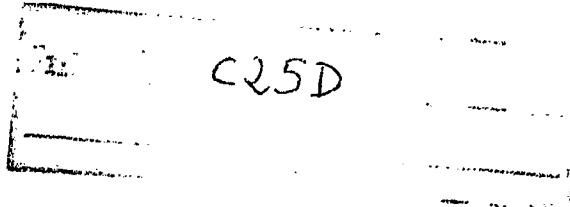


442591

3.ª COPIA

PATENTE DE INVENCION

VPA 74/7596 SPA.



Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE
BAÑOS DE ALUMINACION GALVANICA

Solicitante: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlín y München,
entidad alemana, residente en Wittelsbacherplatz
2, D-8000 München 2, República Federal Alemana.

5 Ya se conoce el agregar a los baños galvánicos
acuosos materiales formadores de brillo, en caso dado con
sustancias inactivas, para lograr precipitaciones brillantes
y de gránulo fino de cromo, níquel y cobre sobre los sustra-
tos a revestir. Para esta finalidad se han propuesto sustan-

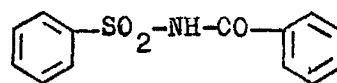
cias orgánicas, entre otras, ácidos sulfónicos, véase "Praktische Galvanotechnik", 1970, página 155.

5 El aluminio en su forma brillante o reflejante es de interés como reflector para los rayos de luz y de calor así como para una aplicación decorativa, especialmente también en relación con una ulterior anodización con las posibilidades en sí conocidas de teñir y estampar tales superficies.

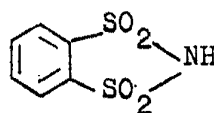
10 Se ha descubierto que se obtienen revestimientos de aluminio brillantes si a los medios de electrolito de aluminio orgánico apróticos, libres de oxígeno y de agua, se les agrega un aditivo como formador de brillo, que contiene como mínimo un grupo sulfimida y/o carbimida. Según la presente invención, están contenidos de 1 a 50 g de un aditivo por litro de medio de electrolito. El aditivo actúa simultáneamente como inhibidor del crecimiento cristalino.

15 Aditivos adecuados que actúan como formadores de brillo, esto es, que producen una influenciación de la electrocristalización en baños orgánicos de aluminio, por ejemplo, $(C_2H_5)_4N.Cl.2Al(C_2H_5)_3$ en solución toluénica y $NaF.2Al(C_2H_5)_3$ en solución toluénica, especialmente $NaF.2Al(C_2H_5)_3 \cdot 3,3 C_7H_8$ son, por ejemplo

20 N-benzoilbencenosulfamida



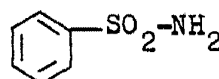
Benceno-o-disulfimida
(Tiosacarina)



en una concentración de 1-12 g/l

25 y

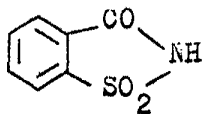
Bencenosulfonamida



Resultados especialmente favorables se obtiene con

o-benzosulfimida

en una concentración de
1-22 g/l



5 Ha demostrado ser especialmente una concentración de 5 a 15 g/l de o-benzosulfimida en el complejo $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3,3$ moles de tolueno como electrolito con respecto al brillo y ali-
samiento. El aluminio de brillo galvánico se precipita aquí sobre latón, cobre electropulido así como sobre hierro previa-
mente cuprizado y sobre aluminio pulido y aleaciones de alumi-
10 nio. Con $0,5 \text{ A/dm}^2$, $< 2,0 \text{ V}$ y 70 a 80°C se obtiene, con la con- centración del aditivo indicada, una precipitación de alumi-
nio brillante de buena adhesión. El brillo del aluminio obte-
nido asciende a $> 80 \%$ de un espejo de plata. Mediante un puli-
do ulterior breve se logra un brillo superior al 90% de un
espejo de plata.

15 Han demostrado ser especialmente adecuados los pro- ductos de reacción de aluminio orgánico, que se han obtenido de un compuesto orgánico de aluminio de fórmula general AlR_3 (R = alquilo) y un compuesto como mínimo con un grupo sulfimida y/o carbimida reactivo, preferentemente los produc-
20 tos de reacción de N-benzoilbencenosulfamida u o-benzosulfimi- da con trietilo de aluminio. Estos no reaccionan con los elec- trolitos y actúan inmediatamente como formadores de brillo. Además, se pueden dosificar fácilmente para mantener la preci- pitación del brillo.

25 Los productos de reacción se pueden emplear, tanto en forma sólida, preferentemente, sin embargo, como solución, para la separación de aluminio según la invención.

Estos aditivos son objeto de una solicitud de paten

te independiente. Según el procedimiento de la presente invención, se puede aplicar el aluminio directamente en capa brillante o reflejante sobre materiales conductores arbitrarios después de un correspondiente tratamiento previo, especialmente pulido eléctrico y/o carga anódica durante breve tiempo.

Especialmente, con respecto a una disminución de la viscosidad de efecto electroquímicamente favorable del electrolito, se le agregan a los electrolitos orgánicos de aluminio disolventes orgánicos. Son especialmente adecuados los hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno y xileno y también los éteres, preferentemente los éteres de alto punto de ebullición, tales como tetrahydrofurano, dipropil-, dibutil-éter, dioxanos, etc. Los electrolitos de esta clase se describen, por ejemplo, en las patentes alemanas 1 200 817 y 1 236 208.

Un brillo especialmente igualado se logra con la adición de reducidas cantidades, esto es, de un 0,2 a 0,8 % en peso, referido al peso del electrolito, de un agente gelificador tal como gelatina, éteres de celulosa hidrosolubles y similares. Para la aluminación brillante se pueden emplear intensidades de corriente de 0,1 a 10 A/dm², preferentemente 0,5 a 2 A/dm², y se puede trabajar a temperaturas en la zona entre 50 y 120°C, preferentemente entre 70 y 80°C. El límite superior de la temperatura del baño durante la aluminación brillante está dada por la estabilidad térmica del electrolito de aluminio orgánico, que por encima de 130°C disocia lentamente olefina y por el punto de ebullición del disolvente empleado. La separación de aluminio se puede efectuar bajo agitación continua, preferentemente, y ante todo, al tratarse de capas de aluminio mayores, mediante un tacto de cambio de

polaridad. Mediante esta separación de aluminio sin agitar durante algunos minutos, después, agitar sin precipitación de aluminio durante algunos segundos, se logra un recubrimiento con aluminio especialmente igualado sin ningún sombreado por efecto de agitación.

Sobre el metal pulido, libre de capa de coberturas a recubrir o bien material conductor, se obtiene, bajo la exclusión de aire y humedad, un revestimiento brillante, claro como plata, de firme adhesión de aluminio altamente puro. El espesor de la capa asciende, como es usual en la galvanotecnología, entre 10 y 30 μm . Pero también se pueden precipitar capas de aluminio brillante más gruesas y más delgadas. El aluminio brillante tiene un grado de pureza de como mínimo un 99,9 % de Al, independientemente del material de base, que se puede componer, por ejemplo, de cobre, latón, hierro, acero, aluminio, titanio, magnesio o de sus aleaciones o de cualquier otro material conductor, tal como, por ejemplo, grafito. Las capas de aluminio brillante galvánicas son eloxidables y teñibles sólidas a la luz.

El aditivo se puede agregar al electrolito en sustancia, preferentemente como solución y los baños de brillo son duraderos durante varios meses, siempre y cuando se mantengan exentos de aire y de humedad.

Medios de electrolito adecuados son los medios de electrolito apróticos, de aluminio orgánico, libres de oxígeno y de agua, preferentemente los electrolitos que contienen alquilo de aluminio. Electrolitos orgánicos de aluminio adecuados para la realización del procedimiento de la presente invención tienen la siguiente fórmula

$\text{MX.nAlR}^{\prime}\text{R}^{\prime\prime}\text{R} + m \text{ disolvente,}$

donde M significa un ión de metal alcalino o ión de onium cuaternario o terciario; X significa halógeno, preferentemente F^- o Cl^- ; n = 1, preferentemente 2 a 3 y R siempre un resto organilo, preferentemente un resto alquilo, especialmente etilo o metilo; R' y R son iguales y pueden ser un hidruro (H^-); R" puede ser igual a R' con restos iguales o diferentes y m puede ser 0, 1, 2, 3, 4 ó 5 (moles).

Mediante la aplicación de condiciones de precipitación definidas tales como condiciones especiales de corriente y de electrólisis, especialmente una intensidad de corriente inicial baja para formar los gérmenes (crecimiento epitáctico) y de corriente intermitente, se puede influenciar ventajosamente la forma de precipitación del aluminio galvánicamente precipitado. Se logra especialmente la precipitación directa en forma brillante o bien reflejante firmemente adherida sobre superficies previamente tratadas de metales y materiales conductores.

Las capas de aluminio brillante, obtenidas según la presente invención, se pueden emplear como espejos y reflectores para irradiadores de luz y de calor, así como también ondas de ultrasonido, al igual que para fines decorativos y para la protección contra la corrosión, en general, para el ennoblecimiento de superficies. Las más distintas piezas conformadas reciben así un aspecto ventajosamente decorado, tales como, por ejemplo, los elementos de construcción en la técnica dental, en la electrotécnica, en la industria del automóvil, de la aviación y del espacio.

La invención se explica con más detalle a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

En una célula de aluminación de electrodo central de 3 litros de capacidad con ánodo de chapa rafinal cilíndrica de 10 cm de altura y cátodo giratorio central con esclusa alternante abridada se recubren trozos cilíndricos de tubo de cobre de 80 mm de altura, 30 mm de diámetro y 2 mm de espesor de pared en el lado exterior con aluminio brillante galvánico.

Para ello se mezclan 2,3 litros de $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3,3 \text{C}_7\text{H}_8$ libre de oxígeno y de agua, bajo exclusión de aire y de humedad, en porciones, con un 0,5 % (11,5 g) de o-benzosulfimida como aditivo y a temperatura ambiente se disuelve bajo un gas inerte (N_2 o Ar) bajo agitación. El medio electrolito inicialmente totalmente incoloro presenta, después de la formación del formador de brillo orgánico de aluminio, una tonalidad de color amarillenta. Después de 4 horas se puede emplear el baño de aluminación para la aluminación brillante galvánica.

Los trozos de tubo de cobre se habían tratado previamente para la aluminación brillante galvánica por desengrasado en un baño de pervapor y electropulimentación en su superficie. Mediante secado por inmersión en metanol y acetona y ulterior enjuague en tolueno se mantiene la pieza hasta que sea aluminizada brillantemente en tolueno.

Para el recubrimiento con aluminio de brillo galvánico se fija un trozo de tubo de cobre así tratado previamente, aún húmedo de tolueno, en la fijación del cátodo y al mismo tiempo se contacta y a través de la esclusa de cambio se introduce, bajo gas inerte seco, en la célula de aluminación.

Con una temperatura del baño de electrolito de 70 a

80°C se regula la corriente de precipitación, de manera que, comenzando en 0, en el plazo de 15 minutos se logre una intensidad de corriente catódica de 1,0 A/dm²; después se mantiene esta intensidad de corriente durante otros 60 minutos. Durante todo el tiempo de la aluminación se interrumpe la corriente de precipitación después de, cada vez, 2 minutos durante un período de medio minuto para agitar, durante el cual el cátodo giratorio junto con la pieza tubular de cobre se gira en unas 200 rpm. Bajo estas condiciones de precipitación se obtiene capa de aluminio galvánica de unos 10 um de espesor con superficie brillante. El efecto de brillo corresponde aproximadamente en un 75 % a la fuerza de reflexión de un espejo de plata.

En igual forma se pueden producir, mediante tiempos de precipitación correspondientemente más largos, capas de aluminio brillante galvánicas de hasta 50 um de espesor en forma homogénea y claras como plata.

Para eloxilar se anodiza un trozo de tubo de cobre recubierto de una capa de aluminio brillante galvánica de unos 25 um de espesor después de recubrir las zonas de la superficie cúprica brillantes (especialmente la pared interior del tubo) con laca resistente al ácido en el baño GS de 18°C con una intensidad de corriente de 1,5 A/dm² durante 22 minutos. La capa eloxálica transparente, incolora, de unos 10 um de espesor, se puede teñir en el baño de teñido de 1/5 partes en volumen de amarillo de Al-latón (aproximadamente 1 g/l de H₂O) y 4/5 partes en volumen de amarillo Al-oro GLW (aproximadamente 1 g/l de H₂O) a 60°C durante 2 minutos hasta tener un color de oro y a continuación condensar durante 30 minutos en agua hirviendo. Se obtiene una capa eloxálica de aluminio brillante galvánico, de alto brillo, color de oro, con elevada

dureza y resistencia a la abrasión.

Ejemplo 2

5 A 230 cc del complejo $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3,3 \text{C}_7\text{H}_8$ se agregan bajo gas inerte, en el plazo de 4 horas, 23 g de o-benzosulfimida. Terminada la reacción se deja enfriar la solución de brillo así preparada.

10 Esta solución de reacción, que en comparación con el o-benzosulfimida sólido facilita considerablemente la dosificación, se puede agregar directamente a 2,03 l de $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3,3 \text{C}_7\text{H}_8$, que se encuentra en una célula de aluminación de electrodo central de 3 litros de capacidad según el ejemplo 1. Después de fuerte mezclado y calentar a 80°C se comienza con la electrólisis. La proporción de 10 g/l de o-benzosulfimida contenida en este complejo total de 15 2,3 litros actúa en la precipitación catódica de aluminio como formador de brillo o bien inhibidor.

Ejemplo 3

20 En una célula de electrólisis de 100 cc de capacidad con ánodos de Al laterales y una chapa de cátodo central de latón, se introducen, a 100 cc del complejo $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]/\text{Cl} \cdot 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. 2 moles de tolueno, 5 cc de una solución de reacción de o-benzosulfimida y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en proporción molar 1:2 en tolueno. Esto corresponde a un contenido de 10 g/l de 25 o-benzosulfimida. En este electrolito se precipitan durante 2 horas, como descrito en el ejemplo 1, con $0,5 \text{ A}/\text{dm}^2$, 10 μm de Al en forma brillante.

Ejemplo 4

En una célula de electrólisis, como descrito en el

ejemplo 3, se agregan a 100 cc del complejo $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3,3$ moles de tolueno 1 g de N-benzoilbencenosulfamida. Bajo las condiciones eléctricas, como descrito en el ejemplo 1, se precipitan 10 μm de Al sobre latón. Se obtiene una precipitación de Al brillante.

Ejemplo 5

En una célula galvánica, según el ejemplo 1, con un ánodo de Al rafinal y una pieza tubular cilíndrica de cobre o latón como cátodo, se encuentra como electrolito el complejo $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3,3 \text{C}_7\text{H}_8$.

A 2,3 l de electrolito fresco de $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot 3,3$ moles de tolueno se agregan 60 cc del aditivo obtenido de 23 g de o-benzosulfimida y 28,7 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Después de una buena mezcla a 80°C se aumenta la intensidad de corriente hasta en el plazo de una hora de 0 a $0,5 \text{ A}/\text{dm}^2$ y con esta intensidad de corriente se deja hasta que se haya alcanzado el espesor deseado en la capa de aluminio brillante precipitada. Durante toda la precipitación se interrumpe la corriente después de cada 2 minutos y cada vez se efectúa durante 30 segundos sin corriente. La capa de aluminio precipitada tiene un brillo de aproximadamente un 80 % en comparación con un espejo de plata.

Ejemplo 6

Piezas mecanizadas de hierro o de acero se pulen previamente en forma mecánica y se cuprizan con brillo galvánicamente. El espesor de la capa de cobre brillante necesaria, depende de la calidad del pulido previo mecánico y asciende entre 4 a 10 μm .

Para la aluminación brillante se desengrasa catódicamente la superficie de cobre en un baño desengrasador a 10 A/dm² hasta que la superficie de las piezas se pueda humectar impecablemente. Después se decapa con ácido sulfúrico diluido, se enjuaga bien y se lava con acetona y tolueno. La pieza se introduce aún húmeda con tolueno en la célula de aluminación brillante galvánica y se aluminiza con brillo según las indicaciones en el ejemplo 1. Después, se enjuaga el electrolito con isopropanol. Se obtiene una precipitación de aluminio, cuyo brillo corresponde aproximadamente en un 75 % al de un espejo de plata.

El brillo del aluminio se mide, en cada caso, con el aparato de medición universal modificado de la firma Dr. Bruno Lange/Berlín. El principio de la medición del brillo se basa en la reflexión de un rayo de luz en la superficie del objeto a comprobar, siendo el ángulo de incidencia y de reflexión del rayo de luz igual de grandes. La luz reflejada se mide con una célula fotoeléctrica y se indica en forma análoga a través de un galvanómetro de luz.

20

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar, que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Alemania, bajo el nº P 24 53 830.5, de fecha de 13 de noviembre de 1.974, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo

30

que se solicita Patente de Invencción por 20 años en España,
sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN LA OBTENCION DE BAÑOS DE ALUMINA-
CION GALVANICA, caracterizandose por lo siguiente:

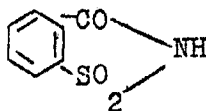
5 1.- Perfeccionamientos en la obtención de baños de
aluminación, caracterizados porque se combina un medio electro-
lito aprótico, de aluminio orgánico, libre de oxígeno y agua,
con 1 a 50 g/l, preferentemente 10 a 20 g/l de, como mínimo,
un aditivo con un grupo sulfimida y/o carbimida como formador
de brillo.

10 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, ca-
racterizados porque se introduce como mínimo un disolvente
aromático inerte.

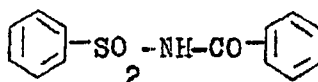
15 3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizados porque como electrolito se combina $\text{NaF} \cdot$
 $2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en solución toluénica.

4.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizados porque como electrolito se combina $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ en solución toluénica.

20 5.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1
a 4, caracterizados porque como aditivo se combina o-benzosul-
fimida de fórmula



25 6.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1
a 4, caracterizados porque como aditivo se combina N-benzofl-
bencenosulfamida de fórmula



30 7.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1
a 4, caracterizados porque como aditivo se sombina productos

de reacción de compuestos orgánicos con grupos sulfimida y/o carbimida y trietilo de aluminio.

5 8.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 4 y 7, caracterizados porque como aditivo se combinan productos de reacción de o-benzosulfimida y trietilo de aluminio.

9.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 4 y 7; caracterizados porque como aditivo se sombinan productos de reacción de N-benzoilbencenosulfamida y trietilo de aluminio.

10 10.- Perfeccionamientos en la obtención de baños de aluminación galvánica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 horas escritas a máquina por una sola cara.

13 NOV. 1975

Madrid,

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT,

de Berlin y München:

AGUIRRE, ALONSO Y ROBLES
p. Firmador: L. García Fernández

