



ESPAÑA

ES	(11) NUMERO	A 1
	(21)	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	637.529	4-12-75	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALIACIONES BRILLANTES DEL MISMO"

(71) SOLICITANTE (S)

McGean Chemical Company Inc.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

CLEVELAND, OHIO (EE.UU.), 1250 Terminal Tower

(72) INVENTOR (ES)

Sidney C. Beach  
Jack D. Fellman  
J.D. Little

(73) TITULAR (ES)

McGean Chemical Company Inc.

(74) REPRESENTANTE

Don Antonio ARICHA FERNANDEZ

POOR  
QUALITY

El objeto de la invención es proporcionar un método de obtención de satisfactorios electrodepósitos brillantes de níquel, níquel-cobalto y níquel-hierro, al tiempo que se reduce al mínimo la cantidad de energía necesaria para calentar el baño galvanizador a una adecuada temperatura de galvanizado, cuyo método comprende el control de la formulación básica del citado baño, que incluye agentes de adición, y el electrodepósito del metal deseado a una temperatura comprendida entre 85 y 115° F aproximadamente.

En la técnica del galvanizado con níquel y aleaciones del mismo, se consume una considerable cantidad de energía para calentar las soluciones, pues la mayoría de tales procesos de galvanizado opera con óptimas temperaturas de baño comprendidas entre 140 y 165° F. La mayor parte del calentamiento se efectúa mediante vapor de agua, que requiere el uso de combustibles fósiles, tales como gas o petróleo.

En vista de la potencial escasez de combustibles, esta invención ha sido dirigida hacia la conservación de energía, principalmente en el terreno de los depósitos brillantes por galvanización de níquel, níquel-cobalto y níquel-hierro.

En el pasado, la utilización de formulaciones de níquel brillante a bajas temperaturas ha creado problemas tales como la aparición de depósitos quemados o nodulares en las zonas de elevada densidad de corriente y la imposibilidad de formación de un buen brillo en los depósitos y de una nivelación. En efecto, recientes experimentos han demostrado que las formulaciones químicas básicas normalmente empleadas en el galvanizado con níquel, tales como la solución de Watts, que contiene aproximadamente 300 g/litro de

sulfato de níquel, 60 g/litro de cloruro de níquel y 6 onzas/galón de ácido bórico, y en la que el pH varía entre 2,8 y 4,5 aproximadamente, no producen satisfactorios depósitos brillantes a temperaturas inferiores a unos 120°F, debido principalmente a la tendencia a formarse considerables depósitos quemados y nodulares en las zonas de elevada densidad de corriente.

Es de destacar que la técnica anterior se halla repleta de literatura relativa a varios métodos y técnicas de electrodepósito de níquel y aleaciones del mismo. Sin embargo, tal literatura no ofrece ninguna enseñanza de la que pueda decirse que sugiere ni siquiera remotamente el objeto de la presente invención, tal como a continuación se describe y reivindica.

Se ha observado que, con ciertas modificaciones de las formulaciones básicas del baño, pueden obtenerse depósitos enteramente satisfactorios de níquel brillante y de ciertas aleaciones del mismo, al tiempo que se opera a temperaturas en el baño de galvanizado comprendidas entre 85 y 115°F aproximadamente, evitando así el consumo de notables cantidades de energía. Determinados experimentos han mostrado la posibilidad de iniciar una operación de galvanizado con níquel o aleación suya a temperaturas tan bajas como de unos 75°F y que el calor generado por los vatios consumidos durante el galvanizado es todo el requerido para mantener la temperatura del baño a un nivel al que se obtienen depósitos satisfactorios. Se reconoce que cuando se opera a temperaturas inferiores se requiere una cantidad ligeramente mayor de energía eléctrica, debido a la disminución de conductividad en la solución, pero este uso adicional de energía es ínfimo en comparación con las econo-

65 mías realizadas mediante la reducción o eliminación de las necesidades de calor externo precisas para mantener las anteriores soluciones de galvanizado con níquel a las temperaturas óptimas.

70 En relación con la práctica de la presente invención, se ha descubierto, inesperadamente, que reduciendo la concentración total de iones de níquel en el baño galvanizador tal como se describe luego con detalle, y mediante la incorporación en el mismo de combinaciones únicas de agentes de adición orgánicos (más adelante expuestos), pueden obtenerse satisfactorios depósitos y al mismo tiempo reducir al mínimo la cantidad de energía necesaria para calentar dicho baño a una adecuada temperatura de galvanizado. La combinación de baja concentración de iones de níquel con los agentes de adición que se expone en esta invención produce suficiente polarización de las zonas de elevada densidad de corriente y por consiguiente altera el esquema normal de distribución de corriente, de manera que se evitan depósitos quemados o nodulares. Un ensayo extensivo indica que los depósitos de la invención se consiguen sin pérdida de eficacia catódica o anódica, en comparación con un baño de formulación Watts.

85 Asimismo, en la práctica de la presente invención, se advierte que la reducción en las cantidades requeridas de sustancias químicas de níquel disminuye más aún el costo de utilización de una solución galvanizadora de níquel, ya que las pérdidas de sales debidas a arrastres y salpicaduras son automáticamente reducidas, lo cual a su vez reduce proporcionalmente los costos de sustituciones y tratamiento de residuos.

90 En un aspecto, la invención se relaciona con un método

95 de obtención de un depósito a base de níquel brillante, es decir, un depósito de níquel, níquel cobalto o níquel-hierro sobre un sustrato, controlando las características del baño a fin de minimizar la cantidad de energía necesaria para calentarlo a una adecuada temperatura de galvanizado.

100 Más específicamente, la presente invención se relaciona con un método de obtención de un electrodepósito a base de níquel brillante sobre un sustrato mediante paso de corriente eléctrica a través de un baño galvanizador ácido acuoso que contiene iones del metal a electrodepositar, al tiempo que se reduce al mínimo la cantidad de energía necesaria para calentar dicho baño a una adecuada temperatura de galvanizado. Este método comprende la provisión de

105 un baño galvanizador ácido acuoso dotado de un pH comprendido entre 2,8 y 5,0 aproximadamente (ordinariamente estabilizado por medio de un agente neutralizador, tal como ácido bórico), que contiene aproximadamente de 25 a 60 g/litro de iones de níquel, una cantidad efectiva de iones cloruros para causar una satisfactoria corrosión anódica durante la formación del electrodepósito, una cantidad efectiva de, por lo menos, un abrillantador primario soluble en el baño, de la primera clase y que contenga un grupo sulfo-oxígeno, y una cantidad efectiva de, por lo me-

115 nos, un abrillantador secundario (tal como aquí se describe) soluble en el baño; y el mantenimiento del citado baño galvanizador a una temperatura comprendida entre 85 y 115 °F, aproximadamente, mientras se pasa suficiente corriente eléctrica a través de aquél para determinar el depósito del metal deseado sobre el sustrato.

120

En la anterior práctica de la invención, el baño galvanizador contiene aproximadamente de 25 a 60 g/litro de los

125 iones metálicos a galvanizar. En consecuencia, cuando se -  
desea obtener un depósito de níquel-cobalto, se sustituye  
una cantidad adecuada de los iones de níquel por iones de  
cobalto, los cuales se hallarán presentes en una propor-  
ción comprendida entre una cantidad ínfima y 15 g/litro. -  
130 De igual modo, cuando se desee obtener un depósito de ní-  
quel-hierro, se sustituirá una cantidad adecuada de los -  
iones de níquel por iones ferrosos, los cuales estarán en  
una proporción comprendida entre una cantidad también ínfima y 15 g/litro aproximadamente. Evidentemente, cuando se  
135 incluyan iones ferrosos en el baño, deberá usarse una can-  
tidad efectiva de agente quelador para impedir la precipi-  
tación de tales iones.

En relación con la anterior descripción de la práctica  
de esta invención, debe destacarse que la expresión "base  
140 de níquel" abarca al níquel, aleaciones de níquel-cobalto  
y aleaciones de níquel-hierro.

Además, la presente invención se relaciona con nuevos -  
baños galvanizadores que se utilizan en relación con los -  
diversos métodos expuestos en general anteriormente.

145 Descripción de las versiones preferidas de la invención

Tal como se indica anteriormente, los intentos de utili-  
zación de baños galvanizadores brillantes convencionales -  
del tipo Watts, a bajas temperaturas economizadoras de -  
energía, han resultado insatisfactorios, debido principal-  
150 mente a la formación de depósitos nodulares y a la imposi-  
bilidad de obtener un buen brillo en el depósito y de con-  
seguir una nivelación. En un intento realizado para vencer  
estos problemas, se ha descubierto inesperadamente la posi-  
bilidad de obtener depósitos brillantes y nivelados de ní-  
155 quel y aleaciones suyas, al tiempo que se opera a bajas -

temperaturas economizadoras de energía, si (1) se mantiene el pH del baño a un nivel del orden de 2,8 a 5,0 aproximadamente (de ordinario por medio de un agente neutralizador, tal como ácido bórico), (2) la concentración del ion metálico a galvanizar es del orden de 25 a 60 g/litro aproximadamente, (3) la temperatura del baño se regula de modo que varíe entre 85 y 115 °F, aproximadamente, (4) se halla presente una cantidad efectiva de ion cloruro para causar una corrosión satisfactoria del ánodo durante el galvanizado, (5) se utiliza un abrillantador primario de la primera clase para obtener un depósito granular fino y (6) se utiliza un abrillantador secundario (del tipo descrito) para obtener un depósito totalmente brillante y dúctil.

170 Utilizando la anterior técnica, se obtiene un depósito que posee propiedades de nivelación y brillo equivalentes a las obtenidas con baños de níquel brillante convencionales a elevadas temperaturas.

175 Los agentes de adición primarios o abrillantadores de la primera clase empleados en la práctica de esta invención incluyen los compuestos sulfo-oxigenados arilos y alquilos, tales como ácidos sulfónicos y sus sales metálicas, sulfóxidos, sulfonamidas, sulfonimidias y sulfonas. Principalmente, estos compuestos se usan para obtener un depósito granular fino. Como tales compuestos son bien conocidos de los expertos en la materia, no se expondrán aquí con mayor detalle.

185 En la siguiente Tabla I, se exponen compuestos específicos que han resultado ser especialmente efectivos para este fin. Las concentraciones de esos materiales y sus combinaciones variarán ampliamente, pero en general su con-

concentración total en el baño estará comprendida aproximadamente entre 0,1 y 30,0 g/litro.

TABLA I

190	- Benceno-sulfonato sódico
	- Meta-benceno-disulfonato sódico
	- Benceno-sulfonamida
	- p-Tolueno-sulfonamida
	- p-Tolueno-sulfonato sódico
195	- Sulfonato de naftaleno
	- Disulfonato de 2,7-naftaleno
	- Disulfonato de 1,5-naftaleno
	- Naftaleno-trisulfonato sódico
	- Imida o-sulfobenzoica (sacarina)
200	- Vinil-sulfonato sódico
	- Alil-sulfonato sódico
	- Acido 2-buteno-1,4-diol-2-sulfónico sódico
	- Butano-1,4-diol-2,3-disulfonato sódico
	- Tiofeno-sulfonato sódico
205	- Estireno-sulfonato sódico
	- Acido piridino-3-sulfónico
	- Dibenceno-sulfonamida

No todos los agentes abrillantadores secundarios conocidos pueden emplearse con los compuestos de la Tabla I, para producir un depósito plenamente brillante en la práctica de la presente invención. Por ejemplo, materiales bien conocidos, tales como tintes trifenilmetanos, derivados de piridina y similares, producen generalmente un depósito deficiente en cuanto a grado de brillo, nivelación y ductilidad. Es decir, los depósitos así obtenidos no muestran las características físicas que son necesarias para un depósito comercialmente aceptable.

220

225

230

235

240

245

Los abrillantadores secundarios que producen el grado deseado de brillo, nivelación y ductilidad cuando se usan en combinación con agentes de adición primarios en la práctica de la presente invención, son los alcoholes acetilénicos de inferior peso molecular (más específicamente propargilo y butino-diol) y sus productos de adición epóxidos y sulfonados, así como sus derivados ácidos alquil éter-sulfónicos. Los productos de adición epóxidos se forman comúnmente condensando el adecuado alcohol acetilénico con óxidos alquilénicos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico y epicloro-hidrina. Los agentes de adición o abrillantadores que contienen tanto el enlace acetilénico como el grupo ácido sulfónico se preparan comúnmente reaccionando el adecuado alcohol acetilénico con ciertas alcano-sulfonas (tales como propano-sulfona) o condensando el adecuado alcohol acetilénico con un epóxido que contenga halógeno (tal como epiclorohidrina), seguido de sustitución del átomo halógeno por un grupo sulfonato.

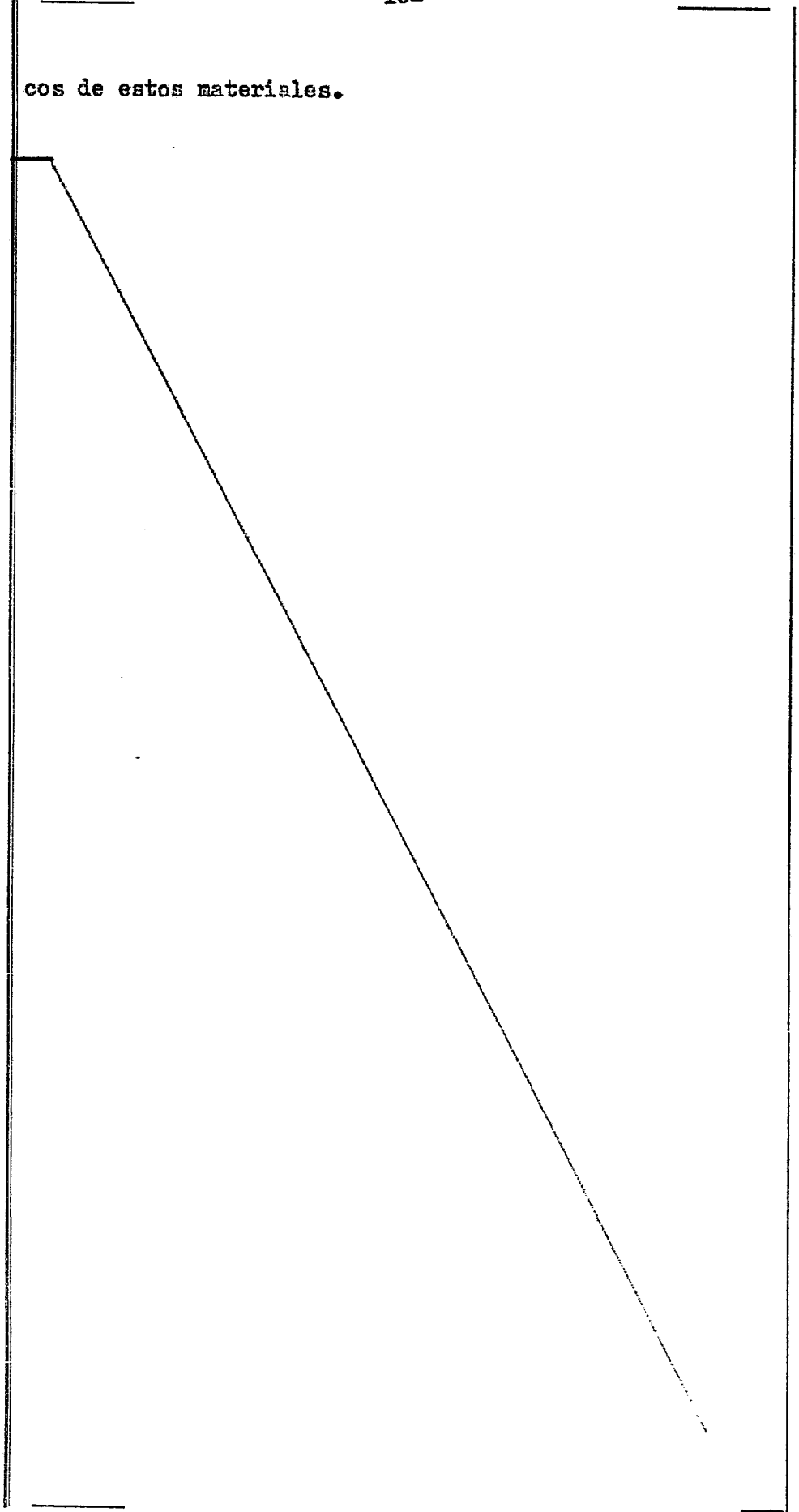
La fórmula genérica del abrillantador secundario usado en la práctica de la presente invención es la siguiente:



en la que  $R_1$  se selecciona entre el grupo consistente en H,  $CH_2OH$  y  $CH_2OR_2$ ;  $R_2$  se selecciona entre el grupo consistente en H,  $(CH_2CH_2O)_nH$ ,  $(CH_2CH(OH)CH_2)_nH$ ,  $(CH_2)_nSO_3M$ ,  $(CH_2CH(OH)CH_2)_nSO_3M$ ,  $(CH_2CH_2O)_n(CH_2CH(OH)CH_2)SO_3M$  y  $(CH_2CH_2O)_n(CH_2)_nSO_3M$ , donde n es un número entero de 1 a 10, m es un número entero de 1 a 4 y M se selecciona entre el grupo consistente en hidrógeno, amonio, metal alcalino, níquel y cobalto.

En la siguiente Tabla II, se exponen ejemplos específicos

cos de estos materiales.





250

TABLA II

COMPUESTO

1. Alcohol propargilo
- 255 2. Eter hidroxi-etil, propinilo
3. Eter  $\beta$ -hidroxipropil, propinilo
4. Acido  $\gamma$ -propinoxi, propil-sulfónico
- 260 5. Acido  $\gamma$ -propinoxi,  $\beta$ -hidroxipropil-sulfónico
6. 2-butin-1,4-diol
7. 2-butin-1,4 diol de éter bis- $\beta$ -hidroxietílico
8. 2-butin-1,4-diol de éter bis- $\beta$ -hidroxipropílico
- 265 9. 1( $\gamma$ -sulfopropoxi)-2-butin-4-ol)
10. 1,4-di( $\beta$ -hidroxipropoxi)-2-butina

TABLA II

	<u>E S T R U C T U R A</u>	NIVEL DE CON- CENTRACION (g/l)	CONCEN- TRACION OPTIMA (g/l)
	$HC=CCH_2OH$	0,0002 - 0,1	0,002
, propinilo	$HC=CCH_2OCH_2CH_2OH$	0,0002 - 0,1	0,001
propil,	$HC=CCH_2OCH_2\overset{CH_3}{CHOH}$	0,0002 - 0,1	0,002
di, propil-	$HC=CCH_2O(CH_2)_3SO_3H$	0,01 - 1,0	0,12
di, $\beta$ -hidroxi-	$HC=CCH_2OCH_2\overset{CH_2SO_3H}{CHOH}$	0,01 - 0,5	0,065
	$HOCH_2C=CCH_2OH$	0,001 - 0,2	0,069
le éter filico	$HOCH_2CH_2OCH_2C=CCH_2OCH_2CH_2OH$	0,001 - 0,2	0,057
le éter propílico	$HO\overset{CH_3}{CH}CH_2OCH_2C=CCH_2OCH_2\overset{CH_3}{CHOH}$	0,001 - 0,2	0,050
di)-2-butin-4-ol)	$HOCH_2C=CCH_2O(CH_2)_3SO_3H$	0,01 - 1,5	0,2
. $\Lambda$ -sulfónico-propoxi)-	$HO\overset{3}{SCH_2}\overset{1}{CH_2}HO\overset{1}{CH}CH_2OCH_2C=CCH_2OCH_2\overset{1}{CH}OH\overset{3}{CH_2SO_3H}$	0,01 - 1,5	0,4

Hasta el presente, los datos experimentales han indicado que, en relación con la práctica de la presente invención, es preferible emplear el abrillantador secundario en una concentración total comprendida aproximadamente entre 0,001 y 3,0 g/litro.

En la evaluación del níquel y aleaciones del mismo depositados de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, la temperatura óptima del baño varía entre 85 y 115°F, aproximadamente. A tales temperaturas, la proporción preferida de iones metálicos de níquel es de 25 a 60 g/litro aproximadamente (con la presencia de iones de cobalto o hierro tal como aquí se describe). Además, deberá haber de 5 a 50 g/litro aproximadamente de iones cloruros, preferiblemente obtenidos de cloruro de níquel, a fin de asegurar una satisfactoria corrosión del ánodo metálico de níquel e incrementar la conductividad de la solución, completándose cualquier resto de iones de níquel en forma de sulfato de níquel, sulfamato de níquel, fluoborato de níquel u otros adecuados compuestos que contengan este metal.

El pH de la solución galvanizadora puede variarse dentro de unos valores de 2,8 a 5,0 aproximadamente, si bien se obtienen una nivelación y un brillo óptimos con un valor de 3,6 a 4,8 aproximadamente. Para la obtención de los mejores resultados, el baño de la presente invención deberá incluir también ácido bórico como agente neutralizador, siendo la proporción preferida la de unos 60 g/litro. Sin embargo, debe destacarse que cualquier proporción de agente neutralizador comprendida aproximadamente entre 35 g/litro y la saturación tiene por resultado un satisfactorio rendimiento del sistema, siempre que el pH del baño se mantenga dentro de los límites antes especificados. También

300 pueden usarse agentes humectantes para ofrecer una protección contra la posibilidad de depósitos corrosivos por desprendimiento de hidrógeno en la superficie del cátodo o contaminación del baño por agentes orgánicos extraños. En todo galvanizado con níquel se emplea preferiblemente alguna forma de agitación o movimiento de la solución, habiéndose observado que se impone el método de agitación de la solución por aire o el movimiento continuo del cátodo.

305 A fin de evaluar la presente invención, se dispusieron las soluciones de níquel en celdillas Hull de 1.000 ml agitadas con aire, empleando níquel electrolítico como material anódico y paneles de ensayo de latón o de acero pulimentado de 3,25 x 5 pulgadas, números 70-30, como cátodo. En estas celdillas, el ángulo de 40º del cátodo proporciona una densidad de corriente comprendida entre 1 y 200 ASF cuando la corriente aplicada al panel es de 5 amperios. En los siguientes ejemplos se ofrecen casos específicos de algunas formulaciones preferidas usadas en la práctica de la invención.

310

315

EJEMPLO I

320	$SO_4Ni \cdot 6H_2O$	75 gramos/litro (Ni, aproximadamente 16,5 gramos/litro)
	$Cl_2Ni \cdot 6H_2O$	112 gramos/litro (Ni, aproximadamente 26,5 gramos/litro)
	Acido bórico	52 gramos/litro
	Nivel de pH	3,8 a 4,2
	Nivel de temperatura	100 a 110ºF
325	Sacarina	3,2 gramos/litro
	Benceno-sulfonato sódico	2,0 gramos/litro
	Alil-sulfonato sódico	2,0 gramos/litro
	2-etil-hexil-sulfonato sódico	0,1 gramo/litro

330 Las concentraciones óptimas de los diversos compuestos se exponen en la Tabla II.

Los depósitos de estas soluciones eran totalmente brillantes a todas las densidades de corriente y presentaban buenas propiedades de ductilidad y nivelación.

335 Se observó que podían incrementarse en cierto grado las cualidades de nivelación y brillo empleando determinadas combinaciones de los compuestos acetilénicos de la Tabla II. Las mejoras de tales combinaciones fueron principalmente las que emplearon los sulfonatos acetilénicos con un alcohol acetilénico o producto de adición epóxido del mismo.

340 Seguidamente se describen ejemplos específicos de baños galvanizadores similares a los descritos en el Ejemplo I, que emplearon por lo menos dos abrillantadores secundarios.

#### Ejemplo II

345 Al emplearse 0,04 g/litro de compuesto 7 de la Tabla II (2-butin-1,4-diol de éter bis- $\beta$ -hidroxietílico) con 0,05 g/litro de compuesto 10 de la misma Tabla (1,4-di( $\beta$ -hidroxi- $\lambda$ -sulfónico-propoxi)-2-butina), se obtuvo un depósito totalmente brillante, nivelado y dúctil, empleando de 0,5 a 200 ASF (amperios por pie cuadrado), sin ningún quemado en el borde de elevada densidad de corriente. El nivelado en la zona de baja densidad de corriente (0,5 a 40 amperios por pie cuadrado) fue mejor que al emplearse los compuestos por sí mismos, como en el Ejemplo I.

355

#### Ejemplo III

Al usarse 0,02 g/litro de compuesto 2 de la Tabla II (éter hidroxietil, propinílico) con 0,025 g/litro de compuesto 9 de la misma Tabla (1- $\gamma$ -sulfopropoxi-2-butin-4-ol), se obtuvo un depósito totalmente brillante, nivelado

360 y dúctil empleando de 0,5 a 200 amperios por pie cuadrado,  
sin ningún quemado en el borde de elevada densidad de co-  
rriente. El nivelado en la zona de baja densidad de corrien  
te (0,5 a 40 amperios por pie cuadrado) fué mejor que cuan  
do se usaron los compuestos por sí mismos, como en el Ejem  
365 plo I. Los resultados fueron comparables a los del Ejemplo  
II.

Ejemplo IV

Al usarse 0,01 g/litro de compuesto 1 de la Tabla II -  
(alcohol propargílico) con 0,025 g/litro de compuesto 9 de  
37<sup>u</sup> la misma Tabla (1- $\gamma$  sulfopropoxi-2-butin-4-ol), se obtu-  
vo un depósito que era totalmente brillante y comparable -  
al de los Ejemplos II y III en todos los aspectos.

Ejemplo V

Al usarse 0,05 g/litro de compuesto 8 de la Tabla II, -  
375 (2-butin-1,4-diol de éter bis- $\beta$ -hidroxipropílico) con -  
0,025 g/litro de compuesto 9 de la misma Tabla (1- $\gamma$ -sul-  
fopropoxi-2-butin-4-ol), se obtuvo un depósito totalmente  
brillante y equivalente al de los anteriores Ejemplos.

En relación con la práctica de la invención, se ha des-  
380 cubierto que pueden emplearse cobalto o hierro (junto con  
un adecuado agente quelador) en lugar de hasta un 25% apro-  
ximadamente del ion de níquel. Tales depósitos aleados son  
brillantes y dúctiles y comercialmente aceptables.

El empleo del ion de cobalto en lugar de una porción -  
385 del ion metálico de níquel resultó ser posible y el siguien-  
te Ejemplo describe un método de producción de un depósito  
aleado que contiene aproximadamente un 40% de cobalto y un  
60% de níquel, que es plenamente brillante y posee buenas  
propiedades de nivelación y ductilidad.

390

Ejemplo VI

$SO_4Ni \cdot 6H_2O$	33,0 gramos/litro
$SO_4Co \cdot 6H_2O$	32,0 gramos/litro
$Cl_2Ni \cdot 6H_2O$	75,0 gramos/litro
Acido bórico	45,0 gramos/litro

395

Nivel de pH 3,8 a 4,2

Nivel de temperatura 100 a 110°F

Sacarina 3,2 gramos/litro

Disulfonato de 2,7-naftaleno 4,0 gramos/litro

Alil-sulfonato sódico 2,0 gramos/litro

400

2-butino-1,4-diol de éter bis-hidroxiétilico 0,04 gramos/litro

1,4-di(β-hidroxi-λ-sulfóni co-propoxi)-2-butina 0,06 gramos/litro

405

Se ha descubierto también que el hierro, en forma de sulfato ferroso o cloruro ferroso, puede emplearse en lugar de una porción de ion de níquel, para producir un depósito de aleación de níquel-hierro que contiene del 20 al 30% de hierro y del 70 al 80% de níquel, dependiendo de la proporción entre ion de níquel y ion de hierro en la solución. Sin embargo, además de los aditivos anteriormente descritos, es necesario emplear un adecuado agente quelador a fin de mantener el hierro en forma solubilizada. Agentes queladores típicos incluyen materiales tales como las sales metálicas de níquel o alcalinas de los ácidos cítrico, ascórbico o glucónico.

415

En el siguiente ejemplo se produjo un depósito aleado brillante, dúctil y nivelado, que presentó un análisis del 18,4% de hierro, con el resto de níquel.

Ejemplo VII

$SO_4Ni \cdot 6H_2O$	112 gramos/litro
$Cl_2Ni \cdot 6H_2O$	60 gramos/litro

420

	SO <sub>4</sub> Fe . 7H <sub>2</sub> O	20 gramos/litro
	Gluconato sódico	22 gramos/litro
	Acido bórico	45 gramos/litro
	Nivel de pH	3,5 a 3,8
425	Temperatura	100RF
	Sacarina	3,0 gramos/litro
	Sulfonato monobencénico	2,5 gramos/litro
	Alil-sulfonato sódico	2,0 gramos/litro
	2-butino,1,4-diol de éster bis-hidroxietílico	0,04 gramo/litro
430	1,4-di( p -hidroxi- λ -sulfónico- propoxi)-2-butina	0,06 gramo/litro

Aunque se ha descrito lo que actualmente se considera como versiones preferidas de la invención, resultará evidente para los expertos en la materia que pueden introducirse diversos cambios y modificaciones en las mismas, sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención, tal como seguidamente se reivindican.

435

N O T A

EN RESUMEN: La Patente de Invención que, por veinte años, se solicita para todo el territorio nacional, con prioridad de la Patente de Estados Unidos número 637.529, de fecha 4 de diciembre de 1.975, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

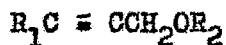
440

1ª.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALIACIONES BRILLANTES DEL MILMC", sobre un sustrato y mediante paso de corriente eléctrica a través de un baño galvanizador ácido acuoso que contiene iones del metal a electrodepositar, al tiempo que se reduce al mínimo la cantidad de energía necesaria para calentar el citado baño a una adecuada temperatura de galvanizado, cuyo procedimiento está caracterizado porque comprende

445

450

la provisión de un baño galvanizador ácido acuoso, dotado de un pH comprendido entre 2,8 y 5,0 aproximadamente y que contiene, también aproximadamente, de 25 a 60 g/litro de iones de níquel, iones cloruros en una proporción suficiente para efectuar una satisfactoria corrosión del ánodo durante la formación de dicho electrodepósito, una proporción efectiva de al menos un abrillantador primario soluble en el baño que contiene un grupo sulfo-oxigenado, y una proporción efectiva de al menos un abrillantador secundario soluble en el baño, de fórmula:



en la que R<sub>1</sub> está seleccionado entre el grupo consistente en H, CH<sub>2</sub>OH CH<sub>2</sub>OR<sub>2</sub>; R<sub>2</sub> está seleccionado entre el grupo consistente en H, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, (CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub><sup>M</sup>, (CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub><sup>M</sup>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>)-SO<sub>3</sub><sup>M</sup> y (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub><sup>M</sup>, donde n es un número entero de 1 a 10, m es un número entero de 1 a 4 y M está seleccionado entre el grupo consistente en hidrógeno, amonio, metal alcalino, níquel y cobalto; el mantenimiento del cual baño galvanizador se establece a una temperatura comprendida aproximadamente entre 85 y 115°F, mientras se hace pasar suficiente corriente eléctrica a través de dicho baño para causar el depósito del metal deseado sobre el mencionado sustrato.

28.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", según la reivindicación 1ª, caracterizado porque incluye la operación de sustituir por lo menos una parte de los citados iones de níquel por iones de cobalto, los cuales se hallan presentes en una proporción comprendida entre una cantidad ínfima y aproximadamente 15 gramos por litro.

3<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", -  
485 según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque incluye -  
las operaciones de (a) sustituir por lo menos parte de los  
citados iones de níquel por iones ferrosos, los cuales se  
hallan presentes en una proporción comprendida entre una -  
cantidad ínfima y 15 gramos por litro, y (b) proporcionar  
490 una cantidad efectiva de agente quelador para dichos iones  
ferrosos.

4<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", -  
495 según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el cita--  
do abrillantador primario está seleccionado entre el grupo  
consistente en ácidos sulfónicos, sales metálicas de áci--  
dos sulfónicos, sulfóxidos, sulfonamidas, sulfonimidias y -  
sulfonas.

5<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", -  
500 según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el referi  
do abrillantador de primera clase se halla presente en una  
proporción comprendida entre 0,1 a 30,0 gramos por litro -  
aproximadamente.

6<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", -  
505 según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el dicho  
abrillantador secundario se halla presente en una propor--  
ción comprendida entre 0,001 y 3,0 gramos por litro, apro-  
ximadamente.  
510

7<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", -  
según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el pH del

515

citado baño se mantiene a un nivel del orden de 3,6 a 4,8 aproximadamente.

520

8<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", - según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el citado ion cloruro se halla presente en una proporción comprendida entre 5 y 50 gramos por litro aproximadamente.

525

9<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", - según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque en el baño se halla presente un agente neutralizador.

530

10<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO" según la reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el referido agente neutralizador es ácido bórico.

535

11<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO" según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el ácido bórico se halla presente en una proporción comprendida entre 35 gramos por litro y una cantidad suficiente para saturar dicho baño, aproximadamente.

540

12<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO" según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque la concentración de ácido bórico en el citado baño es de 60 gramos por litro, aproximadamente.

13<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO" según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque, en el baño por lo menos se hallan presentes dos abrillantadores secundarios.

545

14a.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO", según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el citado agente quelador está seleccionado entre el grupo consistente en sales de níquel o alcalinas de ácido nítrico, ascórbico, ácido glutónico y mezclas de ellos.

550

15a.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZADO A BAJAS TEMPERATURAS CON NIQUEL BRILLANTE Y ALEACIONES BRILLANTES DEL MISMO".

555

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

Madrid,

30 NOV. 1976

P.A.,  
ANTONIO ARICHA,  
P. P.

Firmado: JUAN GUERRERO.