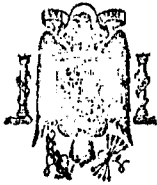


MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los artículos 15 y 16 de la presente de acuerdo con el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

NUMERO

470542

AT

22

FECHA DE PRESENTACION

6-6-78

5 DIC. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
24734/77	14-6-77	Gran Bretaña

34 FECHA DE PUBLICIDAD	35 CLASIFICACION INTERNACIONAL	36 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	

37 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE GALVANOPLASTIA CON CROMO O UNA ALEACION QUE CONTIENE CROMO"

38 SOLICITANTE (S)

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (IBM Docket UK9-77-009)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Armonk, N.Y. 10504, Estados Unidos de América

39 INVENTOR (ES)

Donald John Barclay y William Morris Morgan

40 TITULAR (ES)

41 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.002)

ABV./
UNE A-4 MOD. 2106

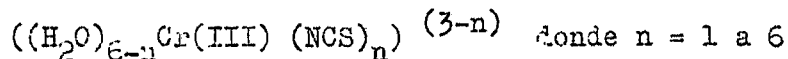
UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

BAD ORIGINAL

La presente invención se refiere a galvanoplas-
 tia de cromo o de una aleación que contiene cromo, y es
 una mejora en o una modificación de la invención reivin-
 dicada en la memoria descriptiva de la patente británica
 5 1.431.639, de los mismos autores que la presente.

En la patente británica 1.431.639 se describe
 y reivindica una solución de galvanoplastia de cromo o
 aleación de cromo, en la que la fuente de cromo comprende
 una solución acuosa de un complejo de tiocianato de cro-
 10 mo (III), y un procedimiento de chapado cromo o una alea-
 ción que contiene cromo, que comprende pasar una corrien-
 te eléctrica de chapado entre un ánodo y un cátodo en tal
 solución.

Los complejos preferidos descritos en la paten-
 15 te 1.431.639 son complejos de acuotiocianato de cromo
 (III), preparados equilibrando perclorato de cromo y tio-
 cianato sódico en solución acuosa. Los complejos así for-
 mados se describen por la fórmula general:

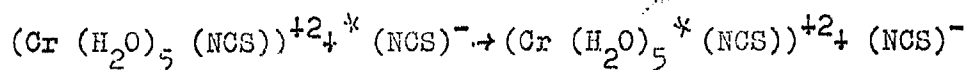


20 Nota: los subíndices son siempre positivos, pero los su-
 períndices pueden ser positivos, negativos o cero.

En la memoria descriptiva de la solicitud de
 patente española 466.303, de los mismos autores que la
 presente, se describe y reivindica una solución de galva-
 25 noplastia de cromo o una aleación de cromo, en la que la
 fuente de cromo comprende una solución acuosa de un com-
 plejo de tiocianato de cromo (III) que tiene al menos un
 ligando distinto del tiocianato o agua, en la esfera de
 coordinación interna del complejo.

30 Nota: Las especies de cromo (III) en solución son octaé-

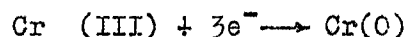
dricas, con seis ligandos coordinados con el átomo de cromo. Estos ligandos ocupan y definen la esfera de coordinación interna del átomo de cromo, y son inertes en la medida en que se cambian muy lentamente con ligandos libres en la solución, p.ej. la reacción:



es muy lenta. La lentitud de las reacciones de este tipo es lo que complica la química del cromo (III) y exige un equilibrio a altas temperaturas. Véase el libro de Basolo y Pearson "Mechanism of Inorganic Reactions: Study of Metal Complexes in Solution" (Mecanismo de reacciones inorgánicas: estudio de complejos metálicos en solución), publicado por Wiley.

El anión tiocianato lineal, NCS^- , tiene propiedades catalíticas sin igual. Es capaz de coordinación con iones metálicos a través de su átomo de nitrógeno, y con metales a través de sus átomos de azufre, y su densidad de electrones está extensamente localizada a través de los tres átomos.

Se cree que el anión tiocianato cataliza la reacción de transferencia de electrones:



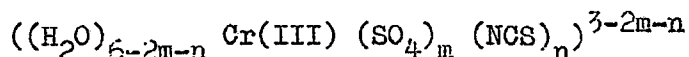
por formación de múltiples puentes de ligando entre un complejo de tiocianato de Cr(III) y la superficie del cátodo. El intermedio electroactivo se puede identificar como:



donde M es la superficie metálica del cátodo, que es Cr(O)

tras haber chapado una monocapa inicial de cromo. El nitrógeno "duro" se coordina con el ión Cr(III), y el azufre "blando" con la superficie metálica M del cátodo. La formación de puentes con múltiples ligandos por el tiocianato, en la oxidación electroquímica de cromo (II) en electrodos de mercurio está descrita en Inorganic Chemistry 9, 1024 (1970).

Una realización de la invención descrita en la solicitud de patente española 466.303, antes mencionada, comprende una solución particularmente ventajosa de galvanoplastia de cromo o una aleación de cromo, en la que la fuente de cromo comprende una solución acuosa de un complejo de sulfatotiocianato de cromo (III). Más en particular, el complejo de sulfatotiocianato de cromo (III) comprende complejos mixtos de tiocianato de cromo (III) que tienen la fórmula:

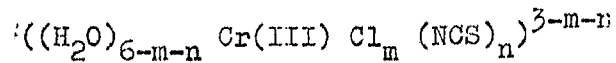


donde m es 0, 1 o 2, y n es al menos 1, pero donde 2m+n no es mayor de 6.

La preparación de esta solución acuosa de complejo de sulfatotiocianato de cromo (III) se hizo equilibrando una solución acuosa de sulfato crómico ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$) y tiocianato sódico o potásico.

Otra realización de la invención descrita en la solicitud de patente española 466.303, antes mencionada, comprende una solución de galvanoplastia de cromo o una aleación de cromo, donde la fuente de cromo comprende una solución acuosa de un complejo de clorotiocianato de cromo (III). Más particularmente, el complejo de clorotiocia

nato de cromo (III) comprende complejos mixtos de tiocianato de cromo (III) que tienen la fórmula:



5 donde m es cero o positivo, y n es al menos 1, pero donde m+n no es mayor de 6. La preparación de esta solución acuosa de complejo de clorotiocianato de cromo (III) se hizo equilibrando una solución acuosa de cloruro crómico ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) y tiocianato sódico o potásico.

10 Comercialmente, el cromo se ha chapado como re vestimiento a partir de baños de ácido crómico acuoso pre parado a partir de óxido crómico (CrO_3) y ácido sulfúrico. Tales baños, donde el cromo está en forma hexavalente, pre sentan un considerable riesgo para la salud como resulta-
15 do de la emisión de humos de ácido crómico. Además, si la corriente de chapado se interrumpe por cualquier razón, se produce un depósito de aspecto lechoso no satisfactorio. Además, hay desestratificación del cromo depositado. Así, la interrupción accidental de la corriente de chapado
20 puede causar significativas pérdidas, y el cromado en tambor se hace extremadamente difícil, ya que es difícil aplicar algo más que depósitos de cromo muy delgados, y asegurar que el depósito cubra y se adhiera a los artícu-
los a chapar.

25 Los baños de chapado de ácido crómico tienen las desventajas adicionales de que la eficacia de chapado es baja, y por tanto la velocidad de deposición es baja, el poder de deposición es limitado, y es difícil depositar capas de espesor uniforme en áreas sustanciales. Se depo-
30 sita más metal en áreas de alta densidad de corriente, ta

les como bordes, y en ciertas circunstancias aparece un "quemado". También se debe observar que los baños de chapado de ácido crómico contienen una concentración de cromo muy alta, 100-200 g/litro. Sin embargo, dado que las sales de cromo son relativamente caras, la concentración de cromo se debe mantener lo más baja posible, para minimizar el coste de formar el baño y reducir el "líquido adherido" en las piezas de trabajo. La reducción de la pérdida por líquido adherido es importante al hacer depósitos de cromo decorativos, ya que el líquido adherido puede ascender a seis o más veces el peso de metal chapado.

Se han hecho numerosos intentos para usar sales de cromo trivalente para depositar cromo o una aleación que contiene cromo.

La memoria descriptiva de la patente británica 1.144.913 describe una solución de galvanoplastia de cromo, que comprende cloruro de cromo contenido en un disolvente dipolar aprótico (tal como dimetilformamida) y agua. La patente británica 1.333.714 describe otra solución que comprende sulfato de cromo y amonio en un disolvente dipolar aprótico y agua.

Sin embargo, tales soluciones tienen limitaciones que estorbaban su aceptación industrial. En particular, las piezas de formas complejas no se podían revestir satisfactoriamente, y la mala conductividad eléctrica, debida a la presencia del disolvente dipolar aprótico, requería un suministro de energía eléctrica capaz de suministrar hasta 20 voltios. La reducción de la cantidad del disolvente dipolar aprótico daba como resultado un baño

inestable. Además, la solución era relativamente cara. La solución de chapado también contenía entre 0,5 y 1,5M de iones cromo, concentración relativamente alta. También había riesgos para la salud, asociados con el uso de dimetilformamida.

5

La memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. 3.917.517 que reivindica prioridad respecto a la solicitud de patente británica 1482747, describe una solución de galvanoplastia de cromo o aleación de cromo, que comprende cloruro o sulfato crómico que tiene iones hipofosfito como suplemento o sustituyendo al disolvente dipolar aprótico expuesto en las dos últimas de las memorias descriptivas de patente británica mencionadas. Se dice que la adición de iones hipofosfito a una solución de galvanoplastia de cromo trivalente "mitiga o supera" muchas de las desventajas de las soluciones que contienen el disolvente dipolar aprótico. Sin embargo, se dice que la eficacia de chapado es menor que con altos niveles del disolvente dipolar aprótico, y que se obtuvieron velocidades de chapado de 0,05 a 0,15 micras por minuto, similar a las mejores velocidades disponibles con las soluciones de chapado de ácido crómico hexavalente. Se dice que el intervalo preferido de temperatura para el chapado es $25^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, siendo el máximo práctico 35°C para una solución de cloruro crómico, y 55°C para una solución de sulfato crómico. La concentración de cromo se daba como 0,5M a 1,75M, con un intervalo preferido de 0,7M a 1,3M.

10

15

20

25

Las Offenlegungsschrift alemanas 2.612.443 y 2.612.414, que reivindican prioridad respecto a las memorias descriptivas de las patentes británicas 1498533 y

30

1498532, respectivamente, describen una solución acuosa de galvanoplastia que comprende sulfato crómico que tiene iones hipofosfito o glicina como "agentes débiles de formación de complejo". Además, esta solución requiere iones cloruro o fluoruro, respectivamente. La máxima velocidad de chapado volvió a ser aproximadamente 0,15 micras por minuto, y el intervalo de temperatura preferido 25 a 35°C. La concentración preferida de cromo para chapado decorativo se daba como 1M.

La Offenlegungsschrift alemana 2.550.615, que corresponde a la memoria descriptiva de la patente británica 1488381, también expone una solución trivalente de galvanoplastia que contiene sulfato o cloruro crómico, sulfato o cloruro amónico, ácido bórico, y una variedad de materiales "débiles formadores de complejo", adicionales y alternativos, entre los que se incluyen los iones glicina e iones hipofosfito. Sin embargo, en los ejemplos, la concentración de iones cromo y la concentración del material tampón adicional era relativamente grande.

Las memorias descriptivas de las patentes británicas 1.455.580 y 1.455.841 describieron otro enfoque que se ha usado para depositar cromo a partir de soluciones acuosas de sales trivalentes. En estas patentes la fuente de iones cromo era cloruro crómico o sulfato crómico o fluoruro crómico. Además, se dice que son esenciales iones bromuro, iones amonio e iones formiato o acetato. Se dice que la velocidad de chapado era 0,15 micras por minuto, y una temperatura comprendida entre 15 y 30°C. La concentración de cromo se daba entre 0,1 y 1,2M, dando como valor preferido 0,4M de iones cromo.

La presente invención proporciona una solución de galvanoplastia de cromo o una aleación de cromo, en la que la fuente de cromo comprende una solución acuosa equilibrada de un complejo de tiocianato de cromo (III) y un material tampón, proporcionando el material tampón uno de los ligandos del complejo.

El material tampón es preferiblemente un aminoácido tal como glicina, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Los aminoácidos son agentes de tampón fuertes, pero también son capaces de formar durante el equilibrado, complejos con iones metálicos tales como cromo (III), por coordinación a través de su átomo de nitrógeno o de oxígeno. Así, equilibrando un aminoácido con un complejo de tiocianato de cromo (III), se forman complejos de tiocianato de cromo (III).

En el uso, se ha hallado que la solución de galvanoplastia de la presente invención tiene un cierto número de propiedades muy deseables, que refuerzan las características catalíticas de las soluciones de chapado de tiocianato de cromo (III) antes descritas. En primer lugar, el intervalo de revestimiento se puede extender, y se han producido depósitos brillantes en el intervalo de 10 a más de 1000 mA/cm^2 ; en segundo lugar, se han conseguido velocidades de chapado de hasta 0,9 micras por minuto; en tercer lugar, el intervalo de temperatura en que se puede depositar cromo brillante es muy amplio, es decir, 20 a 70°C , y en cuarto lugar la concentración de iones cromo en la solución es muy baja.

Se cree que en los intentos anteriores para depositar cromo de soluciones trivalentes, el chapado estaba inhibido a altas densidades de corriente por deposición

de una especie de hidroxí-cromo (III) sobre el cátodo. La deposición de cromo de la solución de la presente invención está facilitada a altas densidades de corriente, tanto por el efecto catalítico del tiocianato como por el íntimo tamponizado en el cátodo por el aminoácido liberado del átomo de cromo a medida que se descarga en el cátodo.

Se podrían usar otros materiales tampón, tales como formatos, acetatos, etc. Sin embargo, la combinación de las propiedades catalíticas del tiocianato y el tamponizado íntimo del material tampón en forma de complejo es lo que consigue las notables mejoras proporcionadas por la presente invención.

Los complejos de tiocianato de cromo (III) de la presente invención pueden ser complejos de sulfatotiocianato de cromo (III), o complejos de clorotiocianato de cromo (III).

Estará claro que por adición de sales de níquel, cobalto u otro metal a la solución, se pueden chapar aleaciones de cromo y estos metales. Además, se entenderá que el cromo y las aleaciones de cromo se pueden chapar a través de máscaras de fotorreserva.

La invención se describirá ahora a título de ejemplo, con referencia a los ejemplos siguientes:

Ejemplo I

La preparación de una solución de chapado según la invención comprendió preparar una solución acuosa 0,05M de cloruro crómico ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La solución se sa-

turó de ácido bórico (H_3BO_3) (50 g/litro), y se equilibró a $80^{\circ}C$ durante 1 hora con tiocianato sódico ($NaNCS$) 0,075M, glicina (NH_2CH_2COOH) 0,16M, cloruro potásico (KCl) 0,5M y bromuro potásico 2M. El cloruro y bromuro potásico se añadieron para mejorar la conductividad de la solución. La solución equilibrada se enfrió, se ajustó su pH a 3,0 por adición de hidróxido sódico diluido, y se añadió 1 g/litro de laurilsulfato sódico (agente humectante).

La solución de chapado se introdujo en una cuba Hull que tenía un ánodo plano de titanio platinado, y un cátodo de ensayo de cuba de Hull de latón, plano. No se usó membrana intercambiadora de iones para separar el ánodo y cátodo, y la temperatura de la solución era $22^{\circ}C$. Se pasó una corriente de chapado de 5A a través de la solución durante 2 minutos. Se depositó cromo brillante desde 10 mA/cm^2 , en la parte superior de la placa ($580 \pm \text{ mA/cm}^2$).

Ejemplo II

Para ilustrar el efecto de equilibrar glicina con tiocianato de cromo (III), produciendo una solución acuosa equilibrada de complejo mixto de glicina y sulfatotiocianato de cromo (III), la preparación de la solución se efectuó en las dos etapas A y B siguientes:

(A) se preparó una solución de chapado proporcionando una solución de sulfato crómico ($Cr(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$) 0,075M. La solución se saturó de ácido bórico (H_3BO_3) (80 g/litro) y se equilibró a $80^{\circ}C$ durante 1 hora, con

tiocianato sódico 0,15M y sulfato sódico 0,8M. El sulfato sódico se añadió para mejorar la conductividad de la solución. La solución equilibrada se enfrió, se ajustó su pH a 2,5 por adición de hidróxido sódico diluido, y se añadieron 0,6 g/litro de lauril sulfato sódico (agente humectante).

Esta solución de chapado se introdujo en una cuba Hull normal, como en el Ejemplo I, y la temperatura de la solución se mantuvo a 25°C. Se pasó durante 2 minutos una corriente de chapado de 5A. Se depositó cromo brillante en la placa de la cuba Hull desde 5 mA/cm² hasta 125 mA/cm².

(B) La solución antes preparada en (A) se volvió a equilibrar a 80°C durante 1 hora, con adición de 5 g/litro de glicina (0,065M). El pH se ajustó a 2,5 por adición de hidróxido sódico diluido.

Se pasó una corriente de 5A a través de la solución B, a una temperatura de 25°C, en una cuba Hull normal, durante 2 minutos. Ahora se depositó cromo brillante en el intervalo de 5 a 275 mA/cm².

(C) La solución antes preparada en (A) se volvió a equilibrar a 80°C durante 1 hora, con adición de 10 g/litro de glicina (0,13M). El pH se ajustó a 2,6 por adición de hidróxido sódico diluido. Se pasó una corriente de 1,6 A a través de la solución (C), a una temperatura de 47°C, usando un cátodo de 12 cm² (130 mA/cm²), durante 30 minutos. Se depositó un depósito de cromo de 10 micras de espesor (es decir, 0,33 micras por minuto).

(D) El efecto de la temperatura se ilustra por lo que

sigue: la solución B se calentó a 45°C, y se volvió a pasar una corriente de 5 A a través de la solución, en una cuba Hull normal, durante 2 minutos. Ahora se halló que se depositaba cromo brillante desde 12 mA/cm² a 400 mA/cm².

Ejemplo III

Se preparó una solución de chapado sustancialmente como se describe en el Ejemplo I de la memoria descriptiva de la patente británica 1.431.639, de los mismos autores que la presente, es decir, se añadieron 150 g de dicromato sódico (Na₂Cr₂O₇) a 485 ml de ácido perclórico (HClO₄) y 525 ml de agua. Se añadieron aproximadamente 400 ml de peróxido de hidrógeno, gota a gota, hasta que la solución se hizo azul oscuro. Cuando se alcanzó este estado la solución se hirvió hasta la mitad de su volumen, expulsando peróxido de hidrógeno y dejando la solución requerida de perclorato de cromo Cr(ClO₄)₃. Esta solución proporciona una solución fuente de cromo (III) para chapado.

Se disolvieron 10 g de glicina en agua, y el pH se ajustó a 2,0 con ácido perclórico. Se añadieron 100 ml de la solución fuente de cromo a la solución de glicina, cuyo pH se volvió a ajustar a 2,0 con solución de hidróxido sódico, y el volumen se ajustó a 1 litro por adición de agua. Esta solución se equilibró con tiocianato sódico (0,3M) y perclorato sódico (1M) durante 1 hora a 80°C. La solución se enfrió hasta 40°C, se saturó de ácido bórico (H₃BO₃), 70 g/litro, y se añadió 1 g/litro de

laurilsulfato sódico.

Los siguientes resultados de revestimiento se obtuvieron con la solución preparada en el Ejemplo III.

- 5 (A) El cromo brillante se podía depositar a temperaturas comprendidas entre 25°C y 70°C, alcanzando los mejores resultados a temperaturas por encima de 35°C.
- 10 (B) La solución se introdujo en una cuba Hull y se calentó a 70°C. Un cátodo de latón de cuba Hull se chapó a una corriente total de 10 A durante 2 minutos, usando un ánodo plano de titanio platinado. Se depositó cromo brillante sobre la placa de latón, desde la posición de 20 mA/cm² a la parte superior de la placa (1000 ± mA/cm²). No hubo signo de quemado ni de depósito deficiente.
- 15 (C) La solución se calentó a 70°C y se chapó una varilla de latón de 6,3 mm de diámetro a 300 mA/cm², durante 10 minutos, agitando la varilla durante el chapado. El espesor del depósito de cromo, medido por pesada, era 9 micras.
- 20 (D) La solución se calentó a 70°C y una varilla de latón, de 6,3 mm de diámetro, se chapó a 135 mA/cm² durante 10 minutos, siendo agitada la varilla durante el chapado. El espesor del depósito de cromo, medido por pesada, era 5 micras.

25 Ejemplo IV

Se preparó una solución de chapado como en el Ejemplo IIC, salvo en que se usó perclorato sódico 1M para mejorar la conductividad de la solución, en vez del sulfato sódico 0,8M. Se chapó un depósito de cromo brillante, de 0,85 micras de espesor, a ambos lados de una

30

tira de latón de 2 x 5 cm, bajo las siguientes condiciones: pH = 2,55, temperatura 46°C, corriente 2 A, y tiempo 2,5 minutos. La densidad de corriente era 100 mA/cm², y el cromo se depositó a 0,3 micras/minuto.

REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Un procedimiento de galvanoplastia con
cromo o una aleación que contiene cromo, que comprende
hacer pasar una corriente eléctrica de chapado entre un
ánodo y un cátodo, en una solución en la que la fuente
de iones cromo comprende una solución acuosa equilibrada
de un complejo de tiocianato de cromo (III) y un material
tampón, proporcionando el material tampón uno de los li-
15 gandos para el complejo.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que en la solución el material tampón es un
aminoácido, un formiato o un acetato.

20 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación
2ª, en el que en la solución el aminoácido es glicina.

4ª.- Un procedimiento según las reivindicacio-
nes 1ª, 2ª ó 3ª, en el que en la solución el complejo de
tiocianato de cromo (III) es un complejo de sulfatotiocia-
nato o un complejo de clorotiocianato.

25 5ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE GALVANOPLASTIA CON
CROMO O UNA ALEACION QUE CONTIENE CROMO"

Tal y como se ha descrito en la memoria que an-
tecede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 06 JUN 1978

P.A.

Alberto de Elzaburo
Por Poder,

