



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	452.927	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		2.11.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 628.046	3.11.75	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR UN CHAPADO DE NIQUEL SOBRE UN SUSTRATO SIN EL USO DE LA ELECTRICIDAD"

71 SOLICITANTE (S)

SHIPLEY COMPANY INC. (File: 31676)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

2300 Washington Street, Newton, Massachusetts 02162, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Michael Gulla

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 64.407)

1 Esta invención se refiere a la deposición no electro-
lítica y autocatalítica de níquel, y tiene por objeto principal la —
provisión de una solución de chapado de níquel estabilizada.

5 El chapado no electrolítico hace referencia al cha-
pado reductor por vía química de un metal sobre una superficie activa —
en ausencia de una corriente eléctrica externa. Tales procedimientos y —
composiciones útiles para los mismos son conocidos y se utilizan comer-
cialmente en extensión importante. Las soluciones de níquel no electrolí-
ticas conocidas comprenden cuatro ingredientes primarios disueltos en agua.
10 Estos son (1) una fuente de iones níquel, (2) un agente reductor para —
los mismos tal como un hipofosfito, (3) ácido o álcali suficiente para —
proporcionar el pH requerido al cual son efectivas dichas composiciones,
y (4) un agente complejante para el níquel, suficiente para evitar su —
precipitación en la solución.

15 Las composiciones de niquelado arriba indicadas —
que contienen al mismo tiempo un agente oxidante y un agente reductor —
presentes en la misma solución tienen estabilidad limitada y tienden a —
entrar en reacción (descomponerse espontáneamente) con reducción de sus-
tancialmente todo el níquel existente en la solución. Se cree que un po-
20 sible mecanismo responsable de la iniciación de la reacción de inestabi-
lización de la solución no electrolítica es la introducción en dicha so-
lución no electrolítica de iones o partículas metálicas del metal catalí-
tico utilizado para catalizar un sustrato antes de la deposición — a
saber, paladio en forma iónica o coloidal. El metal catalítico en solu-
25 ción se cree que contribuye a la formación de pequeñas cantidades de par-
tículas metálicas de níquel que catalizan la reacción de chapado en la —
solución más bien que sobre la superficie a chapar.

Para evitar la descomposición espontánea de un ba-
ño de chapado, es habitual incluir estabilizadores en la composición que
30 proporcionan resistencia contra la reacción de inestabilización y que —

1 acrecientan el intervalo de concentración y temperatura útil de la so-
lución sin destruir la capacidad de la solución para depositar níquel por
reducción sobre las superficies catalíticas en contacto con ella. Son -
bien conocidos los agentes estabilizadores de la técnica anterior. Mu-
5 chos de dichos estabilizadores son venenos del catalizador e impiden la
deposición en concentraciones que excedan de varias partes por millón -
referidas a la solución. Otros degradan las propiedades del depósito, -
ocasionando al estabilizador depósitos mates y quebradizos que tienen -
una deficiente resistencia a la corrosión.

10 De acuerdo con la invención que se describe en es-
ta memoria, se proporciona una solución de chapado no electrolítico para
níquel y sus aleaciones que contiene un compuesto orgánico sustituido -
con yodo como estabilizador. Tal estabilizador debe ser soluble en la
solución en la proporción de al menos una parte por millón de partes de
15 solución. La solubilización en la solución puede mejorarse mediante el -
uso de compuestos orgánicos sustituidos con yodo que tengan sustitución
polar además de la sustitución con yodo. La adición de los compuestos y
dados a la solución de chapado no degrada las propiedades del depósito.

20 Excepto en lo que respecta a la adición del com-
puesto orgánico sustituido con yodo como se ha descrito arriba, la com-
posición del baño de chapado es convencional. El níquel se incluye en -
el baño en la forma de una sal tal como sulfato de níquel. Un agente -
complejante tal como ácido hidroxiaacético y un agente reductor tal como
hipofosfito, un aminoborano o un borohidruro, se incluyen también en la
25 solución, así como un agente para proporcionar el pH requerido por la -
solución. Otras sustancias utilizadas convencionalmente en las solucio-
nes de niquelado no electrolítico pueden incluirse también, tales como,
por ejemplo, para mejorar las propiedades del chapado o incrementar la
humectabilidad de la superficie que se está chapando, o para actuar como
30 estabilizador secundario.

1 Soluciones de níquel no electrolíticas típicas de acuerdo con la invención tendrán ingredientes comprendidos en los intervalos de concentración siguientes:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>
5	Sulfato de níquel hexahidratado (g/l)	20	—	—	30
	Cloruro de níquel hexahidratado (g/l)	—	30	24	—
	Cloruro cuproso (partes por millón)	—	—	—	30
	Acido hidroxiaético (100%) (g/l)	28	—	—	30
	Etilendiamina (g/l)	—	60	—	—
10	Borohidruro de sodio (g/l)	—	0,5	—	—
	Hipofosfito de sodio monohidratado (g/l)	30	—	—	15
	Dimetilaminoborano (g/l)	—	—	2	—
	Hidróxido de amonio (hasta pH)	4,5	—	—	—
	Hidróxido de sodio (hasta pH)	—	14	—	—
15	Acido acético (hasta PH)	—	—	5	4,5
	Estabilizador de yodo	Desde 1 ppm hasta la saturación.			
	Agua	Hasta 1 litro			

20 Debe entenderse que las concentraciones arriba indicadas son preferidas, pero no son críticas. Son posibles variaciones sin desviarse del alcance de la invención. Con relación al compuesto orgánico sustituido con yodo como estabilizador, la concentración frecuentemente no es crítica, dado que la mayoría de tales compuestos no son suficientemente solubles en la solución para dar una cantidad suficiente para retardar la velocidad de chapado. No obstante, cuando el compuesto

25 yodado es altamente soluble en la solución, p. ej., en exceso de 250 partes por millón de partes de la solución, debido a sustitución polar o a otras causas, deben tomarse ciertas precauciones para las concentraciones superiores a fin de impedir la retardación de la velocidad de chapado. Así, puede emplearse una experimentación de rutina simple para determinar

30 la concentración óptima del compuesto yodado necesaria para conseguir —

1 una estabilización efectiva sin retardación de dicha velocidad. Para los
compuestos escasamente solubles, la concentración máxima puede ser la satu-
ración o un exceso sobre la saturación, en cuyo caso el exceso está dis-
ponible para la reposición a medida que el compuesto de yodo se consume,
5 por ejemplo por escurriduras.

Una vez indicados ya los parámetros generales arri-
ba descritos, más específicamente, la concentración puede estar compren-
dida entre un valor tan bajo como 1 parte por millón y la cantidad que -
retarda la deposición, típicamente hasta un valor tan alto como 2500 par-
10 tes por millón o más, dependiendo del compuesto de yodo específico utili-
zado, aunque preferiblemente la concentración de estabilizador varía en-
tre 10 y 1500 partes por millón de solución y más preferiblemente entre
25 y 250 partes por millón. Como se ha indicado arriba, debe entenderse
que muchos compuestos orgánicos sustituidos con yodo son muy escasamente
15 solubles en la solución acuosa de chapado. Para los fines de esta inven-
ción, el compuesto necesita sólo ser soluble en la proporción necesaria
para estabilizar la solución, lo cual, para muchos compuestos compendi-
dos dentro del alcance de esta invención, requiere solubilidad sólo en -
la proporción de al menos 1 parte por millón de partes de la solución.

20 De acuerdo con la realización preferida de esta -
invención, el compuesto de yodo está sustituido también con al menos un
grupo polar adicional para mejorar la solubilidad y deseablemente, el yo-
do está unido directamente a un átomo de carbono. Ejemplos de tales gru-
pos polares incluyen halógeno -p, s, j., cloro, bromo, y fluoro; nitro, ni-
25 troso, sulfonato, carboxilo, amino, con inclusión de grupos amino susti-
tuidos, hidroxilo, ciano (si se utiliza en concentraciones que no enve-
nenen la solución), etc. Los compuestos orgánicos sustituidos con yodo -
típicos que pueden utilizarse como estabilizadores incluyen yodoacetani-
lida, ácido yodoacético, yoduro de alilo, ácido yodoalfiónico, p-yodoa-
30 nilina, o-yodoanisol, yodobenceno, ácido yodobenzoico, metenamina, yodo-

1 bencilato, yodoclorohidroxiquinoleína, yodobromohidroxiquinoleína, 3-yo-
do-1,2-dihidroxipropano, alofanato de yodoetilo, yodoformo, 3,5-diyodo-
tirosina, yodohexamidina, diclorhidrato, 3,5,3-triyodotironina, ácido
5 7-yodo-8-hidroxi-quinolin-5-sulfónico, α -yodo-isovalerilurea, 3-yodome-
til-1-metil-2-mercaptoimidazol, cloruro de p-yodofenilsulfonilo, yodofta-
leín-sodio, yodopiracet, yodopiridina, yodosobenceno, ácido o-yodosoben-
zoico, y ácido m-yodosalicílico. De entre los citados, los compuestos -
más preferidos son los ácidos aromáticos mononucleares.

10 En una realización preferida de esta invención, -
el compuesto de yodo se utiliza como estabilizador en combinación con -
un estabilizador de la técnica anterior. Quizás el grupo más ampliamente
utilizado de estabilizadores son los compuestos que contienen azufre di-
valente, utilizados en cantidades que van desde trazas hasta la cantidad
15 necesaria para evitar la deposición —esto es, menos de 50 partes por -
millón de partes de la solución (ppm). Se describen muchos estabilizado-
res de azufre en la Patente de los Estados Unidos Nº 3.361.540, incorpo-
rada aquí como referencia. Ejemplos representativos de tales compuestos
de azufre son sulfuro de sodio, sulfuro de potasio, tiocianato de sodio,
ditionato de potasio, tiosulfato de sodio, tiourea, 2-mercaptobenzotia-
20 zol, 1,2-etanoditio, 2,2'-tiodietanol, ditioglicol, y ácido tioglicóli-
co.

Hay otros estabilizadores en la técnica anterior
además de los compuestos de azufre divalente utilizados en combinación
con el estabilizador de la invención. Otra de las clases de estabiliza-
25 dores comprende los compuestos cianurados solubles en agua como los que
se han descrito en la Patente de los Estados Unidos Nº 3.310.430. De ta-
les compuestos son típicos los cianuros de sodio y de potasio, gliconi-
trilo, iminodiacetonitrilo y 3,3'-iminodipropionitrilo. El compuesto cia-
nurado se utiliza en una cantidad aproximadamente igual a la del compues-
30 to de azufre divalente. Otra clase de estabilizadores son los alcoholes

1 acetilénicos, tales como los que se han descrito en la Patente de los
EE.UU. Nº 3.457.089. Tales compuestos incluyen etinilciclohexanol, metil
butinol, dimetilhexinol, y análogos. Finalmente, el ion plomo (Pb^{++}) es
otro estabilizador efectivo en cantidades menores que 50 ppm.

5 Las soluciones de chapado no electrolítico varían
un tanto erráticamente en su estabilidad. Esto se debe al hecho de que
la iniciación del mecanismo de la reacción de inestabilización del baño
es debida a menudo, además de al mecanismo arriba descrito, a la presen
cia de impurezas o partículas de polvo fino en solución que son difíci
10 les de controlar o eliminar. Por esta razón, para obtener resultados que
reflejen la influencia estabilizadora del estabilizador añadido, se ace
leró la descomposición de la solución de chapado por utilización de 1 -
litro del baño de ensayo a $93,3^{\circ}C$ en presencia de aluminio activado de
elevada área superficial --p.ej., un área superficial de 465 cm^2 por li
15 tro de solución. El aluminio se activó por una inmersión de cinco minu
tos en una solución al 50% en volumen de ácido clorhídrico concentrado
seguida por un enjugado con agua. En estas condiciones, la solución de
chapado del Ejemplo 1 anterior sin estabilizador se descompuso en apro
ximadamente uno a dos minutos. La descomposición se alcanza en el momen
20 to después de la inmersión del aluminio en que se observa una deposición
considerable de níquel en la solución con o sin inmersión de un substra
to en dicha solución. En los primeros experimentos se utilizó ácido o-yo
dobenzoico como estabilizador en la solución del Ejemplo 1. Los resulta
dos se muestran en la Tabla 1, en la que el tiempo de descomposición pa
25 ra el baño de chapado se indica en función de la concentración del esta
bilizador.

Tabla 1

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Acido o-yodobenzoico (mg/l).</u>	<u>Tiempo de descomposición (min.)</u>
5	0	2
6	25	75
7	50	190
8	100	> 240
9	500	> 240
10	2,500	> 240

En los ejemplos anteriores, debe observarse que la mayoría de los tiempos de descomposición se han redondeado a los cinco minutos más próximos. La razón de ello es que la descomposición es una medida subjetiva dado que no es instantánea, sino que más bien se inicia y va haciéndose progresivamente más acusada a lo largo de un período de tiempo, siendo precisos típicamente de cinco a diez minutos para una descomposición completa. Se realizó un intento de registrar el tiempo de descomposición en un momento en que la descomposición era severa, pero este tipo de determinación lleva asociado el error experimental.

Se repitió el procedimiento arriba indicado utilizando otros compuestos orgánicos sustituidos con yodo en un baño de níquel que tenía la siguiente formulación:

Sulfato de níquel hexahidratado (g/l)	20
Acido málico (g/l)	20
Hipofosfito de sodio (g/l)	20
Hidróxido de amonio	Hasta pH 5
Agua	Hasta 1 litro

La formulación anterior en ausencia de un estabilizador se descomponía en 4 minutos. Con un estabilizador orgánico sustituido con yodo se obtuvieron las estabilidades siguientes:

	<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Estabilizador</u>	<u>Cantidad (mg/l)</u>	<u>Tiempo de descomposición (min)</u>
1	11	ácido 5-yodosalicílico	150	15
	12	ácido 3-yodopropiónico	100	10
	13	ácido 3-yodopropiónico	200	50
5	14	ácido 2-amino-5-yodobenzoico	200	20
	15	o-yodohipúrico	100	15
	16	o-yodohipúrico	200	30
	17	yodoacético	100	> 60
	18	yodoacetamida	100	> 60
10	19	m-yodobencilamina	100	10
	20	m-yodobencilamina	200	15

Debe entenderse que los estabilizadores de esta invención se comportan de modo igualmente satisfactorio con otras soluciones para níquelado tales como la solución de chapado del Ejemplo 11 de la Patente de los EE. UU. Nº 3.832.168, incorporada aquí como referencia. Empleando ácido yodobenzoico en la formulación del Ejemplo 11 o en las formulaciones de los Ejemplos 2 y 3 anteriores en una concentración de 250 ppm, el tiempo de descomposición excederá de 60 minutos.

Ejemplo 21

Para determinar el efecto de varios de los estabilizadores antes citados sobre las propiedades de chapado de un baño y las propiedades funcionales de los depósitos de níquel formados a partir de aquél, se siguió la secuencia de chapado siguiente:

a. Se sumergió una pieza de acero de bajo contenido de carbono en un desengrasador constituido por un disolvente orgánico durante 2-3 minutos.

b. Se secó la pieza y se sumergió en una solución de limpieza de 59,9 gramos por litro de Electrolimpiador Anódico Maxiamp ("Anodic Electroclean Maxiamp") durante 2-3 minutos a una temperatura de aproximadamente 85°C.

1 c. Se enjuagó dos veces y se decapó al ácido en -
Activator 1424 a una temperatura de aproximadamente 74°C.

5 d. Se enjuagó y se chapó con la solución de níquel
lado hasta el espesor requerido a una temperatura de aproximadamente -
93°C.

10 Se utilizó el procedimiento de chapado arriba in-
dicado con las formulaciones de los ejemplos 6, 8, 10 y 17. En todos -
los casos, se obtuvieron depósitos que tenían propiedades satisfacto-
rias. Se señala que la velocidad de chapado en algunos de los ejemplos -
se redujo algo, particularmente en aquellos ejemplos en los que la can-
tidad de estabilizador total era de 500 miligramos por litro o más.

EJEMPLOS 22-26

Se añadieron estabilizadores secundarios conven-
cionales al baño del ejemplo 6 con los resultados siguientes:

Ejemplo Nº	<u>Estabilizador</u>	<u>Cantidad (ppm)</u>	<u>Tiempo de descompo- sición (min).</u>	
22	cianuro de sodio	5	120	
23	acetato fenilmercurico	20	120	
24	2-mercaptobenzotiazol	5	120	
25	butindiol	20	120	
20	26	acetato de plomo	5	120

De lo que antecede, puede verse que el estabiliza-
dor secundario mejora acusadamente la estabilidad de los baños.

25

30

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para depositar un chapado de níquel sobre un sustrato sin el uso de la electricidad, comprendiendo dicho procedimiento las operaciones de (a) limpiar el sustrato por contacto con un disolvente a fin de eliminar la grasa y el aceite; (b) hacer que la superficie resulte catalítica a la deposición de níquel ac
15 tivando el sustrato con una solución ácida si el sustrato es metálico y de por sí catalítico a la deposición no elec
20 trolítica, o catalizando el sustrato por contacto con una solución ácida que contiene paladio si el sustrato es no metálico o bien es metálico, pero no es de por sí catalíti
25 co; y (c) poner en contacto el sustrato con una solución de níquel no electrolítico que comprende una fuente de iones níquel, hipofosfito en calidad de agente reductor pa
30 ra los iones níquel, ácido o álcali suficiente para propor
 cionar un pH al cual sea operativa la solución, un agente
 acomplejante para los iones níquel y un estabilizador que
 comprende al menos un compuesto orgánico sustituido con
 yodo.

 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el estabilizador es soluble en la solución en una cantidad de al menos 1 miligramo por litro.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la concentración total de estabilizador varía entre 10 y 1500 miligramos por litro.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la concentración de estabilizador varía entre 25 y 250 miligramos por litro.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el estabilizador está sustituido con grupos polares además de contener la sustitución de yodo.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el compuesto orgánico sustituido con yodo tiene un enlace directo de yodo a carbono.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el estabilizador es ácido o-yodobenzoico.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el estabilizador es ácido yodoacético.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que la solución contiene un estabilizador secundario.

10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que el estabilizador secundario se selecciona de entre el grupo de compuestos de azufre, compuestos acetilénicos, compuestos de plomo, compuestos de mercurio y compuestos de cianuro.

11ª.- Un procedimiento para depositar un chapado de níquel sobre un sustrato sin el uso de la electricidad.

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

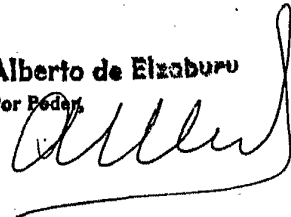
Esta Memoria consta de trece hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 16.DIC.1977

5

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes



10

15

20

25

30

14127

MPB.-