ANTONIO ARIGA

P. P.



Firmado: JUAN CUERRERO