



10	ES	11	NUMERO	457484	10	A 1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	2-4-77		

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.269

M&T Case 1179

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	697.490		18-6-76		EE.UU.

37	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25D		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN DEPOSITO ELECTROLITICO"	

71	SOLICITANTE (S)
M&T CHEMICALS INC.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
American Lane, Greenwich, Connecticut, Estados Unidos de América	

72	INVENTOR (ES)
Edward Paul Harbulak	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

P.-55.269

1

Fundamento de la invención

5

10

15

20

25

Para conservar el níquel y reducir costes, se han adoptado por la industria niqueladora varios procedimientos. Algunos de estos procedimientos incluyen reducir el espesor del níquel depositado, sustituir algo del níquel, o la totalidad, por cobalto, cuando el cobalto sea menos caro o más fácilmente asequible y, más recientemente, depositar electrolíticamente aleaciones de níquel-hierro, cobalto-hierro o níquel-cobalto-hierro, en las que una cantidad tan elevada como el 60% del depósito puede consistir en hierro relativamente barato. Sin embargo, cuando se reduce el espesor del depósito, es necesario utilizar abrillantadores de níquel más eficaces o "poderosos" o mayores concentraciones de abrillantadores de níquel, de tal manera que puedan obtenerse el grado de abrillantamiento y nivelación (deposición homogénea y uniforme a los que la industria niqueladora está acostumbrada. Los abrillantadores de níquel más "poderosos" o las altas concentraciones de abrillantadores, aún cuando sean capaces de producir el abrillantamiento y nivelación deseados, pueden provocar, sin embargo, efectos secundarios inaceptables. Los depósitos de níquel pueden desprenderse o pueden estar sometidos a fuertes tensiones, estar seriamente fragilizados, ser menos receptivos para los subsiguientes depósitos de cobre, o presentar turbideces, un reducido poder cubriente o "penetración" para baja densidad de corriente, o estrías y zonas sin recubrir, es decir, zonas en las que no se obtiene depósito.

30

Aunque en muchos aspectos la galvanoplastia de aleaciones de níquel-hierro, cobalto-hierro o níquel-cobalto-hierro es muy similar a la galvanoplastia de níquel, por

1 que se emplean un equipo y unas condiciones de operación
similares, no obstante, la galvanoplastia con aleaciones de
níquel y/o cobalto, que contienen hierro, presenta algunos
5 problemas especiales. Por ejemplo, uno de los requerimientos
en la galvanoplastia de aleaciones de hierro y níquel y/o
cobalto, es que el hierro de la solución de chapeado elec-
trolítico debe estar predominantemente en estado ferroso,
en vez de en el férrico. A un pH de aproximadamente 3,5, las
10 sales férricas básicas precipitan y pueden obstruir las bol-
sas y filtros de los ánodos, pudiendo producir depósitos
electrolíticos rugosos. Por lo tanto, es ventajoso evitar
que precipiten cualesquiera sales básicas férricas. Esto pue-
de llevarse a cabo, mediante la adición de agentes adecuados
formadores de complejos, secuestrantes por quelación, antio-
15 xidantes o reductores, al baño de aleación para galvanoplas-
tia que contiene hierro, como lo indican Koretzky en la pa-
tente de Estados Unidos 3.354.059; Passal en la patente de
Estados Unidos 3.804.726; o Clauss y otros en la patente de
Estados Unidos 3.806.429. Aunque estos agentes formadores de
20 complejos o secuestrantes por quelación, son necesarios con
el fin de proporcionar una solución para el problema del hie-
rro férrico, su uso puede dar también como resultado varios
efectos secundarios indeseables. Pueden provocar una reduc-
ción de la nivelación del depósito y pueden producir, tam-
25 bién, depósitos estriados, turbios o empañados, que pueden
presentar, además, zonas debilitadas o incluso zonas sin re-
cubrir, es decir, superficies que no están recubiertas o bien
que están recubiertas solamente con una capa muy delgada en
comparación con otras secciones de los depósitos.

30 Con el fin de superar los efectos perjudiciales de

1 las altas concentraciones de abrillantadores o los abrillan
tadores "poderosos", o para contrarrestar los efectos secun
darios indeseables del hierro o de las sustancias solubili-
zadoras del hierro cuando éstas están presentes en los ba-
5 ños galvanoplásticos de níquel y/o cobalto o de níquel y/o
cobalto que contienen hierro, la adición de diversos ácidos
sulfínicos o de sus sales, ha sido recomendada por Brown,
en la patente de Estados Unidos 2.654.703. Desgraciadamente,
los ácidos sulfínicos y sus sales son inestables y están su-
10 jetos a una rápida oxidación por el oxígeno de la atmósfera,
para dar los correspondientes ácidos sulfónicos o sales sul-
fonato, en cuyo estado no son ya eficaces para superar los
diversos efectos secundarios mencionados anteriormente. El
uso de ácidos sulfínicos o de sus sales, reduce también se-
15 rriamente la nivelación del depósito.

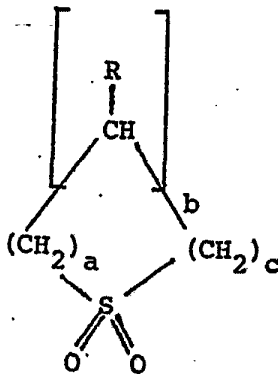
Un objeto de esta invención es proporcionar proce-
dimientos y composiciones para depositar recubrimientos elec-
trolíticos de níquel, cobalto o aleaciones binarias o ternarias
de los metales seleccionados entre el níquel, el cobal-
20 to y el hierro, que poseen una mayor tolerancia para las al-
tas concentraciones de abrillantadores. Un objeto adicional
de esta invención es proporcionar depósitos de níquel, de co-
balto o de aleaciones binarias o ternarias de los metales se-
leccionados entre el níquel, el cobalto y el hierro, carac-
25 terizados por una ductilidad, brillo, poder cubriente y nive-
lación o capacidad de cubrir los arañazos, acrecentados. Un
objeto adicional de esta invención es superar los problemas
provocados por la presencia de hierro o de materiales solu-
bilizadores del hierro, en los baños galvanoplásticos de ní-
30 quel y/o cobalto aleados con hierro. Otros objetos de esta in

1 vención resultarán evidentes de la siguiente descripción de
tallada de esta invención.

Descripción de la invención

5 De acuerdo con ciertos de sus aspectos, esta invención se refiere a un procedimiento y a una composición para la preparación de un depósito electrolítico que contiene por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel y cobalto; o aleaciones binarias o ternarias
10 de los metales seleccionados entre el níquel, el hierro y el cobalto; que comprende hacer pasar corriente desde un ánodo hasta un cátodo, a través de una solución galvanoplástica ácida, acuosa, que contiene por lo menos un miembro seleccionado de entre compuestos de níquel y compuestos de cobalto, y que puede contener, adicionalmente, compuestos de
15 hierro, que proporciona iones níquel, cobalto y hierro para depositar electrolíticamente níquel, cobalto, aleaciones de níquel-cobalto, aleaciones de níquel-hierro, aleaciones de cobalto-hierro o aleaciones de níquel-hierro-cobalto; la mejora que comprende la presencia de 5×10^{-6} moles por litro a 0,5 moles por litro de una ciclosulfona sustituida, que presenta la siguiente fórmula estructural generalizada:

25



1 en la que R representa $-OH$, $-SO_3H$ ó sus sales, ó $-COOH$ ó
sus sales o ésteres; a, b, c son, independientemente, los
enteros 1 ó 2; durante un periodo de tiempo suficiente para
5 formar un depósito galvanoplástico metálico sobre dicho cá-
todo.

Los baños de esta invención pueden contener, tam-
bién, una cantidad eficaz de por lo menos un miembro selec-
cionado del grupo que consiste en:

- 10 (a) abrillantadores de clase I;
(b) abrillantadores de clase II;
(c) agentes anticorrosivos o agentes humectantes.

El término "abrillantadores de clase I", tal como
se utiliza aquí y como se describe en *Modern Electroplating*,
tercera edición, F. Lowenheim, Editor, se entiende que in-
15 cluye sulfonatos, sulfonamidas, sulfonimidias, etc., aromáti-
cos, así como sulfonatos, sulfonamidas, sulfonimidias, etc.,
alifáticos o aromático-alifáticos insaturados olefínica o
acetilénicamente. Ejemplos específicos de tales aditivos pa-
ra galvanoplastia, son:

- 20 (1) o-sulfobencimida sódica
(2) 1,5-naftalendisulfonato disódico
(3) 1,3,6-naftalentrissulfonato trisódico
(4) bencenomonosulfonato sódico
(5) dibencenosulfonimida
25 (6) alilsulfonato sódico
(7) 3-cloro-3-buteno-1-sulfonato sódico
(8) β -estirensulfonato sódico
(9) propargilsulfonato sódico
(10) monoalilsulfamida
30 (11) dialilsulfamida

1 (12) alilsulfonamida

Tales compuestos aditivos para galvanoplastia, que pueden ser utilizados por sí solos o en combinaciones adecuadas, se emplean deseablemente en cantidades que osci-

5 lan entre aproximadamente 0,5 y 10 g por litro y proporcionan las ventajas descritas en la referencia anterior y que son muy conocidas por los expertos en la técnica de la galvanoplastia con níquel o níquelado electrolítico.

El término "abrillantadores de clase II", tal como se utiliza aquí y como se describe en Modern Electroplating, tercera edición, F. Lowenheim, Editor, se entiende que

10 incluye compuestos aditivos para galvanoplastia, tales como los productos de reacción de epóxidos con alcoholes alfa-hidroxiacetilénicos, tales como los 2-butino-1,4-diol dietoxilado ó 2-butino-1,4-diol dipropoxilado, u otros acetilénicos,

15 N-heterocíclicos, colorantes, etc.

Ejemplos específicos de tales aditivos para galvanoplastia son:

- (1) 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-2-butino
- 20 (2) 1,4-di-(β -hidroxi-gamma-cloropropoxi)-2-butino
- (3) 1,4-di-(β , gamma-epoxipropoxi)-2-butino
- (4) 1,4-di-(β -hidroxi-gamma-butenoxi)-2-butino
- (5) 1,4-di-(2'-hidroxi-4'-oxa-6'-heptenoxi)-2-butino
- (6) Cloruro de N-(2,3-dicloro-2-propenil)-piridinio
- 25 (7) Bromuro de 2,4,6-trimetil-N-propargil-piridinio
- (8) Bromuro de N-alilquinaldino
- (9) 2-butino-1,4-diol
- (10) Alcohol propargílico
- (11) 2-metil-3-butino-2-ol
- 30 (12) betaína del ácido quinaldil-N-propano sulfónico

- 1 (13) Sulfato de dimetilquinaldina
(14) Bromuro de N-alilpiridinio
(15) Betaína del ácido isoquinaldil-N-propanosulfónico
(16) Sulfato de dimetilisquinaldina
- 5 (17) Bromuro de N-alilisoquinaldina
(18) 1,4-di-(β -sulfoetoxi)-2-butino
(19) 3-(β -hidroxietoxi)-propino
(20) 3-(β -hidroxipropoxi)-propino
(21) 3-(β -sulfoetoxi)-propino
- 10 (22) Fenosafranina
(23) Fucsina

Quando se utiliza solo o en combinación, deseablemente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 5 y 1000 miligramos por litro, un abrillantador de clase II puede no producir ningún efecto visual sobre el depósito electrolítico, o puede producir depósitos semibrillantes, de grano fino. Sin embargo, se obtienen mejores resultados cuando los abrillantadores de clase II se utilizan con uno o más abrillantadores de clase I, con el fin de proporcionar un brillo del depósito, un grado de abrillantamiento, una nivelación, un margen de densidad de corriente para depósito brillante, una cubrición para densidad de corriente baja, etc., óptimos.

El término "agentes anticorrosivos o agentes humectantes", tal como se utiliza aquí, se entiende que incluye un material que funciona de manera que evita o reduce a un mínimo las picaduras debidas a los gases. Un agente anticorrosivo, cuando se utiliza sólo o en combinación, deseablemente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 0,05 y 1 gramo por litro, puede funcionar, también, para ha

1 cer que los baños sean más compatibles con los contaminan-
tes tales como aceite, grasa, etc., mediante su acción emul-
sificante, dispersante, solubilizante, etc. sobre tales con-
taminantes, y favorecer, de este modo, la consecución de de-
5 pósitos de mejor calidad. Los agentes anticorrosivos prefe-
ridos, pueden incluir laurilsulfato sódico, de lauril-éter-
sulfato sódico, y di-alcohilsulfosuccinatos sódicos.

Los compuestos de níquel, los compuestos de cobal-
to y los compuestos de hierro empleados para proporcionar
10 iones de níquel, cobalto y hierro, para depositar electro-
líticamente níquel-cobalto, o aleaciones binarias o terna-
rias de níquel, cobalto y hierro (tales como aleaciones de
níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hierro y níquel-co-
balto-hierro), se añaden típicamente en forma de sales sul-
15 fato, cloruro, sulfamato o fluoborato. Las sales sulfato,
cloruro, sulfamato o fluoborato de níquel o cobalto, se em-
plean en concentraciones suficientes para proporcionar iones
níquel y/o cobalto en las soluciones galvanoplásticas de es-
ta invención, en concentraciones que oscilan entre aproxima-
20 damente 10 y 150 gramos por litro. Los compuestos de hierro,
tales como sulfato, cloruro, etc., cuando se añaden a las
soluciones galvanoplásticas de esta invención, que contienen
níquel, cobalto o níquel y cobalto, se emplean en concentra-
ciones suficientes para proporcionar iones hierro, que se en-
25 cuentran en el margen de concentración comprendido entre -
aproximadamente 0,25 a 25 gramos por litro. La proporción
de iones níquel a iones cobalto o de iones níquel y cobalto
a iones hierro, puede oscilar entre aproximadamente 50 a 1
y aproximadamente 5 a 1.

30 Los iones de hierro de las soluciones galvanoplás-

1 ticas de esta invención pueden ser introducidos, también,
mediante el uso de ánodos de hierro, en vez de mediante la
adición de compuestos de hierro. Así, por ejemplo, si un
5 cierto porcentaje de la superficie anódica total en un ba-
ño galvanoplástico de níquel está compuesto por ánodos de
hierro, después de un cierto período de electrolisis se ha-
brá introducido en el baño mediante disolución química o
electroquímica de los ánodos de hierro, una cantidad de hie-
10 rro suficiente para proporcionar la concentración de iones
hierro deseada.

Los baños galvanoplásticos de esta invención, de
níquel, cobalto, níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hie-
rro y níquel-cobalto-hierro, pueden contener adicionalmente
entre aproximadamente 30 y 60 gramos por litro, preferible-
15 mente aproximadamente 45 gramos por litro de ácido bórico o
de otros agentes tamponadores, para controlar el pH (por
ejemplo, entre aproximadamente 2,5 y 5, preferiblemente de
aproximadamente 3 a 4) y para evitar el quemado por alta den-
sidad de corriente.

20 Cuando hay presentes iones hierro en los baños
galvanoplásticos de esta invención, la inclusión de uno o
más agentes formadores de complejos, secuestrantes por que-
lación, antioxidantes, reductores u otros agentes solubili-
zadores del hierro, tales como ácidos cítrico, málico, glu-
25 tárico, glucónico, ascórbico, isoascórbico, mucónico, glutá-
mico, glicólico y aspártico, o ácidos similares o sus sales,
es deseable en los baños que contienen hierro, para solubi-
lizar los iones de hierro. Estos agentes formadores de com-
plejos o solubilizadores del hierro, pueden encontrarse en
30 la solución galvanoplástica en concentraciones que oscilan

1 entre aproximadamente 1 gramo por litro y aproximadamente
100 gramos por litro, dependiendo de la cantidad de hierro
que haya presente en el baño galvanoplástico.

5 Con el fin de evitar "el quemado" de las zonas de
alta densidad de corriente, de proporcionar un control de
temperatura de la solución aún mejor, y de controlar la can-
tidad de líquido de los depósitos de aleaciones que contie-
nen hierro, se puede emplear la agitación de la solución.
La agitación por aire, la agitación mecánica, el bombeo, la
10 varilla de cátodo y otros medios de agitación de la solu-
ción, son todos ellos satisfactorios. Adicionalmente, los ba-
ños pueden hacerse funcionar sin agitación. La temperatura
de funcionamiento de los baños galvanoplásticos de esta in-
vención, puede oscilar entre aproximadamente 40°C y aproxi-
15 madamente 85°C, preferiblemente entre aproximadamente 50 y
70°C.

La densidad de corriente catódica media puede
oscilar entre aproximadamente 0,5 y 12 amperios por dm^2 , pro-
porcionando un margen óptimo los 3 a 6 amperios por dm^2 .

20 Los típicos baños galvanoplásticos, acuosos, que
contienen níquel (que pueden ser utilizados en combinación
con cantidades eficaces de aditivos cooperantes) incluyen
los siguientes, en los que todas las concentraciones están
en gramos por litro (g/l), a menos que se indique de otro mo-
do:
25

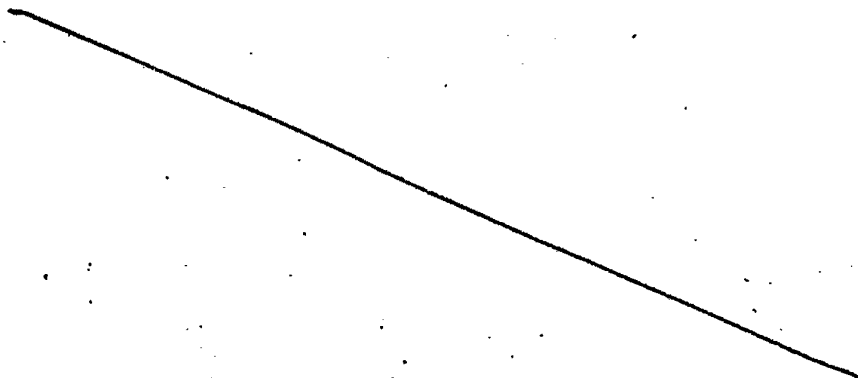


TABLA I

BAÑOS GALVANOPLASTICOS QUE CONTIENEN NIQUEL, ACUOSOS

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Componente:			
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	500	300
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	100	60
H_3BO_3	30	60	45
pH (electrométrico)	3	5	4

15 Cuando se incluye sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en el baño precedente, la concentración es de aproximadamente 2,5 gramos por litro a aproximadamente 125 gramos por litro.

Los baños galvanoplásticos de níquel de tipo sulfamato, típicos, que pueden ser utilizados en la práctica de esta invención, pueden incluir los siguientes componentes:

TABLA II

BAÑOS GALVANOPLASTICOS DE SULFAMATO DE NIQUEL, ACUOSOS

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Componente:			
Sulfamato de níquel	100	500	375
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10	100	60
H_3BO_3	30	60	45
pH (Electrométrico)	3	5	4

1 Cuando se incluye sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en el baño precedente, la concentración es de aproximadamente 2,5 gramos por litro a aproximadamente 125 gramos por litro.

5 Los baños galvanoplásticos típicos, de níquel, de tipo sulfato, exentos de cloruros, que pueden ser utilizados en la práctica de esta invención, pueden incluir los siguientes componentes:

10 TABLA III

BAÑOS GALVANOPLASTICOS DE NIQUEL, EXENTOS DE CLORUROS, ACUOSOS

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
15 Componente:			
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	500	300
H_3BO_3	30	60	45
20 pH (Electrométrico)	2,5	4	3-3,5

25 Cuando se incluye sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en los baños precedentes, la concentración es de aproximadamente 2,5 gramos por litro a aproximadamente 125 gramos por litro.

Los baños galvanoplásticos típicos, de níquel, de tipo sulfamato, exentos de cloruros, que pueden ser utilizados en la práctica de esta invención, pueden incluir los siguientes componentes:

TABLA IV

BAÑOS GALVANOPLASTICOS DE SULFAMATO DE NIQUEL, EXENTOS
DE CLORUROS, ACUOSOS

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Componente:			
Sulfamato de níquel	200	500	350
H ₃ BO ₃	30	60	45
pH (electrométrico)	2,5	4	3-3,5

Quando se incluye sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O) en los baños precedentes, la concentración es de aproximadamente 2,5 gramos por litro a aproximadamente 125 gramos por litro.

Los siguientes son baños galvanoplásticos, acuosos, que contienen cobalto y que contienen cobalto-níquel, que pueden ser utilizados en la práctica de esta invención:

TABLA V

BAÑOS GALVANOPLASTICOS, ACUOSOS, QUE CONTIENEN COBALTO
Y QUE CONTIENEN COBALTO-NIQUEL

(Todas las concentraciones en gramos/litro, a menos que se indique otra cosa)

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Baño de cobalto			
CoSO ₄ .7H ₂ O	50	500	300
CoCl ₂ .6H ₂ O	15	125	60
			../. ..

1	H_3BO_3	30	60	45
	Baño de cobalto			
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	100	500	400
5	NaCl	15	60	30
	H_3BO_3	30	60	45
10	Baño de cobalto con alto contenido de cloruro			
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	75	350	225
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	50	350	225
15	H_3BO_3	30	60	45
	Baño de aleación de cobalto-níquel			
20	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	75	400	300
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	15	300	80
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	15	75	60
25	H_3BO_3	30	60	45
	Baño totalmente de cloruro de cobalto			
30	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	100	500	300

..//..

1	H_3BO_3	30	60	45
	Baño de sulfamato de cobalto			
5	Sulfamato de cobalto	100	400	290
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	15	76	60
	H_3BO_3	30	60	45

10 El pH de las formulaciones típicas de la Tabla V puede oscilar entre aproximadamente 3 y 5, prefiriéndose el valor 4.

Quando se incluye sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) en los baños precedentes, la concentración es de aproximadamente 2,5 gramos por litro a 125 gramos por litro.

15 Los baños galvanoplásticos típicos que contienen níquel-hierro, que pueden ser utilizados en la práctica de esta invención, pueden incluir los siguientes componentes:

TABLA VI

BAÑOS GALVANOPLASTICOS, ACUOSOS, DE NIQUEL-HIERRO

		<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
20	Componente:			
	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	20	500	200
25	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	15	300	60
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1	125	40
	H_3BO_3	30	60	45
	pH (Electrométrico)	2,5	5	3,5-4

30 Con la inclusión de sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

1 en las formulaciones de baño precedentes, es conveniente
incluir adicionalmente uno o más agentes formadores de com-
plejo, secuestrantes por quelación o solubilizadores, del
hierro, en una concentración que oscila entre aproximadamen-
5 te 1 gramo por litro y aproximadamente 100 gramos por li-
tro, dependiendo de la concentración de hierro real.

Resultará evidente que los baños anteriores pue-
den contener compuestos en cantidades que caen fuera del
mínimo y máximo preferidos expuestos, pero el funcionamien-
10 to más satisfactorio y económico puede efectuarse, normal-
mente, cuando los compuestos están presentes en los baños,
en las cantidades indicadas.

El pH de la totalidad de las composiciones acuo-
sas ilustrativas, precedentes, que contienen níquel, que
15 contienen cobalto, que contienen níquel-cobalto, que con-
tienen níquel-hierro, que contienen cobalto-hierro y que
contienen níquel-cobalto-hierro, se puede mantener, duran-
te la galvanoplastia, en valores de pH de 2,5 a 5,0 y, pre-
feriblemente, entre aproximadamente 3,0 y 4,0. Durante el
20 funcionamiento de los baños, el pH tiende normalmente a au-
mentar y puede ajustarse con ácido, tales como ácido clorhí-
drico, ácido sulfúrico, etc.

Los ánodos utilizados en los baños anteriores pue-
den consistir en el metal único particular que está siendo
25 aplicado por galvanoplastia en el cátodo, tal como níquel
o cobalto para aplicar por galvanoplastia níquel o cobalto,
respectivamente. Para la galvanoplastia de aleaciones bina-
rias o ternarias, tales como níquel-cobalto, cobalto-hierro,
níquel-hierro, níquel-cobalto-hierro, los ánodos pueden con-
30 sistir en los metales separados implicados, suspendidos de

1 modo adecuado en el baño, en forma de barras, tiras o pequeños pedazos en cestas de titanio. En tales casos, la proporción de las superficies anódicas metálicas separadas, se ajusta para que corresponda a la composición particular deseada de la aleación catódica. Para depositar por galvanoplastia aleaciones binarias o ternarias, se pueden utilizar, también, como ánodos, aleaciones de los metales implicados, en una proporción en porcentaje ponderal de los metales separados, tal que corresponda al porcentaje ponderal de los mismos metales en los depósitos deseados de la aleación sobre el cátodo. Estos dos tipos de sistemas anódicos darán como resultado, generalmente, una concentración de ión metálico en el baño, bastante constante, para los respectivos metales. Si con ánodos de aleación de proporción metálica fija, tiene lugar algún desequilibrio de iones en el baño, se pueden efectuar ajustes ocasionales, mediante la adición de la concentración correctora apropiada de las sales metálicas individuales. Todos los ánodos están usualmente cubiertos de una manera adecuada, con bolsas de tela o de plástico, de la porosidad deseada, para reducir al mínimo la introducción en el baño de partículas metálicas, lodos anódicos, etc., los cuales pueden emigrar al cátodo, bien sea mecánicamente o electroforéticamente, para proporcionar rugosidad a los depósitos del cátodo.

25 Los substratos sobre los cuales se pueden aplicar los depósitos electrolíticos de esta invención, que contienen níquel, que contienen cobalto, que contienen níquel-cobalto, que contienen níquel-hierro, que contienen cobalto-hierro o que contienen níquel-cobalto-hierro, pueden ser metales o aleaciones metálicas, tales como las que se deposi-

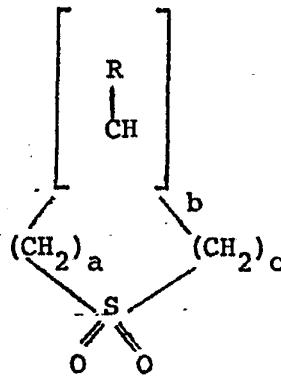
1 tan comúnmente por vía electrolítica y se utilizan en la
técnica de la galvanoplastia, tales como níquel, cobalto,
níquel-cobalto, cobre, estaño, latón, etc. Otros metales tí-
picos de base de sustratos, a partir de los cuales se produ-
5 cen artículos que han de recibir depósitos por galvanoplas-
tia, pueden incluir metales ferrosos, tales como hierro,
acero, aceros aleados, cobre, estaño y sus aleaciones, ta-
les como con plomo, aleaciones de cobre, tales como latón,
bronce, etc., cinc, en particular en forma de piezas moldea-
das de base de cinc; todos los cuales pueden llevar depósi-
10 tos galvanoplásticos de otros metales, tales como cobre,
etc. Los sustratos de metal base pueden tener una diver-
sidad de acabados superficiales, dependiendo del aspecto fi-
nal deseado, el cual, a su vez, depende de factores tales
15 como lustre, brillo, nivelación, espesor, etc., del depósi-
to galvanoplástico que contiene cobalto, níquel o hierro,
aplicados sobre tales sustratos.

Aunque se pueden obtener depósitos electrolíticos
de níquel, cobalto, níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-
20 hierro o níquel-hierro-cobalto, empleando los diversos pará-
metros descritos anteriormente, el brillo, la nivelación,
la ductilidad y el poder cubriente pueden no ser suficien-
tes o satisfactorios, para una aplicación particular. Ade-
más, los depósitos pueden ser turbios o empañados, y pue-
den mostrar también estrías, zonas debilitadas, desconcha-
do o escasa receptividad para el cromo. Estas condiciones
25 pueden especialmente dar como resultado la adición de exce-
sivas cantidades de reposición de abrillantadores de la cla-
se II, o el uso de abrillantadores de la clase II especial-
mente "poderosos". En el caso de los baños galvanoplásticos
30

1 que contienen hierro, los cuales contienen adicionalmente
 agentes solubilizadores del hierro, el hierro o los agen-
 tes solubilizadores del hierro pueden provocar, también,
 5 una pérdida de nivelación y de brillo o pueden dar como re-
 sultado depósitos turbios, empañados o estriados. La soli-
 citante ha descubierto que la adición o inclusión de cier-
 tas sulfonas compatibles con el baño, con ciertos sustituyentes en la posición o posiciones beta y/o gamma, cuando
 se añaden a un baño galvanoplástico, acuoso, ácido, de ní-
 10 quel, cobalto, níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hie-
 rro o níquel-hierro-cobalto, corregirán las deficiencias an-
 teriormente mencionadas. Adicionalmente, los compuestos de
 sulfona de esta invención permiten el uso de concentraciones
 de abrillantadores de la clase II superiores a las normales
 15 permitiendo así mayores grados de abrillantamiento y nivela-
 ción, sin las indeseables estriás, zonas sin recubrir, fra-
 gilidad, etc., normalmente esperadas en estas condiciones.

Estas sulfonas solubles en los baños, se caracte-
 rizan por la siguiente fórmula estructural:

20



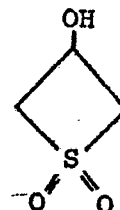
25

en la que R representa -OH, -SO₃H ó sus sales, ó -COOH ó
 sus sales o ésteres; siendo a, b, c, independientemente, los
 30 enteros 1 ó 2.

1 Se entiende que los grupos sustituyentes, compa-
 5 tibles con los baños, tales como cloruro, bromuro, alcóxi,
 etc., los cuales no contribuyen por sí mismos a la eficacia
 de la sulfona cíclica sustituida, sino que o bien son iner-
 tes en relación con la solución galvanoplástica o pueden
 proporcionar a la sulfona una acrecentada solubilidad en el
 baño, pueden también estar presentes.

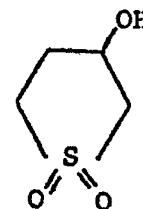
Los compuestos típicos o representativos, que se
 caracterizan por la fórmula generalizada anterior, son los
 10 que se enumeran a continuación, pero no están limitados a
 ellos:

1,1-dióxido de 3-hidroxi-tiaciclobutano



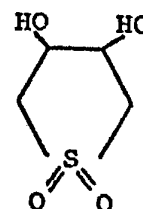
15

3-hidroxisulfolano



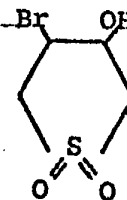
20

3,4-dihidroxisulfolano



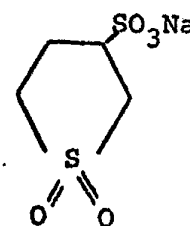
25

3-bromo-4-hidroxisulfolano

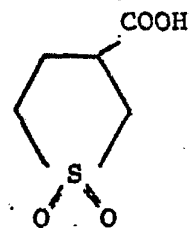


Sal sódica del ácido sulfolano-3-sulfónico

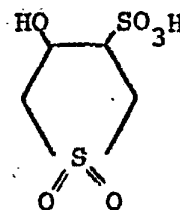
30



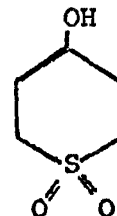
1 3-carboxisulfolano.



5 3-hidroxi-4-sulfosulfolano

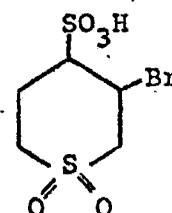


10 1,1-dióxido de 4-hidroxitiaciclohexano



15

20 1,1-dióxido de 3-bromo-4-sulfotiacyclohexano



20

De los compuestos anteriores, los siguientes son especialmente utilizables en la práctica de esta invención: 3-hidroxisulfolano; 3,4-dihidroxisulfolano; 3-sulfosulfolano; 3-hidroxi-4-sulfosulfolano.

25

Las cicloulfonas sustituidas de esta invención son desusadas, porque no actúan como abrillantadores por sí mismas, del mismo modo que los abrillantadores de la clase primera o segunda y, por lo tanto, no deben ser consideradas

30

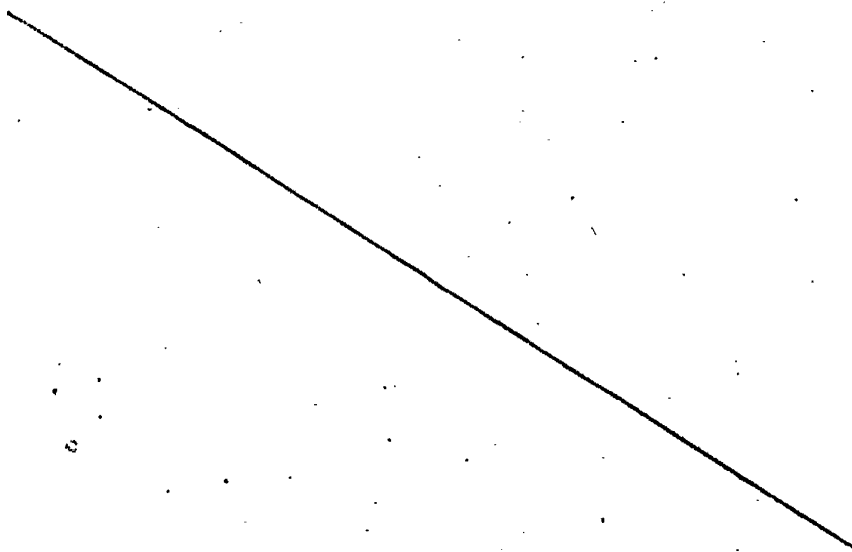
1 como abrillantadores, sino más bien como agentes de adición,
cuya función en el baño es evitar la turbidez, las estrías,
el desconchado, las zonas sin recubrir y las zonas debili-
tadas. Además, la cubrición y la nivelación del depósito,
5 para bajas densidades de corriente, pueden ser mejoradas
mediante la adición de estos compuestos a baños galvanoplás-
ticos de níquel, cobalto, níquel-cobalto, níquel-hierro,
cobalto-hierro o níquel-cobalto-hierro.

10 Las ciclosulfonas sustituidas de esta invención
se emplean en los baños galvanoplásticos de esta invención,
en concentraciones comprendidas entre aproximadamente 5×10^{-5}
moles por litro y aproximadamente 0,5 moles por litro y,
preferiblemente, entre aproximadamente 1×10^{-5} moles por li-
tro y 0,1 moles por litro.

15 Los siguientes ejemplos se presentan como ilustra-
ción, para proporcionar a los expertos en la técnica de la
galvanoplastia un mejor entendimiento de las diversas rea-
lizaciones y aspectos de esta invención. Estos ejemplos no
deben ser considerados de ningún modo como limitadores del
20 alcance de esta invención.

Ejemplo 1.

Se preparó un baño galvanoplástico, de níquel,
acuoso, que tenía la siguiente composición:



1

Composición en g/lNiSO₄·6H₂O

300

NiCl₂·6H₂O

60

5

H₃BO₃

45

o-sulfobencimida sódica

2,25

10

Alilsulfonato sódico

3,68

1,4-di(β-hidroxietoxi)-2-butino

0,2

pH

3,8

15

Temperatura

55°C

20

Un panel de latón pulimentado, se marcó con una sola pasada horizontal de papel pulimentador de esmeril, de grano 4/0, para dar una banda de 1 cm de anchura aproximadamente, a una distancia de aproximadamente 2,5 cm desde el borde inferior del panel y paralela a este borde. El panel una vez limpiado, se sometió seguidamente a galvanoplastia en una cuba Hull de 267 mm, utilizando la solución anterior, durante 10 minutos, a 2 amperios de corriente de la cuba, utilizando agitación magnética.

25

30

Se obtuvo un depósito de la solución anterior, que era brillante, lustroso y bien nivelado (como se puso en evidencia por la desaparición o rellenado de las rayas del esmeril) desde aproximadamente 2 amperios por dm², has-

1 ta el borde de densidad de corriente alta del panel de en-
sayo. En la zona de densidad de corriente inferior a unos
2 amperios por dm^2 , el depósito era de color oscuro, inten-
samente estriado y era, también, muy delgado, con zonas de-
5 bilitadas. Este estado fue provocado por la utilización de
aproximadamente el doble de la concentración "normal" de
1,4-di(beta-hidroxietoxi)-2-butino con el fin de obtener
depósitos de níquel muy brillantes, con buena liberación.

Añadiendo $1,18 \times 10^{-3}$ moles por litro (0,4 g/l) de
10 sulfolano-3-sulfonato sódico ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Na}$) a
la solución galvanoplástica y repitiendo el ensayo de galva-
noplastia, el depósito de níquel resultante era brillante,
muy bien nivelado, y estaba libre de estrías, de delgadez
debida a la baja densidad de corriente, o de zonas debilita-
15 das, a lo largo de la totalidad del margen de densidad de
corriente del panel de ensayo.

Ejemplo 2.

Se repitieron la composición del baño, las con-
diciones de ensayo y el método del Ejemplo 1, a excepción
20 de que en lugar de añadir sulfolano-3-sulfonato sódico a la
solución galvanoplástica de níquel, se añadieron $4,6 \times 10^{-4}$
moles por litro (0,1 g/l) de 3-bromo-4-hidroxisulfolano
($\text{Br}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$). El depósito resultante era brillan-
te, muy bien nivelado, estaba libre de estrías o de zonas
25 debilitadas desde el borde de densidad de corriente alta del
panel de ensayo hasta aproximadamente los 0,2 amperios por
 dm^2 . Por debajo de los 0,2 amperios por dm^2 , había una lige-
ra turbidez. La concentración de 3-bromo-4-hidroxi sulfola-
no se aumentó a $9,2 \times 10^{-4}$ moles por litro (0,2 g/l), se re-
30 pitó el ensayo, y el depósito resultante era idéntico al an-

1 terior, a excepción de que no había evidencia de turbidez.
 Aunque esta invención se ha ilustrado con refe-
 rencia a realizaciones específicas, para los expertos en la
5 técnica resultarán evidentes modificaciones de la misma,
 que están claramente dentro del alcance de la invención.

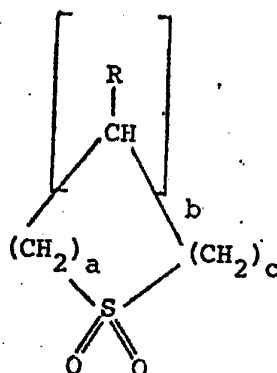
REIVINDICACIONES

10

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

15

 1.ª.- Un procedimiento para la preparación de un
 depósito electrolítico, que contiene, por lo menos, un me-
 tal seleccionado del grupo consistente en níquel y cobalto;
 o aleaciones binarias o ternarias de los metales selecciona-
 dos de entre el níquel, el hierro y el cobalto; que compren-
20 de hacer pasar corriente desde un ánodo a un cátodo, a tra-
 vés de una solución galvanoplástica, ácida, acuosa, que con-
 tiene por lo menos un miembro seleccionado de entre compues-
 tos de níquel y compuestos de cobalto y compuestos de hie-
 rro, que proporcionan iones níquel, cobalto y hierro, para
25 depositar electrolíticamente níquel, cobalto, aleaciones de
 níquel-cobalto, aleaciones de níquel-hierro, aleaciones de
 cobalto-hierro o aleaciones de níquel-hierro-cobalto; la me-
 jora que comprende la presencia de 5×10^{-6} moles por litro
 a 0,5 moles por litro de una ciclosulfona sustituida, que
30 presenta la siguiente fórmula estructural generalizada:



en la que R representa $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ ó sus sales; ó $-\text{COOH}$ ó sus sales o ésteres; a, b, c son, independientemente, enteros 1 ó 2, durante un período de tiempo suficiente para formar un depósito galvanoplástico sobre dicho cátodo.

10 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual por lo menos una ciclosulfona, es 3-hidroxisulfolano.

15 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual por lo menos una ciclosulfona es 3-bromo-4-hidroxisulfolano.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual por lo menos una ciclosulfona es 3,4-dihidroxisulfolano.

20 5ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual por lo menos una ciclosulfona es 3-sulfosulfolano.

6ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual por lo menos una ciclosulfona es sal sódica del ácido sulfolano-3-sulfónico.

25 7ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el cual por lo menos una ciclosulfona es 3-hidroxi-4-sulfosulfolano.

8ª.- Un procedimiento para la preparación de un depósito electrolítico.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

1

cede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 02.ABR.1977

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder

