



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 462.745	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 29-Setiembre-1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 729.074	4-10-76	EE.UU.

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

54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UN DEPOSITO ELECTROLITICO"
--

71 SOLICITANTE (S) M & T CHEMICALS INC. (M&T Case 1191)
--

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

72 INVENTOR (ES) Edward Paul Harbulak
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.799)

IAR.

Antecedentes de la invención

Para conservar el níquel y reducir costes, la industria de niquelado ha adoptado varios procedimientos. Algunos de estos procedimientos comprenden reducir el espesor de níquel depositado, sustituir parte o la totalidad del níquel por cobalto, cuando éste es menos costoso o está más fácilmente disponible, y más recientemente depositar electrolíticamente aleaciones de níquel-hierro, cobalto-hierro, o níquel-cobalto-hierro en las que hasta el 60% del depósito puede constar de hierro, relativamente barato. Sin embargo, cuando se reduce el espesor del depósito, es necesario usar abrillantadores de níquel más eficaces o "potentes", o concentraciones más altas de abrillantadores de níquel, de modo que pueda lograrse el grado de brillo y la igualación acostumbrados en la industria del niquelado. Los abrillantadores de níquel más "potentes", o las superiores concentraciones de abrillantadores, aunque son capaces de producir el brillo y la igualación deseados, pueden causar sin embargo efectos secundarios inaceptables. Los depósitos de níquel pueden pelarse o pueden tener altas tensiones, o hacerse mucho más frágiles, menos receptivos a los posteriores depósitos de cromo, o mostrar turbideces, un menor poder cubriente a baja densidad de corriente, o "vanos" o estriaciones, y depósito salteado, es decir áreas en las que no se obtiene depósito.

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

posición electrolítica de níquel porque se emplean equipo y condiciones de funcionamiento similares, la deposición electrolítica con aleaciones de níquel y/o cobalto, que contienen hierro, presenta algunos problemas especiales. Por ejemplo, un requerimiento en la deposición electrolítica de aleaciones de níquel y/o cobalto con hierro es que el hierro de la disolución de electrodeposición ha de estar predominantemente en estado ferroso, en lugar de en el férrico. A un pH de alrededor de 3,5, las sales básicas férricas precipitan y pueden obstruir las bolsas y filtros del ánodo y pueden producir depósitos electrolíticos rugosos. Es ventajoso, por lo tanto, evitar que precipite cualquier sal básica férrica. Esto puede conseguirse por adición de agentes adecuados formadores de complejos, quelatos, antioxidantes o reductores al baño de aleación de deposición electrolítica que contiene hierro, como indica Koretzky en la patente de los EE.UU. n.º 3.354.059; Passal en la patente de los EE.UU. n.º 3.804.726; o Clauss y otros en la patente de los EE.UU. n.º 3.806.429. Aunque estos agentes formadores de complejos o quelatos son necesarios para aportar una disolución al problema del ión férrico, su uso puede causar también varios efectos secundarios indeseables. Pueden causar una reducción en la igualación del depósito, y pueden producir también depósitos estriados, turbios o mates, que pueden mostrar además chapados escalonados o incluso chapado salteado, es decir áreas que no reciben chapado, o también que tienen un chapado sólo muy fino en comparación con otras secciones de los depósitos.

Para evitar los efectos perjudiciales de al

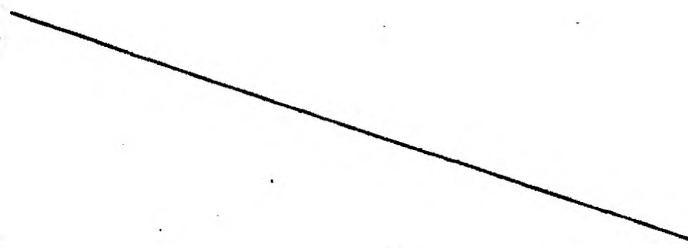
tas concentraciones de abrillantadores o de abrillantadores "potentes", o para contrarrestar los efectos secundarios indeseables del hierro o de las sustancias solubilizantes del hierro cuando están presentes en baños de deposición electrolítica de níquel y/o cobalto, o de níquel y/o cobalto que contienen hierro, se ha recomendado por Brown, en la patente de los EE.UU. nº 2.654.703, la adición de diversos ácidos sulfínicos o sus sales. Desgraciadamente, los ácidos sulfínicos y sus sales son inestables y están expuestos a una oxidación rápida por el oxígeno de la atmósfera, dando los correspondientes ácidos sulfónicos o sales de sulfonatos, estado en el que ya no son eficaces para evitar los diversos efectos secundarios citados anteriormente. El uso de ácidos sulfínicos o sus sales reduce además intensamente la igualación del depósito.

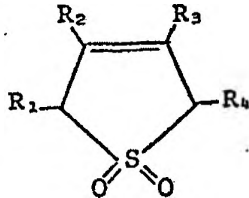
Un objeto de esta invención es proporcionar procedimientos y composiciones para depositar depósitos electrolíticos de níquel, cobalto, o aleaciones binarias o ternarias de los metales seleccionados de níquel, cobalto y hierro, que tienen una mayor tolerancia para las altas concentraciones de abrillantadores. Otro objeto de esta invención es proporcionar depósitos de níquel, cobalto, o aleaciones binarias o ternarias de los metales seleccionados de níquel, cobalto y hierro, que se caracterizan por mayor ductilidad, brillo, poder cubriente e igualación o capacidad de ocultar rayaduras. Otro objeto de esta invención es resolver los problemas causados por la presencia de hierro o materiales solubilizantes de hierro, en baños de deposición electrolítica de aleación

de hierro de níquel y/o cobalto. Otros objetos de esta invención se pondrán de manifiesto en la siguiente descripción detallada de esta invención.

Descripción de la invención

Según algunos de sus aspectos, esta invención se refiere a un procedimiento y a una composición para la preparación de un depósito electrolítico, que contiene: al menos un metal seleccionado del grupo que consta de níquel y cobalto, o aleaciones binarias o ternarias de los metales seleccionados de níquel, hierro y cobalto, que comprende hacer pasar corriente de un ánodo a un cátodo a través de una disolución ácida acuosa de deposición electrolítica, que contiene al menos un miembro seleccionado de compuestos de níquel y compuestos de cobalto, y que puede contener además compuestos de hierro que proporcionan iones de 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 insaturada que tiene la siguiente fórmula estructural general:





donde

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente, hidrógeno, alcohol inferior o hidroxilo, durante un período de tiempo suficiente para formar un depósito electrolítico metálico sobre dicho cátodo.

Los baños de esta invención pueden contener además una cantidad eficaz de al menos un miembro seleccionado del grupo que consta de:

- (a) Abrillantadores de Clase I
- (b) Abrillantadores de Clase II
- (c) Agentes antipicado o humectantes.

La expresión "abrillantadores de Clase I", tal como se usa aquí, y como se describe en Modern Electroplating, 3ª edición, Editor F. Lowenheim, incluye sulfonatos, sulfonamidas, sulfonimidias aromáticas, etc, así como sulfonatos, sulfonamidas, sulfonimidias alifáticas o aromático-alifáticas, olefínica o acetilénicamente insaturadas etc. Son ejemplos específicos de tales aditivos de chapado:

- (1) o-sulfobenzimida de sodio
- (2) 1,5-naftalendisulfonato disódico
- (3) 1,3,6-naftalentrisulfonato trisódico
- (4) bencenomonosulfonato de sodio
- (5) Dibencenosulfonimida
- (6) alilsulfonato de sodio
- (7) 3-cloro-2-buten-1-sulfonato de sodio

- (8) β -estirensulfonato de sodio
- (9) propargilsulfonato de sodio
- (10) monoalilsulfamida
- (11) dialilsulfamida
- (12) alilsulfonamida

Tales compuestos aditivos de chapado, que pueden usarse aisladamente o en combinaciones adecuadas, se emplean deseablemente en cantidades comprendidas entre alrededor de 0,5 y 10 gramos por litro, y proporcionan las ventajas descritas en la anterior referencia, y son muy conocidos por los expertos en la técnica del níquelado electrolítico.

La expresión "abrillantadores de Clase II" tal como aquí se usa, y se describe en Modern Electroplating, 3ª edición, editor F. Lowenheim, incluye compuestos aditivos de chapado tales como los productos de reacción de epóxidos con alcoholes alfa-hidroxiacetilénicos, tales como 2-butin-1,4-diol dietoxilado ó 2-butin-1,4-diol dipropoxilado, otros compuestos acetilénicos, compuestos N-heterocíclicos, colorantes, etc.

Son ejemplos específicos de tales aditivos de chapado:

- (1) 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-2-butino
- (2) 1,4-di-(β -hidroxi- γ -cloropropoxi)-2-butino
- (3) 1,4-di-(β , γ -epoxipropoxi)-2-butino
- (4) 1,4-di-(β -hidroxi- γ -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
 - (7) cloruro de 2,4,6-trimetil-N-propargil-
-piridinio
 - (8) bromuro de N-alilquinaldinio
 - (9) 2-butin-1,4-diol
 - (10) alcohol propargílico
 - (11) 2-metil-3-butin-2-ol
 - (12) betaína de ácido quinaldil-N-propansul-
fónico
 - (13) dimetilsulfato de quinaldina
 - (14) bromuro de N-alilpiridinio
 - (15) betaína de ácido isoquinaldil-N-propano-
sulfónico
 - (16) dimetilsulfato de isoquinaldina
 - (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
 - (22) fenosafranina
 - (23) fucsina

Quando se usa sólo o en combinación, deseablemente en cantidades comprendidas entre alrededor de 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 semilustrosos de grano fino. Sin embargo, los mejores resultados se obtienen cuando se usan abrillantadores de Clase II con uno

o más abrillantadores de Clase I, para dar óptimos lustre del depósito, grado de abrillantamiento, igualación, intervalo de densidad de corriente de chapado brillante, cubrimiento a baja densidad de corriente, etc.

La expresión "agentes antipicados o humectantes" tal como se usa aquí, significa un material que actúa impidiendo o minimizando la picadura gaseosa. Un agente antipicado, cuando se usa sólo o en combinación, deseablemente en proporciones comprendidas entre alrededor de 0,05 y 1 gramo por litro, puede actuar también haciendo a los baños más compatibles con contaminantes, tales como aceite, grasa, etc, por su acción emulsionante, dispersante, solubilizante, etc. sobre tales contaminantes, y favorecer así la consecución de depósitos más perfectos. Agentes antipicados preferidos pueden incluir el laurilsulfato de sodio, lauril-éter-sulfato de sodio, y di-alcohilsulfosuccinatos de sodio.

Los compuestos de níquel, compuestos de cobalto y compuestos de hierro empleados para dar iones de níquel, cobalto y hierro para la deposición electro-lítica de níquel, cobalto o aleaciones binarias o ternarias de níquel, cobalto y hierro (tales como aleaciones de níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hierro y níquel-cobalto-hierro) se añaden típicamente en forma de sulfato, cloruro, sulfamato o fluoborato. Las sales de sulfato, cloruro, sulfamato o fluoborato de níquel o cobalto se emplean en concentraciones suficientes para dar iones de níquel y/o cobalto en las disoluciones de electrodeposición de esta invención en concentraciones comprendidas entre alrededor de 10 y 150 gramos por litro.

Los compuestos de hierro, tales como el sulfato, cloruro, etc, cuando se añaden a las disoluciones de deposición electrolíticas que contienen níquel, cobalto, o níquel y cobalto de esta invención, se emplean en concentraciones suficientes para dar iones de hierro en una concentración comprendida entre alrededor de 0,25 y 25 gramos por litro. La proporción de iones de níquel, o iones de cobalto, o iones de níquel y cobalto, a iones de hierro, puede estar comprendida entre alrededor de 50 a 1 y alrededor de 5 a 1.

Los iones de hierro en las disoluciones de deposición electrolítica de esta invención pueden introducirse también usando ánodos de hierro, en lugar de añadiendo compuestos de hierro. Así, por ejemplo, si algún tanto por ciento del área total del ánodo de un baño de niquelado electrolítico se compone de ánodos de hierro, al cabo de cierto período suficiente de electrolisis se habrá introducido hierro en el baño por disolución química o electroquímica de los ánodos de hierro para dar la concentración deseada de iones de hierro.

Los baños de deposición electrolítica de níquel, cobalto, níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hierro y níquel-cobalto-hierro de esta invención pueden contener además de alrededor de 30 a 60 gramos por litro, preferiblemente alrededor de 45 gramos por litro, de ácido bórico u otro agente tamponador para controlar el pH (por ej. de alrededor de 2,5 a 5, y preferiblemente de alrededor de 3 a 4) y para impedir la quemadura por alta densidad de corriente.

Cuando hay presentes iones de hierro en los

baños de chapado de esta invención, es deseable la inclusión de uno o más agentes formadores de complejos, o quelatos con hierro, antioxidantes, reductores u otros solubilizantes de hierro, tales como ácidos cítrico, málico, glutárico, glucónico, ascórbico, isoascórbico, mucónico, glutámico, glicólico y aspártico, o ácidos similares o sus sales, para solubilizar los iones de hierro en los baños que los contienen. Estos agentes formadores de complejos o solubilizantes de hierro pueden estar en una concentración en el intervalo de desde alrededor de un gramo por litro a alrededor de 100 gramos por litro en la disolución de chapado, en función de cuánto hierro está presente en el baño de chapado.

Para impedir las "quemaduras" de las áreas de alta densidad de corriente, tener un control más uniforme de la temperatura de la disolución, y controlar la cantidad de hierro en los depósitos de aleación que contiene hierro, puede emplearse agitación de la disolución. La agitación por aire, la agitación mecánica, el bombeo, la varilla catódica, y otros medios de agitación de la disolución, son todos ellos satisfactorios. Además, los baños pueden hacerse trabajar sin agitación.

La temperatura de funcionamiento de los baños de deposición electrolítica de esta invención puede estar comprendida entre alrededor de 40°C y alrededor de 85°C, y preferiblemente de alrededor de 50°C a 70°C.

La densidad media de corriente del cátodo puede estar comprendida entre alrededor de 0,5 y 12 amperios por decímetro cuadrado, siendo un intervalo óptimo el de 3 a 6 amperios por decímetro cuadrado.

Los baños acuosos típicos de deposición electrolítica que contienen níquel (que pueden usarse en combinación con cantidades eficaces de aditivos coadyuvantes) incluyen los siguientes, en los que todas las concentraciones son en gramos por litro (g/l) a no ser que se indique otra cosa:

TABLA I
BAÑOS ACUOSOS DE DEPOSICION ELECTROLITICA QUE CON-
TIENEN NIQUEL

Componente:	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	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

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

Los baños típicos de niquelado de tipo sulfamato que pueden usarse en la práctica de esta invención pueden incluir los componentes siguientes:

TABLA IIBAÑOS ACUOSOS DE NIQUELADO ELECTROLITICO DE SULFAMATO DENIQUEL

	<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

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

Los baños típicos de niquelado de tipo sulfato exentos de cloruro, que pueden usarse en la práctica de esta invención pueden incluir los siguientes:

TABLA IIIBAÑOS ACUOSOS DE NIQUELADO ELECTROLITICO EXENTOS DE CLO-RUROS

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

Cuando se incluye sulfato ferroso (FeSO_4).

- $7H_2O$) en los baños anteriores, la concentración es de alrededor de 2,5 gramos por litro a alrededor de 125 gramos por litro.

Los baños típicos de niquelado de tipo sulfamato exentos de cloruros que pueden usarse en la práctica de esta invención pueden incluir los componentes siguientes:

TABLA IV

BAÑOS ACUOSOS DE NIQUELADO ELECTROLITICO DE SULFAMATO
EXENTOS DE CLORUROS

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Componente:			
Sulfamato de níquel	200	500	350
BO_3H_3	30	60	45
pH (electrométrico)	2,5	4	3-3,5

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

Los siguientes son baños de deposición electrolítica que contienen cobalto y que contienen cobalto-níquel que pueden usarse en la práctica de esta invención:

TABLA V

BAÑOS ACUOSOS DE DEPOSICION ELECTROLITICA QUE CONTIENEN
COBALTO Y QUE CONTIENEN COBALTO-NIQUEL

(Todas las concentraciones en g/l, si no se indica otra cosa)

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Baño de cobalto			
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50	500	300
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	125	60
H_3BO_3	30	60	45
Baño de cobalto			
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100	500	400
NaCl	15	60	30
H_3BO_3	30	60	45
Baño de cobalto de alto contenido de cloruros:			
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75	350	225
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50	350	225
H_3BO_3	30	60	45
Baño de aleación cobalto-níquel			
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75	400	300
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15	300	80
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	75	60
H_3BO_3	30	60	45
Baño de cobalto de sólo cloruro			
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	500	300

TABLA V (continuación)

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
H ₃ BO ₃	30	60	45
Baño de sulfamato de cobalto			
Sulfamato de cobalto	100	400	290
CoCl ₂ .6H ₂ O	15	76	60
H ₃ BO ₃	30	60	45

El pH en las formulaciones típicas de la Tabla V puede estar comprendido entre alrededor de 3 y 5, prefiriéndose 4.

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

Los baños típicos de deposición electroli- tica que contienen níquel-hierro, que pueden usarse en la práctica de esta invención, pueden incluir los compo- nentes siguientes:

TABLA VIBAÑOS ACUOSOS DE DEPOSICION ELECTROLITICA QUE CONTIENENNIQUEL-HIERRO

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
Componente:			
NiSO ₄ .6H ₂ O	20	500	200
NiCl ₂ .6H ₂ O	15	300	60

TABLA VI (continuación)

	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Preferido</u>
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	125	40
H_3BO_3	30	60	45
pH (electrométrico)	2,5	5	3,5-4

Con la inclusión de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en las formulaciones de baños anteriores, es deseable incluir adicionalmente uno o más agentes formadores de complejos, de quelatos, o solubilizantes, en concentración comprendida entre alrededor de 1 gramo por litro y alrededor de 100 gramos por litro, según la concentración real de hierro.

Es obvio que los baños anteriores pueden contener compuestos en cantidades comprendidas fuera del mínimo y el máximo preferido indicado, pero el funcionamiento más satisfactorio y económico puede efectuarse normalmente cuando los compuestos están presentes en los baños en las cantidades indicadas.

El pH de todas las anteriores composiciones acuosas ilustrativas que contienen níquel, que contienen cobalto, que contienen níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hierro y níquel-cobalto-hierro, puede mantenerse durante el chapado en valores de 2,5 a 5,0, y preferiblemente de alrededor de 3,0 a 4,0. Durante el funcionamiento del baño, el pH puede tender normalmente a elevarse, y puede ajustarse con ácidos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, etc.

Los ánodos usados en los baños anteriores

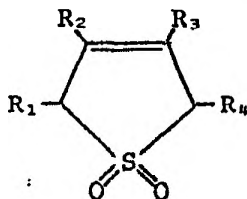
pueden constar del metal aislado particular que está siendo chapado en el cátodo, tal como níquel o cobalto para chapado de níquel o cobalto respectivamente. Para chapar aleaciones binarias o ternarias tales como níquel-cobalto, cobalto-hierro, níquel-hierro o níquel-cobalto-hierro, los ánodos pueden constar de los metales separados implicados, suspendidos en el baño adecuadamente en forma de barras, tiras o trozos pequeños en cestas de titanio. En tal caso, la relación de las áreas de metal anódico por separado se ajusta para que corresponda a la composición particular de la aleación del cátodo deseada. Para chapar aleaciones binarias o ternarias también pueden usarse como ánodos aleaciones de los metales implicados, en una proporción en tanto por ciento en peso de los metales por separado que corresponda al tanto por ciento en peso de los mismos metales en los depósitos deseados de aleación en el cátodo. Estos dos tipos de sistemas de ánodos dan como resultado en general una concentración de ión metálico en el baño bastante constante de los metales respectivos. Si con ánodos de aleación con proporción fija de metales se da algún desequilibrio iónico en el baño, pueden hacerse ajustes ocasionales añadiendo la concentración correctora apropiada de las sales metálicas individuales. Usualmente, todos los ánodos se cubren adecuadamente con bolsas de tela o plástico de la porosidad deseada, para minimizar la introducción en el baño de partículas metálicas, lodos anódicos, etc., que pueden migrar al cátodo, bien mecánicamente o electroforéticamente, dando rugosidad en los depósitos del cátodo.

Los sustratos sobre los que los depósitos electrolíticos que contienen níquel, que contienen cobalto, que contienen níquel-cobalto, que contienen níquel-hierro, que contienen cobalto-hierro, o que contienen níquel-cobalto-hierro de esta invención pueden aplicarse pueden ser metales o aleaciones metálicas tales como las que se recubren electrolíticamente usualmente y se usan en la técnica de la deposición electrolítica, tales como níquel, cobalto, níquel-cobalto, cobre, estaño, latón, etc. Otros metales sustrato de base típicos con los que se fabrican artículos a recubrir pueden incluir metales férricos tales como hierro, acero, aleaciones de acero, cobre, estaño y sus aleaciones, tales como con plomo, aleaciones de cobre tales como latón, bronce, etc., zinc, particularmente en forma de piezas coladas en coquilla de base de zinc; todos los cuales pueden llevar chapados de otros metales, tales como cobre, etc. Los sustratos metálicos de base pueden tener una variedad de acabados superficiales que dependen del aspecto final deseado, que a su vez depende de factores tales como lustre, brillo, igualación, espesor, etc., del depósito electrolítico que contiene cobalto, níquel o hierro aplicado a tales sustratos.

Aunque pueden obtenerse depósitos electrolíticos de níquel, cobalto, níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hierro, o níquel-cobalto-hierro empleando los diversos parámetros descritos antes, el brillo, la igualación, la ductilidad y el poder cubriente pueden no ser suficientes o satisfactorios para una aplicación particular. Además, los depósitos pueden ser turbios o mates,

y tener además estriaciones, depósito escalonado, peladura o baja receptividad para el cromo. Estas condiciones pueden resultar especialmente tras la adición de cantidades de reposición excesivas de abrillantadores de Clase II, o del uso de abrillantadores de Clase II especialmente "potentes". En el caso de baños de chapado que contienen hierro que además contienen agentes solubilizantes de hierro, el hierro o los agentes solubilizantes de hierro pueden causar también una pérdida de igualación y de brillo, o pueden causar depósitos turbios, mates o estriados. Se ha descubierto en la invención que la adición o inclusión de ciertas ciclosulfonas no saturadas compatibles con el baño, cuando se añaden a un baño ácido de deposición electrolítica de níquel, cobalto, níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hierro o níquel-hierro-cobalto, corrige las deficiencias antedichas. Además, los compuestos de ciclosulfona no saturados de esta invención permiten el uso de concentraciones superiores de abrillantadores de Clase II, permitiendo así grados superiores de brillo y nivelación sin las estriaciones, depósitos salteados, fragilidades, etc. indeseables esperadas normalmente en estas condiciones.

Estas ciclosulfonas insaturadas solubles en el baño se caracterizan por la siguiente fórmula estructural



en la que

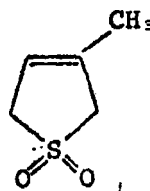
R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente, hidrógeno, alcoholo inferior o hidroxilo. Se entiende que también pueden estar presentes grupos sustituyentes compatibles con el baño, tales como cloruro, bromuro, alcoxi, etc, que por sí mismos no contribuyen a la eficacia de las ciclosulfonas insaturadas, pero que o bien son inertes con respecto a la disolución de deposición electrolítica, o pueden dar una mayor solubilidad en el baño a la sulfona de la que se derivan.

Se enumeran compuestos típicos o representativos que se caracterizan por la fórmula generalizada anterior, pero sin limitarse a ellos:

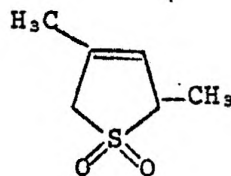
1,1-dióxido de 2,5-dihidrotiofeno
(Sulfoleno)



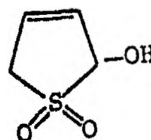
3-Metilsulfoleno



2,4-Dimetilsulfoleno



2-Hidroxisulfoleno



Las ciclosulfonas insaturadas de esta invención no son usuales, ya que no actúan como abrillantadores per se del mismo modo que los abrillantadores de clase uno o clase dos, y por lo tanto no han de considerarse como abrillantadores, sino como agentes de adición cuya función en el baño es impedir la turbidez, la estriación, la peladura, el chapado escalonado y el chapado salteado. Además, el cubrimiento y la igualación del depósito a baja densidad de corriente pueden mejorarse por la adición de estos compuestos a baños de deposición electrolítica de níquel, cobalto, níquel-cobalto, níquel-hierro, cobalto-hierro o níquel-cobalto-hierro.

Las ciclosulfonas insaturadas de esta invención se emplean en los baños de electrodeposición de esta invención en concentraciones de desde alrededor de 5×10^{-6} moles por litro a alrededor de 0,5 moles por

litro, y preferiblemente desde alrededor de 1×10^{-5} moles por litro a 0,1 moles por litro.

Los ejemplos siguientes se presentan como ilustración para permitir a los expertos en la técnica una mejor comprensión de las diversas realizaciones y los aspectos de esta invención. Estos ejemplos no han de considerarse como limitativos del objeto de la invención en modo alguno.

Ejemplo 1

Se preparó un baño acuoso de deposición electrolítica de níquel que tenía la composición siguiente:

	<u>Composición, g/l.</u>
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O	60
H ₃ BO ₃	45
O-sulfobenzimida de sodio	3,6
Alilsulfonato de sodio	3,7
1,4-di-(β -hidroxietoxi)-2-butino	0,2
pH	3,8
Temperatura	57 °C

Un panel de latón pulido se rayó con una sola pasada horizontal de papel de esmeril del grano 4/0, para dar una banda de alrededor de 1 cm de anchura a una distancia de alrededor de 2,5 cm del borde inferior del panel y paralelo al mismo. El panel limpio se sometió a chapado en una Cuba Hull de 267 ml, usando la disolución anterior, durante 10 minutos, a una intensidad

de 2 amperios, usando agitación magnética. El depósito de níquel resultante era brillante, pero mostraba intensas estriaciones en todo el intervalo de densidad de corriente del panel de ensayo. Además, el depósito era fino y oscuro en la región de alrededor de cero a 1,2 amperios por decímetro cuadrado (ADC) y se pelaba en la región de alrededor de 1,5 ADC hasta el borde de alta densidad de corriente del panel de ensayo (alrededor de 12 ADC). Las deficientes características físicas del depósito (es decir estriaciones, áreas oscuras, peladura) se debían a la concentración relativamente alta de abrillantador de Clase II.

Al añadir $4,1 \times 10^{-3}$ moles por litro (0,5 gramos por litro) de 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno (sulfolano), $\overline{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2}$, a la disolución de chapado, y repetir el ensayo de chapado, el depósito de níquel resultante era idéntico al obtenido inicialmente. Al aumentar la concentración de sulfolano a $4,1 \times 10^{-2}$ moles por litro (5 gramos por litro) en la disolución de chapado y repetir el ensayo, no tuvo igualmente ningún efecto observable en el depósito de níquel resultante.

Ejemplo 2

Se preparó un baño acuoso de níquelado electrolítico y se sometió a ensayo del mismo modo descrito en la primera parte del Ejemplo 1. El depósito de níquel resultante tenía los mismos defectos citados anteriormente.

Al añadir $3,4 \times 10^{-3}$ moles por litro (0,4

gramos por litro) de 1,1-dióxido de 2,5-dihidrotiofeno (sulfoleno), $\overline{\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2}$, a la disolución de ensayo, y repetir el ensayo de chapado, el depósito de níquel resultante era uniformemente brillante en todo el intervalo de densidad de corriente y estaba exento de estriaciones, oscuridad a baja densidad de corriente y peladura, observadas inicialmente.

Ejemplo 3

Se preparó un baño acuoso de níquelado electrolítico y se sometió a ensayo del modo descrito en la primera parte del Ejemplo 1, mostrando el depósito estriaciones, peladuras y oscuridad a baja densidad de corriente, ya observadas.

Al añadir $7,6 \times 10^{-3}$ moles por litro (1,0 gramo por litro) de 1,1-dióxido de 3-metil-2,5-dihidrotiofeno (3-metil sulfoleno), $\overline{\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SO}_2-\text{CH}_2}$, a la disolución de ensayo y repetir el ensayo de chapado, el depósito de níquel resultante era brillante en todo el intervalo de densidad de corriente del panel de ensayo, tenía una excelente igualación, como indicaba la obturación o rellenado de los arañazos del esmeril, y estaba exento de estriaciones y peladura del depósito.

Ejemplo 4

Se preparó un baño acuoso de níquelado electrolítico y se sometió a ensayo del modo descrito en la primera parte del Ejemplo 1. El depósito de níquel resultante tenía los mismos defectos citados anteriormente.

Al añadir $6,8 \times 10^{-3}$ moles por litro (1,0 gramo por litro) de 1,1-dióxido de 2,4-dimetil-2,5-dihidrotiofeno (2,4-dimetilsulfoleno), $\overline{\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)}$, a la disolución de ensayo y repetir el ensayo de chapados, el depósito de níquel resultante era brillante en todo el intervalo de densidad de corriente, y se habían reducido mucho o eliminado las estriaciones, las peladuras del depósito y la oscuridad a baja densidad de corriente.

Ejemplo 5

Se preparó un baño acuoso de deposición electrolítica de níquel-hierro que tenía la composición siguiente:

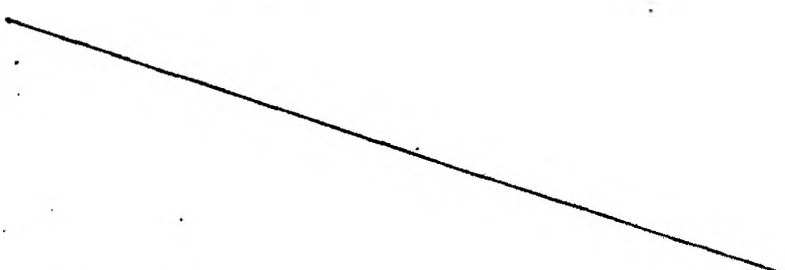
	<u>Composición, g/l.</u>
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40
H_3BO_3	49
Acido isoascórbico	2
o-sulfobenzimida de sodio	3,6
Alilsulfonato de sodio	3,5
1,4-di-(β -hidroxietoxi)-2-butino	0,1
pH	3,2
Temperatura	55 °C

Un panel de latón pulido se rayó con una sola pasada horizontal de papel de esmeril de grano 4/0, para dar una banda de alrededor de 1 cm de anchura a una distancia de alrededor de 2,5 cm del borde infe-

rior del panel, y paralelo al mismo. El panel limpio se sometió a deposición electrolítica en una Cuba Hull, usando la disolución anterior, durante 10 minutos, a una corriente de 2 amperios, usando agitación magnética. El depósito de níquel-hierro resultante era brillante y de buena igualación desde alrededor de 2,5 ADC hasta el extremo de alta densidad de corriente del panel de ensayo. Sin embargo, en el intervalo de densidad de corriente de desde alrededor de cero hasta 2,5 ADC, el depósito era oscuro y no uniforme y presentaba chapado escalonado.

Al añadir $3,4 \times 10^{-3}$ moles por litro (0,4 gramos por litro) de 1,1-dióxido de 2,5-dihidrotiofeno (sulfoleno) a la disolución de chapado y repetir el ensayo de chapado, el depósito de níquel-hierro resultante estaba exento de la oscuridad y el chapado escalonado a baja densidad de corriente observados anteriormente, y tenía una transición uniforme entre las áreas de densidad de corriente media y baja

Aunque esta invención se ha ilustrado con referencia a realizaciones específicas, para los expertos en la técnica serán evidentes modificaciones de la misma que están claramente comprendidas en el objeto de la invención.

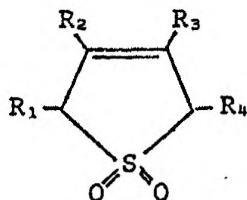


- REIVINDICACIONES -
=====

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento mejorado para preparar un depósito electrolítico que contiene: al menos un metal seleccionado del grupo que consta de níquel y cobalto, o aleaciones binarias o ternarias de los metales seleccionados de níquel, hierro y cobalto, que comprende hacer pasar corriente de un ánodo a un cátodo a través de una disolución acuosa ácida de deposición electrolítica, que contiene al menos un miembro seleccionado de compuestos de níquel, compuestos de cobalto y compuestos de hierro que proporcionan iones de 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, en el que la mejora comprende la presencia de 5×10^{-6} moles por litro a 0,5 moles por litro de una ciclosulfona insaturada que tiene la fórmula estructural generalizada siguiente:

de



donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente, hidrógeno, alcoholo inferior o hidroxilo, durante un período de tiempo suficiente para formar un depósito electrolítico metálico sobre dicho cátodo.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que al menos una ciclo sulfona es 1,1-dióxido de 2,5-dihidrotiofeno (sulfoleno).

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que al menos una ciclo sulfona es 3-metil sulfoleno.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que al menos una ciclo sulfona es 2,4-dimetilsulfoleno.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que al menos una ciclo sulfona es 2-hidroxisulfoleno.

6ª.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR UN DEPOSITO ELECTROLITICO.

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

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

Madrid, 14. OCT. 1977

P.A. **Fernando de Elzaburu**
Por Poder.

