

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
21		23	447771		
			FECHA DE PRESENTACION		
			11-5-76		

P.- 62.924

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
578.110	16-5-75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e25b	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE UN DEPO SITO ELECTROLITICO".		
71 SOLICITANTE (S)		
M&T CHEMICALS INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de America.		
72 INVENTOR (ES)		
SILVESTER PAUL VALAYIL		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

LFG

La presente invención se refiere a procedimientos y composiciones mejoradas para depositar electrolíticamente aleaciones de hierro con níquel, y/o níquel-cobalto. Más en particular, la invención se refiere al uso de un nuevo aditivo para mejorar el chapado de aleaciones de níquel y níquel-cobalto que contienen hierro.

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

Debido al coste mucho menor del hierro y sus sales, en comparación con el del níquel y cobalto y sus sales, sería muy deseable depositar electrolíticamente aleaciones de níquel, o de níquel y cobalto, con hierro, conteniendo un contenido apreciable de hierro, reduciendo así los costes de metal y sal. Se ha hallado que de las dos formas comunes de valencia del hierro, Fe^{+2} y Fe^{+3} , la forma ferrosa Fe^{+2} es la óptima para permitir el chapado de estas aleaciones, aunque los baños pueden tolerar en general concentraciones bajas de hierro Fe^{+3} . Sin embargo, el problema con chapar estas aleaciones de hierro ha sido que, debido a la presencia de concentraciones excesivas de Fe^{+3} , que se puede formar por oxidación al aire u oxidación anódica del Fe^{+2} , el Fe^{+3} tiende a separarse por precipitación como sales básicas, que no solo tienden de forma objetable a obturar las bolsas y filtros del ánodo, sino también a codepositarse, dando depósitos no satisfactorios. Estos últimos pueden mostrar turbidez o aspecto mate localizado, especialmente en áreas "de repisa", o bien, si la concentración de sal básica férrica en suspensión es excesivamente alta, puede haber una formación global de promontorios

microscópicos denominada a menudo "piel de naranja". Este problema de la precipitación de sales férricas básicas, por tanto, ha hecho hasta la fecha muy difícil de controlar la deposición electrolítica comercial de aleaciones de hierro con níquel o níquel y cobalto.

Para superar los problemas asociados con la formación de precipitados de sal férrica básica, hay varios enfoques posibles. Uno sería el uso de un agente reductor que tendiese a mantener sustancialmente todo el hierro en el estado Fe^{+2} . Aunque se dispone de tales agentes reductores, la mayoría tienden a ser inestables, formar productos de reducción perjudiciales, o afectar adversamente a las características del depósito o al control y comportamiento generales del baño.

Otro enfoque sería incorporar en el baño de revestimiento un aditivo que solubilice al Fe^{+3} por una acción de formación de complejo o quelación. Para que sea práctico, tal aditivo ha de tener las siguientes características:

1. Ha de ser relativamente estable bajo las condiciones de electrolisis, es decir, reductoras (cátodo) y oxidantes (ánodo).
2. Ha de ser compatible con otros aditivos que se usan individualmente o en combinación, como agentes de refinado de grano o abrillantamiento, es decir, no ha de afectar adversamente al comportamiento de estos otros aditivos.
3. Ha de ser relativamente barato, y no ser crítico en sus límites de concentración permisibles.
4. Ha de tolerar unas fluctuaciones bastante amplias en la concentración de Fe^{+2} en el baño.

Hay algunos compuestos formadores de complejos que pueden tener algunas de las características anteriores, pero en general se halla que son deficientes en otras.

5 Se ha descubierto que los monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos tienen características deseables, al poder ser oxidados y tener acción de formación de complejos con el ión férrico.

10 Un objeto de la presente invención es mejorar la deposición electrolítica de aleaciones de níquel y hierro y aleaciones de níquel-cobalto-hierro. Un objeto especial de la presente invención es proporcionar procedimientos y composiciones para producir depósitos electrolíticos buenos, que contienen hierro y níquel o hierro y níquel y cobalto, en amplia gama de concentraciones de aditivos, sin precipitación sustancial de sales férricas básicas. Un objeto
15 concomitante de la presente invención es chapar níquel, cobalto, o níquel-cobalto, donde el contenido de hierro depositado será muy bajo, generalmente muy por debajo de 1% en peso, p. ej. 0,025% de hierro, debido al contenido de impurezas de hierro en el baño. Un intervalo preferido de contenido de hierro puede ser 1-70%, y un intervalo de aleación muy preferido puede ser 5-50% de hierro en el depósito. Otros objetos de la invención serán evidentes por la siguiente descripción detallada de la invención.

25 DESCRIPCION DETALLADA

Según ciertos de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un depósito electrolítico que contiene al menos un metal elegido del
30

grupo que consta de níquel y cobalto, y que también contiene hierro, que comprende pasar una corriente desde un ánodo a un cátodo a través de una solución acuosa ácida de chapa-
5 pado que contiene al menos un miembro elegido del grupo que consta de compuestos de cobalto, compuestos de níquel, y que también contiene compuestos de hierro, proporcionando iones cobalto, níquel y hierro para depositar electrolíticamente cobalto o níquel o aleaciones de ambos, y también
10 aleaciones de hierro con cada uno o con ambos, comprendiendo la mejora la presencia de una cantidad eficaz de ácido bórico y 2 gramos por litro a 100 gramos por litro, en concentración individual o combinada, de al menos un miembro elegido del grupo que consta de monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos hidrolizables en agua, durante un pe-
15 riodo de tiempo suficiente para formar un depósito electro-lítico metálico bueno sobre dicha superficie de cátodo. Los sacáridos reducen al hierro férrico indeseable a hierro ferroso, y también impiden la oxidación del hierro ferroso al hierro férrico. Este poder reductor se debe en gran parte a la presencia de grupos aldehído o ceto en estos sacá-
20 ridos. Además, estos sacáridos forman fuertes complejos con el Fe^{+3} , permaneciendo dichos complejos en solución.

Son ejemplos típicos de estos sacáridos:

Monosacáridos

25

Glucosa

Fructosa

Xilosa

Arabinosa

Mannosa

30

Eritrosa

Gliceraldehído, etc.

Oligosacáridos

Maltosa, Celobiosa

Gentibiosa, etc.

Polisacáridos

Lactosa, Almidón, Celulosa

Los baños pueden contener una cantidad eficaz de al menos un miembro elegido del grupo que consta de:

(a) abrillantador primario;

(b) abrillantador secundario;

(c) abrillantador secundario auxiliar; y

(d) agente contra el picado.

Los sustratos sobre los que se pueden aplicar los depósitos electrolíticos que contienen níquel, que contienen cobalto, que contienen níquel-cobalto, que contienen níquel-hierro, o que contienen níquel-cobalto -hierro, de la presente invención, pueden ser metales o aleaciones metálicas tales como los que se someten comúnmente a deposición electrolítica y se usan en la técnica de galvanoplastia, tales como níquel, cobalto, níquel-cobalto, cobre, estaño, latón, etc. Otros metales base de sustrato típicos de los cuales se manufacturan artículos a chapar pueden incluir metales férricos tales como acero; cobre; estaño y sus aleaciones, tales como con plomo; aleaciones de cobre tales como latón, bronce, etc; cinc, particularmente en forma de piezas de colada en troquel a base de cinc; todos los cuales pueden llevar revestimientos de otros metales tales como cobre, etc. Los sustratos de metal base pueden tener una variedad de acabados superficiales, dependiendo del aspecto final deseado, que a su vez depende de factores tales como lustre, brillo, igualación, espesor, etc, del depósito de

galvanoplastia que contiene cobalto, níquel o hierro, aplicado sobre tales sustratos.

En el término "abrillantador primario", tal como aquí se usa, se pretenden incluir los compuestos aditivos de chapado tales como los productos de reacción de epóxidos con alcoholes alfa-hidroxiacetilénicos tales como 2-butil-1,4-diol dietoxilado ó 2-butil-1,4-diol dipropoxilado, otros compuestos acetilénicos, N-heterocíclicos o de azufre activo, colorantes, etc. Son ejemplos específicos de tales aditivos de chapado:

1,4-di-(β -hidroxietoxi)-2-butino

1,4-di-(β -hidroxi- γ -cloropropoxi)-2-butino

1,4-di-(β - γ -epoxipropoxi)-2-butino

1,4-di-(γ -hidroxi- γ -butenoxi)-2-butino

1,4-di-(2'-hidroxi-4'-oxa-6'-heptenoxi)-2-butino

cloruro de N-1,2-dicloropropenil-piridino

bromuro de 2,4,6-trimetil-N-propargil-piridino

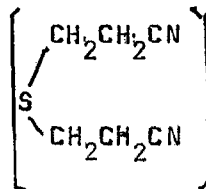
bromuro de N-alil-quinaldino

2-butín-1,4-diol

alcohol propargílico

2-metil-3-butín-2-ol

tiodipropionitrilo



tiourea

fenosafranina

fucsina

Cuando se usa solo en combinación, un abrillantador primario puede no producir efecto visual en el depósi

to electrolítico, o puede producir depósitos semilustrosos de grano fino. Sin embargo, los mejores resultados se obtienen cuando los abrillantadores primarios se usan con un abrillantador secundario, o un abrillantador secundario auxiliar, o ambos, para proporcionar el óptimo de lustre del depósito, velocidad de abrillantamiento, igualación, intervalo de densidad de corriente para chapado brillante, baja cobertura de densidad de corriente, etc.

En el término "abrillantador secundario", tal como aquí se usa, se pretenden incluir sulfonatos aromáticos, sulfonamidas, sulfonimidias, sulfinatos, etc. Son ejemplos específicos de tales aditivos de chapado:

1. sacarina
2. 1,3,6-naftalentrissulfonato trisódico
3. bencenomonosulfonato sódico
4. dibencenosulfonimida
5. bencenomonosulfinato sódico

Tales compuestos aditivos de chapado, que se pueden usar individualmente o en combinaciones adecuadas, tienen una o más de las siguientes funciones:

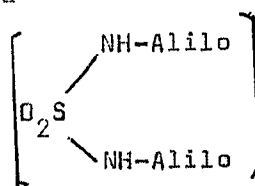
1. Obtener depósitos semilustrosos o producir un refino sustancial del grano, respecto a los depósitos usuales, apagados, mates, granosos, no reflectores, obtenidos de baños exentos de aditivos.
2. Actuar como agentes para comunicar ductibilidad, cuando se usan en combinación con otros aditivos tales como abrillantadores primarios.
3. Controlar las tensiones interiores de los depósitos, generalmente haciendo a la tensión

deseablemente de compresión.

4. Introducir contenidos controlados de azufre en los depósitos electrolíticos, para afectar deseablemente a la reactividad química, diferencias de potencial en sistemas de revestimiento compuestos, etc, disminuyendo así la corrosión, protegiendo mejor de la corrosión al metal de base, etc.

En el término "abrillantador secundario auxiliar", tal como aquí se usa, se pretenden incluir sulfonatos alifáticos o aromático-alifáticos, olefínicos o acetilénicamente insaturados, sulfonamidas o sulfonimidias, etc. Son ejemplos específicos de tales aditivos de chapado:

1. alilsulfonato sódico
2. 3-cloro-2-butenol-1-sulfonato sódico
3. β -estirensulfonato sódico
4. propargilsulfonato sódico
5. monoalilsulfamida ($H_2N-SO_2-NH-CH_2-CH=CH_2$)
6. dialilsulfamida



7. alilsulfonamida

Tales compuestos, que se pueden usar individualmente (usual) o en combinación, tienen todas las funciones dadas para los abrillantadores secundarios, y además pueden tener una o más de las siguientes funciones:

1. Pueden actuar impidiendo o minimizando el picado (actuando probablemente como aceptores de hidrógeno).

5 2. Pueden cooperar con uno o más abrillantadores secundarios y uno o más abrillantadores primarios, dando velocidades de abrillantamiento e igualación mucho mejores que las que se podrían alcanzar con uno cualquiera o dos cualesquiera de los compuestos alegidos de la totalidad de las tres clases:

- 10 (1) abrillantador primario;
(2) abrillantador secundario; y
(3) abrillantador secundario auxiliar usados solos o en combinación.

15 3. Pueden acondicionar la superficie del cátodo por envenenamiento catalítico, etc, de manera que las velocidades de consumo de los aditivos cooperadores (usualmente del tipo de abrillantador primario) se pueden reducir sustancialmente, aportando una mejor economía de funcionamiento y control.

20 Entre los abrillantadores secundarios auxiliares se pueden incluir también iones o compuestos de ciertos metales y metaloides tales como cinc, cadmio, selenio, etc. que, aunque en general no se usan actualmente, se han usado para aumentar el lustre del depósito, etc. Otros aditivos cooperadores de naturaleza orgánica, que pueden ser útiles,
25 son los compuestos de hidroxisulfonato de la patente de los EE.UU. nº 3.697.391; es decir, típicamente formaldehído bisulfito sódico, cuya función es hacer a los baños más tolerantes respecto a las concentraciones de abrillantador primario, aumentar la tolerancia para impurezas metálicas
30 tales como cinc, etc.

En el término "agente contra el picado", tal como aquí se usa, se pretende incluir un material (diferente y además del abrillantador secundario auxiliar), que actúa impidiendo o minimizando el picado por gas. Un agente contra el picado puede actuar también haciendo a los baños más compatibles con contaminantes tales como aceite, grasa, etc, por su acción emulgente, dispersante, solubilizadora, etc, sobre tales contaminantes, y favorecer así la consecución de depósitos mejores. Los agentes contra el picado son aditivos opcionales que se pueden usar o no usar, en combinación con uno o más miembros elegidos del grupo que consta de un abrillantador primario, un abrillantador secundario y un abrillantador secundario auxiliar. Entre los agentes contra el picado preferidos se pueden incluir el laurilsulfato sódico, lauril-étersulfato sódico y di-alcohilsulfosuccinatos sódicos.

A continuación se resumen composiciones típicas de baño que contiene níquel, que contiene cobalto, y que contiene níquel-cobalto, que se pueden usar en combinación con cantidades eficaces de aproximadamente 2 gramos por litro a 100 gramos por litro de los compuestos monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, y cantidades eficaces de aproximadamente 0,005-0,2 gramos por litro de los abrillantadores primarios, con aproximadamente 1,0-30 gramos por litro del abrillantador secundario, con aproximadamente 0,5-10 gramos por litro del abrillantador secundario auxiliar, y con aproximadamente 0,05-1 gramo por litro del agente contra el picado, aquí descrito.

Baños de galvanoplastia acuosos típicos que contienen níquel (que se pueden usar en combinación con canti-

dades eficaces de aditivos cooperadores) incluyen los siguientes, donde todas las concentraciones están en gramos por litro (g/l), a no ser que se indique otra cosa:

5

BAÑOS DE GALVANOPLASTIA ACUOSOS QUE CONTIENEN NIQUEL

TABLA I

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel	50	500	300
Cloruro de níquel	7,5	80	45
10 Acido bórico	10	55	45
pH (electrométrico)	3	5	4

La proporción entre iones níquel e iones hierro en el baño anterior es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1.

15

Un baño de niquelar típico del tipo sulfamato, que se puede usar en la práctica de la presente invención, puede incluir los siguientes componentes:

TABLA II

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
20 Sulfamato de níquel	50	400	375
Cloruro de níquel	1,5	60	45
Acido bórico	10	55	45
pH (electrométrico)	3	5	4

25

La proporción entre iones níquel e iones hierro en el baño anterior es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1

Un baño de niquelar típico exento de cloruro, del tipo sulfato, que se puede usar en la práctica de la presente invención, puede incluir los siguientes componentes:

30

TABLA III

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfato de níquel	50	500	400
Acido bórico	10	55	45
pH(electrométrico)	2,5	4	3,-3,5

Un baño de níquelar típico exento de cloruro, del tipo sulfamato, que se puede usar en la práctica de la presente invención, puede incluir los siguientes componentes:

TABLA IV

<u>Componente</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Sulfamato de níquel	50	400	350
Acido bórico	10	55	45
pH (electrométrico)	2,5	4	3,-3,5

La proporción entre iones níquel e iones hierro en el baño anterior es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1

Será evidente que los anteriores baños pueden contener compuestos en cantidades que caen fuera del mínimo y máximo preferidos antes expuestos, pero el funcionamiento más satisfactorio y económico se puede efectuar normalmente cuando los compuestos están presentes en los baños en las cantidades indicadas. Una ventaja concreta de los baños exentos de cloruro de las anteriores Tablas III y IV es que los depósitos obtenidos pueden estar sustancialmente exentos de tensión de tracción, y pueden permitir un revestimiento a gran velocidad, que implique el uso de ánodos de gran velocidad.

Los siguientes son baños de galvanoplastia acuosos que contienen cobalto y que contienen cobalto-níquel, en los que la combinación de cantidades eficaces de uno o más aditivos cooperadores, según la presente invención, dará como

resultado efectos beneficiosos.

BAÑOS DE GALVANOPLASTIA ACUOSOS QUE CONTIENEN COBALTO Y QUE
CONTIENEN COBALTO-NIQUEL

5 (Todas las concentraciones en g/l, a no ser que se indique otra cosa)

	<u>V. Baño de cobalto</u>	<u>Máximo</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Preferido</u>
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400	50	300
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	5	60
10	H_3BO_3	50	10	45
	<u>VI. Baño de cobalto</u>			
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500	50	400
	NaCl	50	5	30
	H_3BO_3	50	10	45
15	<u>VII. Baño de cobalto con mucho cloruro</u>			
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	350	25	225
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	350	25	225
	H_3BO_3	50	10	45
20	<u>VIII. Baño de aleación de cobalto-níquel</u>			
	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400	50	300
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	225	5	80
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	5	60
25	H_3BO_3	50	10	45
	<u>IX. Baño de cobalto con solo cloruro</u>			
	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	500	50	300
	H_3BO_3	50	10	45

30

X. Baño de cobalto con sulfamato	Máximo	Mínimo	Preferido
$\text{Co}(\text{O}_3\text{SNH}_2)_2$	400	50	290
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	5	60
H_3BO_3	50	10	45

5 La proporción entre iones níquel e iones hierro en el anterior baño es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1.

Las composiciones preferidas de baño que contiene cobalto pueden contener al menos aproximadamente 30 g/l de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y típicamente 20-50 g/l de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 10 También se pueden usar otros compuestos que tengan un catión compatible con el baño (es decir, un catión que no interfiera con el funcionamiento del baño), que proporcione al menos 7,5 g/l de ión cloruro Cl^- (y preferiblemente un mínimo de aproximadamente 9 g/l de Cl^-).

15 El pH de todas las anteriores composiciones acuosas ilustrativas que contienen níquel, que contienen cobalto, que contienen níquel-cobalto, y que contienen níquel-cobalto-hierro, se puede mantener durante el revestimiento a valores del pH de 2,5 a 5,0, y de preferencia de aproximadamente 3,0 a 4,0. Durante el funcionamiento del baño,
 20 el pH puede tender normalmente a subir, y se puede ajustar con ácidos tales como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, etc.

25 Los intervalos de temperatura de funcionamiento para los anteriores baños pueden ser aproximadamente 30 a 70°C, prefiriéndose las temperaturas comprendidas entre 45 y 65°C.

30 La agitación de los anteriores baños durante el chapado puede consistir en bombear la solución, mover la varilla del cátodo, agitación con aire, o combinaciones de

5 ellas. Para aplicaciones que implican la deposición de aleaciones que contienen hierro, a partir de baños en los que el hierro está predominantemente en estado ferroso de valencias (divalente), es preferible usar una agitación muy suave, es decir, mover la varilla del cátodo, para minimizar la oxidación al aire del hierro ferroso a férrico.

10 Para chapar aleaciones binarias o ternarias tales como níquel-cobalto, níquel-hierro o níquel-cobalto-hierro, los ánodos pueden consistir en los metales independientes de que se trate, adecuadamente suspendidos en el baño como barras, tiras o pequeños tochos en cestas de titanio. En tales casos, la proporción entre las áreas de ánodo metálico independientes se ajusta para que corresponda a la composición de aleación catódica concreta deseada. Para aplicar como revestimiento aleaciones binarias o ternarias también se pueden usar como ánodos aleaciones de los metales de que se trate, en tal proporción de tantos por ciento en peso de los metales independientes que corresponda a la proporción en tanto por ciento en peso de los mismos metales en los depósitos de aleación catódicos deseados. Estos dos tipos de sistemas de ánodo tendrán generalmente como resultado una concentración de iones metálicos en el baño bastante constante para los respectivos metales. Si con ánodos de aleación de proporción metálica fija tiene lugar algo de desequilibrio de iones en el baño, se pueden hacer ajustes ocasionales añadiendo la concentración correctiva apropiada de las sales metálicas individuales. Todos los ánodos se cubren adecuadamente, por lo general, con bolsas de tela o plástico, de la porosidad deseada, para minimizar la introducción en el baño de partículas metálicas, lodos del ánodo,

15

20

25

30

etc, que pueden migrar al cátodo, ya sea mecánica o electroforéticamente, dando carácter rugoso a los depósitos del cátodo.

5 Los siguientes ejemplos se someten para fines de ilustración solamente, y no se han de considerar como limitadores del ámbito de la invención en forma alguna.

EJEMPLO 1

10 Se preparó una composición de baño de niquelar combinando en agua los siguientes ingredientes, para proporcionar las concentraciones indicadas (en g/l, a no ser que se indique otra cosa).

	<u>Concentración(g/l)</u>
NiSO ₄ .7H ₂ O	380
NiCl ₂ .6H ₂ O	60
15 H ₃ BO ₃	45
Sulfato ferroso (FeSO ₄ .7H ₂ O)	40
Producto de reacción de butindiol con 2 moles de óxido de etileno	50 mg/l
20 Sacarinato sódico (0,6 moles H ₂ O)	4,0
Alilsulfonato sódico	2,3
Fructosa	20
pH	3,3

25 Un panel de latón pulido fué rayado con una sola pasada horizontal de esmeril de grano 2/0, dando una anchura de banda de aproximadamente 1 cm a una distancia de aproximadamente 2,5 cm desde el fondo del panel. Tras limpiar el panel, incluyendo el uso de una delgada capa fijadora de cianuro de cobre para asegurar una excelente limpieza física y química, se revistió en una cuba Hull de 267 ml a una

30

corriente de cuba de 2 amperios durante 10 minutos, a una temperatura de 50°C y usando agitación magnética. El depósito resultante tenía un grano uniformemente fino, estaba bien igualado, tenía aspecto brillante con excelente ducti-

5

EJEMPLO 2

Se repitió el Ejemplo nº 1 usando 40 g/l de sacarosa, un disacárido, en vez de fructosa, con los mismos resultados.

10

EJEMPLO 3

Se repitió el Ejemplo nº 1 usando 40 g/l de glucosa, un monosacárido, en vez de fructosa, con los mismos resultados.

EJEMPLO 4

15

Se repitió el Ejemplo nº 1 usando 20 g/l de lactosa, un disacárido, en vez de fructosa, con los mismos resultados.

EJEMPLO 5

20

Se preparó una composición de baño de galvanoplastia de níquel-hierro, combinando en agua los siguientes ingredientes para proporcionar las concentraciones indicadas:

25

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
$\text{Ni Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
Acido bórico	45 g/l
Alilsulfonato sódico	2,3 g/l
Sacarina	4,0 g/l
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10,0 g/l
Glucosa	10,0 g/l
Alcohol propargílico	20 mg/l
pH	3,8
Temperatura	54°C.

30

El depósito resultante era brillante, bastante igualado y dúctil.

EJEMPLO 6

5 Se preparó una composición de baño de galvanoplastia de níquel-hierro, combinando en agua los siguientes ingredientes para proporcionar las concentraciones indicadas:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
10	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20 g/l
	Acido bórico	45 g/l
	Alilsulfonato sódico	2,3 g/l
	Sacarina	4,0 g/l
	Almidón	10,0 g/l
15	Butindiol	40,0 mg/l

El baño se filtró y se sometió a un ensayo en cuba Hull. El depósito fué brillante, igualado, y la ductilidad fué mala.

EJEMPLO 7

20 Se preparó una composición de baño de galvanoplastia de níquel-hierro, combinando en agua los siguientes ingredientes para proporcionar las concentraciones indicadas:

	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
25	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
	Acido bórico	40 g/l
	Alilsulfonato sódico	2,3 g/l
	Sacarina	4,0 g/l
	Galactosa	10,0 g/l
30	Cloruro de 2,3-dicloro-propeno-piridinio	20,0 mg/l
	pH	3,5
	Temperatura	54°C.

El depósito resultante fué brillante, dúctil, y con bastante buena igualación.

EJEMPLO 8

Se preparó una composición de baño de galvanoplastia de níquel-hierro, combinando en agua los siguientes ingredientes para proporcionar las concentraciones indicadas:

5	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20 g/l
10	Acido bórico	45 g/l
	Alilsulfonato sódico	2,3 g/l
	Sacarina	4,0 g/l
	Dextrosa	10,0 g/l
	Butindiol	40,0 mg/l

15 El depósito resultante fué brillante, bien igualado, y dúctil.

EJEMPLO 9

Se repitió el Ejemplo nº 8, pero la cantidad de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se elevó a 40 g/l. El depósito resultante fué brillante, igualado, y de ductilidad deficiente.

20 EJEMPLO 10

Se preparó una composición de baño de galvanoplastia de níquel-hierro, combinando en agua los siguientes ingredientes para proporcionar las concentraciones indicadas:

25	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300 g/l
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/l
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40 g/l
	Alilsulfonato sódico	2,3 g/l
	Sacarina	4,0 g/l
30	Aducto de butindiol con 2 moles de óxido de propi- leno	20,0 mg/l
	Sacarosa	20,0 g/l

El depósito resultante estuvo bastante bien igualado, era brillante y dúctil.

EJEMPLO 11

5 Se repitió el Ejemplo nº 10 usando una mezcla de 10 g/l de glucosa y 10 g/l de ácido eritórbito, en vez de almidón. El depósito resultante era brillante, bien igualado y dúctil.

EJEMPLO 12

10 Se repitió el Ejemplo nº 10 usando una mezcla de 10 g/l de dextrosa y 10 g/l de gluconato sódico, en vez de almidón. El depósito resultante era brillante, dúctil y bien igualado.

EJEMPLO 13

15 Se repitió el Ejemplo nº 10 usando una mezcla de 10 g/l de glucosa y 10 g/l de citrato sódico. El depósito era dúctil, brillante, y bien igualado.

Aunque la presente invención se ha ilustrado por referencia a realizaciones específicas, para los expertos en la técnica serán evidentes modificaciones de las mismas que están claramente dentro del ámbito de la invención.

20

25

REIVINDICACIONES

30

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-

sentan 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:

5 1ª.- Un procedimiento mejorado para la preparación de un depósito electrolítico que contiene al menos un metal elegido del grupo que consta de níquel y cobalto, y que también contiene hierro, que comprende hacer pasar una corriente desde un ánodo a un cátodo, a través de una solución de chapado acuosa ácida que contiene al menos un
10 miembro elegido del grupo que consta de compuestos de níquel, compuestos de cobalto y compuestos férricos, que proporciona iones para depositar por galvanoplastia níquel, cobalto, aleación de níquel-cobalto, aleación de níquel-hierro, o aleación de níquel-cobalto-hierro, en el que la mejora
15 comprende la presencia de al menos un compuesto elegido del grupo que consta de monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, en concentración individual o combinada de 2 gramos por litro a 100 gramos por litro.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, don de dichos compuestos de níquel son sulfato de níquel y cloruro de níquel.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, don de dichos compuestos de níquel son sulfamato de níquel y cloruro de níquel.

25 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, don de dichos compuestos de cobalto son sulfato de cobalto y cloruro de cobalto.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, don de dichos compuestos de cobalto son sulfamato de cobalto y
30 cloruro de cobalto.

ME

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho compuesto férreo es sulfato ferroso o cloruro
ferroso.

5 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho monosacárido es glucosa.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho monosacárido es fructosa.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho monosacárido es xilosa.

10 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho monosacárido es arabinosa.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho monosacárido es mannososa.

15 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho monosacárido es eritrosa.

13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho monosacárido es gliceraldehído.

14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho oligosacárido es maltosa.

20 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho oligosacárido es celobiosa.

16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho oligosacárido es gentiobiosa.

25 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho polisacárido es lactosa.

18ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho polisacárido es almidón.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde dicho polisacárido es celulosa.

30 20ª.- Un procedimiento mejorado para la prepa-

ME

ración de un depósito electrolítico.

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


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

5

Madrid, 10 JUN 1976

P.A.

10

Alberto de Eizaburu
Por Poder


15

20

25

30



CMA.