



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	454.411	19 A 1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	18.12.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
15798/75 (provisional)	18.12.75	Gran Bretaña
7595/76	26. 2.76.	" " "
15798/75 (completa)		" " "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN BAÑO ELECTROLITICO DE DEPOSICION DE CROMO".

71 SOLICITANTE (S)
ALBRIGHT & WILSON LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 3, Oldbury, Warley, West Midlands, Inglaterra.

72 INVENTOR (ES)
STANLEY RENTON y JEFFREY GYLLENSPETZ

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE	
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	P.-64.736

ANT.

La presente invención se refiere a la deposición electrolítica de cromo. En particular, se refiere a la deposición electrolítica a partir de baños de chapado acuosos de cromo trivalente.

5                   Se ha reconocido durante muchos años el valor potencial de las disoluciones que contienen cromo trivalente como electrolitos para cromado. Sin embargo, las dificultades de orden práctico han impedido, hasta hace poco, la introducción comercial de cualquier sistema de cromado electrolítica decorativo basado en cromo trivalente. Todo el cromado decorativo comercial se ha basado en cromo hexavalente, que tiene algunos inconvenientes muy serios. Recientemente, sin embargo, se han hecho algunos progresos importantes con respecto a las composiciones de chapado de cromo trivalente, en particular una composición descrita y reivindicada en la patente de los EE.UU número 3.954.574 de la solicitante, que ha tenido un notable éxito comercial.

10                   En la práctica, el aspecto decorativo de los depósitos obtenidos a partir de baños de chapado de cromo trivalente puede deteriorarse a veces por ciertos defectos, tales como nervaduras superficiales, turbidez o bandas a ciertas densidades de corriente. En la patente Belga número 843.718 se describen ciertos defectos, que se ha descubierto que se deben a la presencia en el electrolito de metales como el hierro, cobre, zinc y níquel. Se ha encontrado ahora en la invención que, incluso cuando estos metales se eliminan sustancialmente del electrolito, se observa una ligera coloración grisácea de los depósitos a altas densidades de corriente. Sorprendentemente, se ha descubierto ahora en la invención que puede obtenerse un depósito me-

1 jorado, cuando la disolución contiene trazas muy pequeñas  
de ciertos metales, en un intervalo particular de concen-  
traciones.

5 Esta invención proporciona un baño de depo-  
sición electrolítica de cromo trivalente que comprende de  
30 a 150 ppm de metales seleccionados de hierro y níquel.  
El baño de chapado de cromo trivalente es, preferiblemen-  
te, un baño que contiene al menos un complejo, soluble en  
10 agua, de cromo trivalente, capaz de depositar electrolí-  
ticamente cromo metálico. Se prefieren particularmente  
los complejos que comprenden carboxilatos y halogenuros.  
Tales complejos pueden preformarse o formarse in situ en  
el baño. Se prefieren particularmente los baños que con-  
tienen una sal de cromo trivalente, un formiato, un bro-  
15 muro y amonio, sustancialmente como se describe en la Me-  
moria descriptiva de la patente de los EE.UU. de la soli-  
citante, anteriormente citada.

Alternativamente, y de modo menos preferi-  
ble, los baños pueden ser del tipo que contiene un complejo  
20 preformado de cromo trivalente, con ácido glicólico o áci-  
do oxálico, y un halogenuro, tal como un bromuro, fluoruro,  
o preferiblemente cloruro, sustancialmente como se descri-  
be en la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU.  
número 3.706.639, patente de los EE.UU. número 3.706.640,  
25 patente de los EE.UU. número 3.706.641, y patente de los  
EE.UU número 3.729.392, o un baño del mismo tipo que con-  
tiene además amonio. Preferiblemente, los baños según esta  
invención contienen un borato, tal como borato de sodio o  
ácido bórico, cloruro y/o sulfato, y un metal alcalino tal  
30 como sodio o potasio. Usualmente se incluye también un

agente humectante. Preferiblemente, los baños según esta invención están sustancialmente exentos de cromo hexavalente. Típicamente tienen un pH de entre 1 y 4.

5 Si se emplean disoluciones según la patente de los EE.UU. antedicha, de los mismos autores, la disolución puede contener bromuro, formiato (o acetato) y cualquier ión borato que pueda estar presente, como únicas especies de aniones, pero tales disoluciones son demasiado costosas. Preferiblemente, por lo tanto, la disolución  
10 contiene sólo el suficiente bromuro para impedir la formación sustancial de cromo hexavalente, suficiente formiato para ser eficaz en la formación de complejos de cromo, y borato suficiente para ser eficaz como tampón, estando el resto de los aniones requeridos para equilibrar el contenido de cationes de la disolución constituido por especies más baratas, tales como cloruro y/o sulfato.  
15

Por ejemplo, la disolución contiene, opcional y preferiblemente, iones halogenuro además del bromuro, tales como fluoruro, o preferiblemente cloruro. La cantidad total de halogenuro, incluyendo el bromuro y cualquier yoduro que pueda haber presente, así como cualquier fluoruro y/o cloruro, puede ser, opcionalmente, suficiente, junto con el formiato y cualquier borato, para proporcionar esencialmente todo el contenido de aniones de la disolución. Este último se determina por el número de equivalentes de catión (incluyendo el ión hidrógeno), y típicamente es de 4 a 6 molar. Alternativamente, y preferiblemente, puede haber presente además algo de ión sulfato. En una realización, el sulfato está presente en una pequeña  
20  
25  
30 proporción basada en el halogenuro, por ej. una peque-

5 Na proporción con respecto al cloruro y/o fluoruro. Alternativamente, el sulfato puede constituir una proporción principal del ión inorgánico, y, menos preferiblemente, puede estar presente en lugar de cloruro y fluoruro. Preferiblemente, la disolución contiene también iones de metal alcalino, aportados usualmente en forma de cationes de las sales de conductividad, y/o de parte o la totalidad de las sales usadas para introducir las especies de aniones, metales alcalinos que preferiblemente son sodio o potasio. La disolución puede contener también metales alcalinotérreos tales como calcio o magnesio.

10 Las disoluciones de esta invención pueden contener además cantidades pequeñas y compatibles de aditivos, tales como agentes humectantes (por ej. alcohilbencenosulfonatos de metales alcalinos) o antiespumantes, que se usan comúnmente en la tecnología de la deposición electrolítica.

15 Por lo tanto, las nuevas disoluciones de la invención pueden comprender algunas de las siguientes especies:

20 A. Cromo trivalente

Este es un ingrediente esencial de todas las disoluciones de la invención. Las proporciones inferiores a 0,1 molar o superiores a 1,2 molar de cromo trivalente dan como resultado una pérdida importante de poder cubriente, y la concentración se mantiene preferiblemente dentro de estos límites, y lo más preferiblemente entre 0,2 y 0,6 molar. Preferiblemente, la disolución está exenta sustancialmente de cromo hexavalente, y preferiblemente el cromo de la disolución está todo él sustancialmente presente en

25

30

forma de cromo trivalente antes del chapado.

B. Bromuro

Este es un ingrediente especialmente preferido. La concentración de bromuro ha de mantenerse preferiblemente por encima de 0,01 molar para impedir la formación de cromo hexavalente y disminuir la velocidad de deposición. La concentración máxima no es crítica, pero típicamente es menor de 4 molar, y preferiblemente inferior a 1 molar. Una operación económica y efectiva requiere normalmente una concentración de bromuro de entre 0,05 y 0,5. El intervalo preferido es de 0,05 a 0,3 molar. Los mejores resultados se obtienen cuando la concentración de bromuro es mayor de 0,1 molar. El yoduro actúa de modo similar al bromuro, pero tiene la desventaja de que el yodo libre, que se formaría durante el chapado, sólo es soluble en agua en una proporción de 0,03% en peso/peso, en comparación con un 4% para el bromo. Por consiguiente, los intentos de usar yoduro en lugar de bromuro conducen a una precipitación, inaceptable, de yodo. Además, el yoduro es demasiado costoso para emplearlo de modo económico en lugar del bromuro. Sin embargo, en principio es posible sustituir una pequeña parte del bromuro por yoduro, y cuando aquí se hace referencia al bromuro no se excluye el bromuro con algunas trazas de yoduro.

C. Carboxilatos

Este es un ingrediente especialmente preferido, prefiriéndose muy especialmente el formiato. Típicamente, la relación de formiato a cromo no ha de exceder de 3:1 en una base molar, para evitar una precipitación indeseablemente intensa de la correspondiente sal de cro-

5 mo. Si la proporción es inferior a 0,5:1, se reduce indeseablemente el poder cubriente. Preferiblemente, la proporción de formiato a cromo está entre 2:1 y 1:1. El acetato actúa de modo similar al formiato, pero da una velocidad de chapado muy inferior. El acetato sólo no es tan eficaz como el formiato para impedir la acumulación de halógeno libre. Es posible, sin embargo, usar acetato como sustituto parcial del formiato, hasta aproximadamente un tercio del peso total de ácido carboxílico, sin efecto perjudicial importante. No es probable que las disoluciones que contienen acetato en más de un tercio del ácido carboxílico total sean competitivas comercialmente con las disoluciones basadas en formiato sólo, aunque son superiores a los electrolitos de la técnica anterior. Otros carboxilatos menos preferidos comprenden el ácido glicólico, ácido oxálico, y, también menos preferiblemente, otros ácidos mono, di- y policarboxílicos, hidroxicarboxílicos y aldehído carboxílicos que son solubles en agua y tengan no más de 10 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen los ácidos cítrico, tartárico, glioxálico, maleico, succínico y malónico.

#### 20 D. Formadores de complejos aniónicos inorgánicos

Es posible, aunque menos preferido, sustituir al menos parte del formador de complejos de carboxilato por un formador de complejos aniónico inorgánico con el cromo, tal como el hipofosfato.

#### 25 E. Amoníaco

La presencia de amonio se prefiere particularmente en esta invención. Generalmente, si la concentración de amonio es inferior a 0,1 molar, hay riesgo de for-

30

mación de cromo hexavalente. El límite superior no es crítico, y puede haber presente amonio en cantidades que lleguen hasta la saturación, es decir alrededor de 4 molar. Preferiblemente, el amonio está presente en una concentración de al menos 0,2 molar, y lo más preferiblemente de 1 a 3 molar. Estas concentraciones superiores son deseables porque los depósitos tienden a oscurecerse a concentraciones de amoníaco próximas a la mínima, y también porque la presencia de amonio ayuda a reducir el consumo de formiato. Tanto el amonio como el formiato contribuyen a impedir la acumulación de bromo libre, pero, a superior concentración de amonio, la proporción de amonio oxidado en esta reacción es mayor, con el consiguiente ahorro en el formiato, más costoso. También es posible, aunque no preferido, y comprendido en el objeto de esta invención, incluir algún compuesto de amonio sustituido tal como hidroxilamina, hidrazonio o alcohilamonio en las composiciones. Sin embargo, en ausencia del propio amonio, normalmente no dan un poder cubriente adecuado. Preferiblemente, están ausentes los iones de arilamonio o heterocíclicos tales como piridinio, ya que tienden a inhibir la deposición de cromo.

#### F. Borato

Aunque es posible depositar cromo a partir de disoluciones de esta invención que no contienen borato, en ausencia del mismo no se han podido obtener lo que aquí se consideran resultados totalmente satisfactorios desde un punto de vista comercial. Las concentraciones inferiores a 0,1 molar determinan un poder cubriente indeseablemente bajo. El límite superior no es crítico, y está de-

terminado solamente por la solubilidad del borato en el sistema, pero generalmente se prefiere emplear de 0,5 a 1 molar de borato. La función del borato no está clara. Sus efectos beneficiosos pueden deberse en parte a su acción tamponadora. Sin embargo, otras sales tampón, tales como fosfatos y citratos, parecen ser relativamente ineficaces.

#### G. Salas de conductividad

Son opcionales, pero generalmente se prefieren. La concentración no es crítica, y puede variar entre cero y alrededor de 6 molar según la solubilidad. Preferiblemente están presentes en proporciones de entre 0,5 y 5 molar, por ej. de 1 a 4 molar. Sales de conductividad es una expresión usada en la técnica del chapado para indicar ciertas sales fácilmente ionizables que pueden añadirse a los baños de chapado para aumentar su conductividad eléctrica, y reducir así la cantidad de energía disipada en el baño. Típicamente, son sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos y ácidos fuertes, que son solubles en la disolución. Han de tener una constante de disociación al menos igual a  $10^{-2}$ . Son ejemplos típicos los cloruros y sulfatos de sodio y de potasio.

#### H. Ión hidrógeno

Los mejores resultados se obtienen cuando el baño es un poco ácido. A bajos valores de pH (inferiores a 2) hay alguna pérdida de poder cubriente, que es inaceptable a pH inferior a 1. Si el pH es superior a 4, la velocidad de chapado tiende a ser indeseablemente baja. El pH óptimo está entre 2 y 3,5.

#### I. Cloruro y/o fluoruro

Es opcional, pero, al menos en el caso del

cloruro, preferido. Sin embargo, la cantidad no es crítica. Puede variar entre cero y el máximo permitido por consideraciones de solubilidad. El cloruro se introduce generalmente en el baño en forma de anión de la sal de conductividad (por ej. cloruro de sodio), como cloruro de amonio, que es un medio conveniente de introducir el requerimiento de amoníaco del baño, como cloruro crómico, que opcionalmente puede usarse para suministrar al menos parte del requerimiento de cromo, y/o como ácido clorhídrico, que es un medio conveniente de ajustar el pH del baño. Preferiblemente, el contenido de cloruro es al menos 1 molar, por ej. de 1,5 a 5 molar. Un intervalo particularmente conveniente es de 2 a 3,5 molar.

#### J. Sulfato

Este es un ingrediente opcional pero preferido. La cantidad de sulfato no es crítica, y puede variar, como la del cloruro, entre cero y la cantidad máxima compatible con la disolución. En uno de los tipos de baño, la cantidad de sulfato es menor que la de cloruro total. Sin embargo, en un tipo de baño diferente, la proporción de sulfato es mayor que la proporción de halogenuro, y puede ser el anión predominante en el baño. Como el cloruro, el sulfato puede introducirse en el baño en forma del anión de la sal de conductividad, o como sales de amonio o de cromo, o en forma de ácido sulfúrico. Se prefiere particularmente el empleo del sulfato como fuente de cromo, en forma de líquidos de curtido de cromo, que son un sulfato básico de cromo, y que, al ser un subproducto comercial, son una fuente particularmente conveniente y barata de cromo trivalente. Las concentraciones típicas de sulfato pueden estar

1 entre 0 y 5 molar, preferiblemente de 0,5 a 4, por ej. de  
0,6 a 3, y lo más preferiblemente 0,6 a 1,2 molar. Prefe-  
5 riblemente, las concentraciones de cloruro y sulfato suma-  
das son al menos 1 molar, por ej. al menos 2 molar, y lo  
más preferiblemente de 2,5 a 4 molar.

#### K. Metales codepositables

Son un ingrediente esencial del baño en el caso  
del hierro, y/o níquel. Estos están presentes en el baño  
en una concentración de desde 30 a 150 ppm en total. Nor-  
10 malmente se introducen en forma de sus cloruros o sulfa-  
tos solubles. Otros metales codepositables, tales como el  
cobre, zinc y plomo, están presentes preferiblemente en  
proporciones de menos de 20 ppm de cada uno, y preferible-  
mente menos de 30 ppm en total.

#### L. Metales no codepositables

Es opcional que estén presentes, pero es pre-  
ferible que lo estén. Se prefiere en particular incluir  
metales alcalinos, y especialmente sodio y/o potasio, en  
el baño, en una proporción de al menos 0,5 molar y hasta  
20 4 ó 5 molar, según la solubilidad. La presencia de sodio  
y/o potasio ayuda a la conductividad de la disolución, y  
también mejora el poder de deposición. Típicamente, el  
sodio y/o potasio se añaden en una proporción de alrededor  
de 2 molar inicialmente, pero tienden a acumularse durante  
25 el uso, de modo que la concentración puede alcanzar el  
valor de saturación. También puede haber presentes otros  
metales alcalinos, tales como el litio, metales alcalino-  
térreos tales como el calcio o magnesio, u otros iones me-  
tálicos que no se depositarán de la solución con el cromo.  
30 La cantidad de tales metales puede variar entre amplios lí-

mites, siempre que no precipiten en presencia de los demás componentes. En general están presentes incidentalmente, en forma de las especies catiónicas de la sal de conductividad, o del cation del borato, formiato y/o bromuro, que pueden usarse para aportar estas especies aniónicas a la disolución.

5  
M. Agentes tensioactivos

Estos están presentes opcional pero preferiblemente en cantidades eficaces y compatibles. Se usan agentes humectantes y antiespumantes en toda la tecnología de la electrodeposición, y hay muchos ejemplos adecuados muy conocidos por los expertos en la técnica. En la presente invención puede usarse cualquiera de los agentes humectantes usados comúnmente en el chapado de cromo hexavalente. Sin embargo, como las disoluciones de la presente invención son muchos menos fuertemente oxidantes que las disoluciones de cromo hexavalente, es posible, y se prefiere, usar los agentes humectantes más baratos empleados corrientemente en los tipos menos agresivos de disoluciones de chapado. La principal limitación a la efectividad de los agentes humectantes se deriva de la presencia del bromo libre en la disolución. Por lo tanto, no se recomiendan los tensioactivos susceptibles de bromación, por ej. la mayoría de los tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos usados según esta invención son, típicamente, catiónicos, tales como los descritos en la Pat. Británica nº 1.368.749, o preferiblemente aniónicos, por ej. sulfosuccinatos, alcohol-bencenosulfonatos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono alifáticos, tales como el dodecíl-bencenosulfonato de sodio, alcohol-sulfatos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono,

10  
15  
20  
25  
30

1 tales como laurilsulfato de sodio, y alcohol-éter-sulfatos,  
tales como el lauril-polietoxisulfato de sodio. Si la diso-  
lución tiene una indeseable tendencia a formar espuma, tam-  
bién es posible, opcionalmente, incluir antiespumantes com-  
5 patibles, por ej. alcoholes grasos tales como alcohol ace-  
tílico. La elección de tensioactivos para uso en la disolu-  
ción de la invención es cuestión de rutina, fácil para la  
competencia ordinaria de los expertos en la técnica. La  
cantidad de agente humectante usado es según la práctica  
10 normal, por ej. de 0,1 a 10 partes por mil.

Se prefiere que las disoluciones de la invención  
consten de las especies antedichas. Sin embargo, no se  
excluye la presencia de pequeñas cantidades de otras es-  
pecies compatibles con las disoluciones, y que no perju-  
15 diquen a las propiedades de chapado en grado importante.  
En general, se prefiere que el ión nitrato esté sustan-  
cialmente ausente, porque tiende a inhibir la deposición  
de cromo. El ion sulfito también está ausente preferible-  
mente, porque puede causar depósitos turbios, salvo en  
20 cantidades muy pequeñas. Opcionalmente puede haber presen-  
tes otras especies, orgánicas o inorgánicas, que no inhi-  
ben el chapado del cromo ni reduzcan de modo importante  
el poder cubriente o creen problemas inaceptables de toxi-  
cidad. El que una especie particular pueda tolerarse o no  
25 en la disolución puede determinarse de modo rutinario por  
simple ensayo.

Según la presente invención, los baños compren-  
den preferiblemente, de modo sustancial, los ingredientes  
descritos en cualquiera de las memorias descriptivas ante-  
30 dichas, pero incluyendo de 30 a 150 ppm de hierro, y/o

1 níquel en la disolución. Preferiblemente, el metal adi-  
cional es hierro, y lo más preferible es que sea hierro  
férico. Es conveniente añadir al baño, en cualquier eta  
5 pa conveniente de su preparación, una cantidad suficien-  
te de una sal apropiada, por ej. cloruro férrico, o pre-  
feriblemente sulfato férrico. Alternativamente, el hierro  
puede introducirse en mezcla con cualquiera de los de-  
más componentes del baño. Por ejemplo, es posible selec-  
10 cionar una fuente de uno de los demás componentes del  
baño, tal como sulfato crómico, que contiene hierro como  
impureza, en cantidad suficiente para proporcionar la con-  
centración necesaria en el baño. Preferiblemente, cuando  
se repone el baño, se incluyen hierro, y/o níquel, en  
15 los materiales de reposición, en una cantidad suficien-  
te para mantener la concentración en los límites especi-  
ficados. Preferiblemente, la concentración es de 40 a  
100 ppm, por eje. 50 ppm. Si la concentración de hierro,  
cobalto, níquel o manganeso excede en mucho los límites  
20 especificados, dando como resultado un defecto de chapa-  
do, puede reducirse por adición al baño de una sal de  
hexacianoferrato, sustancialmente como se describe en la  
Memoria descriptiva de la patente Belga antedicha, pero  
asegurándose de que, después del tratamiento, la concentra-  
25 ción de los metales antedichos se ajusta lo preciso para  
situarla dentro de los límites de concentración caracte-  
rísticos de esta invención.

La invención se ilustra por medio de los ejem-  
plos siguientes:

1. Se preparó una disolución de cromato electrolítico que  
30 contenía 20 g por l de cromo, añadido en forma de sulfato

crómico comercial, y 32 g por l de ácido fórmico, siendo los demás constituyentes cloruro de potasio (75 g por l), ácido bórico (50 g por l), bromuro de amonio (10 g por l) y cloruro de amonio (90 g por l) como se describe en la patente de los EE.UU. de la solicitante antes citada. Después de la preparación, y deposición a 0,5 amp. por litro durante 60 minutos, se trabajó con un panel de cuba Hull introducido en la disolución, a 10amp. durante 3 minutos. A densidades de corriente de más de 44 amperios/decímetro cuadrado (ADC), podían detectarse bandas grises. El análisis de elementos en trazas de la disolución dió 15 ppm de hierro, 10 ppm de níquel y 1-2 ppm de cobre y zinc, procediendo estos metales de trazas presentes en los materiales comerciales usados.

Se añadieron 25 ppm de hierro en forma de cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (es decir, 0,120 g por litro), y la disolución se volvió a usar en la cuba Hull. Las bandas grises habían desaparecido y se obtuvo un panel limpio sin bandas. El análisis final de la disolución era de 40 ppm de hierro, 10 ppm de níquel, 5 ppm de (Cu + Zn).

2. Una disolución de trabajo preparada como anteriormente y empleada para producción, se contaminó con níquel y hierro, causando un defecto de deposición. El análisis de la disolución confirmó 110 ppm de Fe, 150 ppm de Ni, 25 ppm de Zn, y 5 ppm de Cu. La disolución se trató con hexacianoferrato tetrapotásico ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) en la proporción de 1 ml/litro de una disolución al 20% en peso/vol. por cada 50 ppm de metales, es decir 6 ml/l. Después de dejar un tiempo para que la reacción fuera completa, los metales precipitados se separaron por filtración, y se analizó de nuevo la disolu-

1 ción. Los resultados fueron 20 ppm de Fe, 15 ppm de Ni, lo  
que demuestra una eliminación particularmente completa de  
los metales. Un panel de cuba Hull mostró unos síntomas de  
bandas grises que comenzaban a aparecer a altas densidades  
5 de corriente, y la pieza recubierta en el electrolito mos-  
traba un aspecto grisáceo débil en puntos de muy alta den-  
sidad de corriente. Se añadieron al electrolito 25 ppm de  
hierro (en forma de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), y desaparecieron inmedia-  
tamente las bandas grises y las marcas de igual color en  
10 la pieza. La concentración de níquel + hierro se mantuvo  
en un intervalo de 40 a 100 ppm a partir de entonces por  
medio de adiciones adecuadas de hierro a las disoluciones  
de reposición.

#### 15 REIVINDICACIONES

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  
20 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1a.- Un método para la preparación de un baño  
electrolítico de deposición de cromo, que comprende hacer  
reaccionar un electrolito de cromo trivalente acuoso con  
al menos 30 partes por millón de una sal de hierro y/o  
25 una sal de níquel y, si la cantidad total de hierro y ní-  
quel excede de 150 partes por millón hacer reaccionar  
cualquier exceso sobre 150 partes por millón con suficien-  
te ferrocianuro de potasio para reducir la concentración  
de hierro y níquel a un valor dentro del intervalo de 30  
30 a 150 partes por millón.

1                    2a.- Un método según la reivindicación 1a,  
en donde el electrolito contiene al menos un complejo so-  
luble en agua de cromo trivalente, capaz de depositar  
electrolíticamente cromo metálico.

5                    3a.- Un método según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1a ó 2a, en el que el complejo comprende un  
carboxilato y un halogenuro.

                    4a.- Un método según la reivindicación 3a,  
en el que el complejo se forma previamente.

10                   5a.- Un método según la reivindicación 3a,  
en el que el complejo se forma in situ en el baño.

                    6a.- Un método según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 3a a 5a, en el que el carboxilato es for-  
miato.

15                   7a.- Un método según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 3a a 6a, en el que el halogenuro comprende  
bromuro.

                    8a.- Un método según cualquiera de las rei-  
vindicaciones anteriores, en donde el electrolito compren-  
20 de amonio.

                    9a.- Un método según la reivindicación 8a,  
en donde el electrolito comprende de 0,1 a 1,2 moles por  
litro de cromo trivalente, al menos 0,01 moles por litro  
de bromuro, una proporción de formiato con respecto a la  
25 de cromo trivalente de entre 0,5:1,0 y 3,0:1,0 en moles,  
amonio en una proporción de al menos 0,1 molar y la pro-  
porción total de hierro y/o níquel es 30 a 150 partes por  
millón.

                    10a.- Un método según cualquiera de las rei-  
30 vindicaciones anteriores, en el que el electrolito contie

1 ne al menos 0,1 moles por litro de borato.

11a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que el electrolito tiene un pH de entre 1 y 4.

5 12a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito contiene al menos 1 mol por litro de cloruro.

10 13a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito contiene al menos 0,3 moles por litro de sulfato.

14a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito comprende de 0,5 moles por litro de sodio y/o potasio.

15 15a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito comprende un agente humectante.

16a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito comprende de un glicolato.

20 17a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito contiene de 40 a 100 ppm de hierro y/o níquel.

25 18a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito contiene no más de 20 ppm, individualmente, y no más de 30 ppm en total, de cobre, zinc y plomo.

30 19a.- Un método según la reivindicación 1a, en el que dicho baño se mantiene añadiéndole periódicamente una cantidad suficiente de una sal soluble en agua de hierro y/o níquel para mantener de 30 a 150 partes por millón

1 del catión de dicha sal en dicho baño.

20a.- Un método según la reivindicación  
19a, en el que dicha sal añadida es una sal de hierro.

5 21a.- Un método según la reivindicación  
20a, en el que dicha sal añadida es una sal férrica.

22a.- Un método según la reivindicación  
21a, en el que dicha sal añadida es cloruro o sulfato fé  
rrico.

10 23a.- Un método por la preparación de un  
baño electrolítico de deposición de cromo.

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

Esta Memoria consta de diecinueve hojas es  
critas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 10 JUN 1977

P.A.

Oscar de Eizaburu  
Por Poder

20

25

30