

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 890 664**

51 Int. Cl.:

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2018 PCT/EP2018/066090**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2018 WO18234229**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2018 E 18730008 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.07.2021 EP 3642396**

54 Título: **Baño de galvanizado de níquel para depositar un revestimiento de níquel decorativo sobre un sustrato**

30 Prioridad:

23.06.2017 EP 17177732

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.01.2022

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**WACHTER, PHILIPP;
NEELAMEGAM, RAJASEKARAN;
HARTMANN, PHILIP y
SCHULZ, KLAUS-DIETER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 890 664 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Baño de galvanizado de níquel para depositar un revestimiento de níquel decorativo sobre un sustrato

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un baño de galvanizado de níquel para depositar un revestimiento decorativo de níquel sobre un sustrato que se va a tratar. La presente invención también se refiere a un procedimiento para depositar un revestimiento decorativo de níquel sobre un sustrato que se va a tratar. Además, la invención está relacionada con el uso de tal baño de galvanizado de níquel inventivo para depositar un revestimiento de níquel brillante mediante la realización de tal procedimiento.

Antecedentes de la invención

10 En baños de galvanizado de níquel, generalmente es muy importante mantener el valor de pH en un intervalo definido. Así, en el pasado se han aplicado sistemas tampón al baño de níquel para cumplir este objeto.

El sistema más convencional se basa en el denominado "baño electrolítico Watts", que tiene la siguiente composición general:

240- 550 g/l	sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ o $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$),
30-150 g/l	cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), y
30-55 g/l	ácido bórico (H_3BO_3).

15 La gran cantidad de sulfato de níquel proporciona la concentración necesaria de iones de níquel, mientras que el cloruro de níquel mejora la corrosión del ánodo y aumenta la conductividad. El ácido bórico se utiliza como tampón débil para mantener el valor del pH.

20 Además, para lograr un aspecto brillante y resplandeciente del revestimiento de níquelado, a menudo se añaden al electrolito agentes orgánicos e inorgánicos (abrillantadores). Los tipos de abrillantadores añadidos y sus concentraciones determinan la apariencia del revestimiento de níquel, es decir, luminoso, brillante, semi-brillante, satinado, mate, etc.

25 El documento US 4.159.926 se refiere a un baño de galvanizado de níquel que comprende en solución acuosa a un pH de 4 a 7, iones de níquel a una concentración molar de al menos 0,25, iones cloruro a una concentración molar de al menos 0,25 y un complejante débil para el níquel seleccionado de formiato, acetato, citrato, glutamato, aniones y lactonas de ácidos de azúcar y aniones y lactonas de ácidos de fórmula $\text{X}(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{COOH}$ donde X es OH o NH_2 y n es de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2, presente en una concentración molar de 0,5 a 4,0 veces la del níquel.

30 El documento US 2006/0096868 A1 se refiere a un baño de galvanizado de níquel que comprende un paquete de aditivos que comprende (i) ácido sulfónico o sales de ácido sulfónico, (ii) alcoxilato sulfonado y (iii) ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido tolilacético, ácido salicílico, ácido hidroxibenzoico, benciloxiacetona y mezclas de los anteriores.

El documento DE 10 2014 118614 A1 se refiere a un baño de níquel sin ácido bórico.

El documento EP 2 878 711 A1 se refiere a un baño de deposición para depositar níquel, comprendiendo el baño iones de níquel, una sal conductora y ácido bórico como tampón en una concentración igual o inferior a 10 g/L.

35 El documento DE 10 2014 207778 B3 se refiere a un baño de deposición para depositar una capa de níquel brillante que comprende ácido bórico.

Sin embargo, el ácido bórico ha sido clasificado como tóxico mientras tanto y se considera que está prohibido en el mercado mundial. Entonces, la industria tiene una fuerte demanda para reemplazar el ácido bórico por otras sustancias no tóxicas.

Objetivo de la presente invención

40 En vista de la técnica anterior, fue por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un baño de galvanizado de níquel, que estará libre de ácido bórico.

Además, era especialmente un objeto de la presente invención proporcionar un baño de galvanizado de níquel para depositar revestimientos de níquel, tales como revestimiento de níquel brillante.

45 Además, era un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para depositar revestimientos de níquel, tal como revestimiento de níquel brillante.

Resumen de la invención

5 Estos objetos y también otros objetos que no se establecen explícitamente pero que son inmediatamente derivables o discernibles a partir de las conexiones discutidas en esta memoria a modo de introducción se logran mediante un baño de galvanizado de níquel que tiene todas las características de la reivindicación 1. Las modificaciones apropiadas al baño de la invención están protegidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 8. Además, la reivindicación 9 se refiere a un procedimiento para depositar un revestimiento decorativo de níquel sobre un sustrato que se va a tratar, mientras que las reivindicaciones 10 a 13 se centran en modificaciones apropiadas de este procedimiento. La reivindicación 14 se refiere al uso de tal baño de galvanizado de níquel para depositar un revestimiento de níquel brillante mediante la realización de tal procedimiento.

10 Por consiguiente, la presente invención proporciona un baño de galvanizado de níquel para depositar un revestimiento decorativo de níquel sobre un sustrato que se va a tratar, el baño de galvanizado comprende al menos una fuente de iones de níquel, al menos un aminoácido y/o al menos un ácido carboxílico, que no es un aminoácido; en el que la concentración total del o de los aminoácidos varía de 1 a 10 g/l, en el que la concentración total de los ácidos carboxílicos, que es/no es un aminoácido, varía de 10 a 40 g/l ; en el que el baño de galvanizado está libre de ácido bórico; en el que la concentración total de iones de níquel varía de 55 a 80 g/l; y en el que el baño de galvanizado de níquel tiene un contenido de cloruro que varía de 7,5 a 40 g/l,

15 caracterizado porque el baño de galvanizado de níquel comprende además

- sacarina y/o un derivado de sacarina en forma de sal de sacarina en una concentración que varía de 1,5 a 10 g/l, y
- al menos un ácido sulfónico y/o un derivado de un ácido sulfónico en forma de sal de ácido sulfónico a una concentración total que varía de 0,1 a 5 g/l.

20 En esta memoria, el al menos un aminoácido y/o el al menos un ácido carboxílico representan agentes complejantes para complejar los iones de níquel en el respectivo baño de galvanizado de níquel. En este caso, el agente complejante "clásico" de la técnica anterior, a saber, el ácido bórico, debe evitarse y se ha evitado. Por tanto, el baño de galvanizado de níquel de la presente invención está libre de ácido bórico.

25 Por tanto, es posible de manera imprevisible proporcionar un baño de galvanizado de níquel, que está libre de ácido bórico y causa menos impacto en el medio ambiente.

Además, se ha logrado con éxito proporcionar un baño de galvanizado de níquel para depositar revestimientos de níquel, tales como el revestimiento de níquel brillante. El baño de galvanizado de níquel también muestra un buen rendimiento de nivelación y conduce a revestimientos bien nivelados.

30 Breve descripción de las tablas

Los objetos, características y ventajas de la presente invención también resultarán evidentes al leer la siguiente descripción junto con las tablas, en las que:

La **tabla 1** muestra experimentos inventivos para revestimientos de níquel brillante de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

35 La **tabla 2** muestra experimentos comparativos para revestimientos de níquel brillante de acuerdo con realizaciones comparativas fuera de la presente invención.

La **tabla 3** muestra experimentos inventivos para revestimientos de níquel brillante de acuerdo con realizaciones adicionales de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

40 En una realización preferida de la presente invención, el baño de galvanizado de níquel tiene un contenido de cloruro que varía de 10 a 30 g/l.

La expresión "contenido de cloruro" significa en el contexto de la presente invención una fuente de iones de cloruro.

El cloruro de níquel puede sustituirse parcialmente por cloruro de sodio.

Además, el cloruro en el electrolito se puede reemplazar parcialmente por cantidades equivalentes de bromuro.

45 Una fuente de iones de níquel en el contexto de la presente invención puede ser cualquier tipo de sal de níquel o complejo de níquel, que sea adecuado para proporcionar un ión de níquel libre en el respectivo baño de electrodeposición de níquel, tal como cloruro de níquel y/o sulfato de níquel.

El baño de galvanizado de níquel de la presente invención se puede utilizar para depositar revestimientos decorativos de níquel sobre una pluralidad de diferentes tipos de sustratos que se van a tratar a base de un metal y/o aleación de

metal, en particular acero, cobre, latón, aluminio, bronce, magnesio y/o fundición a presión de zinc; o sobre sustratos "POP". "POP" significa en el sentido de la invención "revestimiento de plástico". Así, los sustratos de POP comprenden un sustrato sintético, preferiblemente basado en al menos un compuesto polimérico, más preferiblemente basado en acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamida, polipropileno o ABS/PC (policarbonato).

5 En una realización preferida de la presente invención, el baño de galvanizado de níquel está sustancialmente libre, preferiblemente completamente libre, de cualquier otro ión metálico (además de la fuente de iones de níquel, que siempre se proporciona en el baño de galvanizado de la invención), que se puede depositar electrolíticamente junto con la fuente de iones de níquel como capa de aleación de níquel.

10 En particular, se prefiere que el baño de galvanizado de níquel esté sustancialmente libre, preferiblemente completamente libre, de una fuente de iones de hierro, oro, cobre, bismuto, estaño, zinc, plata, plomo y aluminio.

La expresión "sustancialmente libre" significa en el contexto de la presente invención una concentración de menos de 1 g/l, preferiblemente menos de 0,1 g/l y más preferiblemente menos de 0,01 g/l de la respectiva fuente de iones metálicos.

En una realización, el al menos un aminoácido se selecciona del grupo que consiste en β alanina, glicina, ácido glutámico, ácido DL-aspartico, treonina, valina, glutamina o L-serina.

15 En una realización, el al menos un ácido carboxílico, que no es un aminoácido, se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos.

En una realización preferida del mismo, el al menos un ácido carboxílico, que no es un aminoácido, se selecciona del grupo que consiste en ácido tartárico, ácido glicólico, ácido málico, ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido propanoico, ácido fórmico o ácido glutárico.

20 En una realización, el baño de galvanizado comprende al menos dos ácidos carboxílicos diferentes, que no son ambos aminoácidos; en el que la concentración total de dichos dos ácidos carboxílicos diferentes oscila entre 10 y 40 g/l.

En una realización, el baño de galvanizado comprende al menos un aminoácido y un ácido carboxílico, que no es un aminoácido; en el que la concentración total de dicho aminoácido está comprendida entre 1 y 10 g/l, en el que la concentración total de dicho ácido carboxílico, que no es un aminoácido, está comprendida entre 10 y 40 g/l.

25 En una realización preferida, la concentración total de iones de níquel está comprendida entre 60 y 75 g/l, y preferiblemente entre 62 y 72 g/l.

En una realización, el valor de pH del baño de galvanizado varía de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 5, más preferiblemente de 3.5 a 4.7.

30 Además, el baño de galvanizado de níquel puede comprender en ciertas realizaciones de la presente invención al menos un agente humectante, tal como 2-etilhexilsulfato, di-alkilsulfosuccinato, naftalenosulfonato polimerizado, lauril sulfato o lauril éter sulfato, en el que la concentración de tal agente humectante, se utiliza, está en el intervalo de 5 a 500 mg/l, preferiblemente en el intervalo de 10 a 350 mg/l y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 250 mg/l.

35 El baño de galvanizado puede comprender además ácido benzoico o un benzoato de metal alcalino a una concentración que varía de 0,005 a 5 g/l, preferiblemente de 0,02 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 g/l. Tales compuestos aditivos ayudan a reducir la tensión interna de los revestimientos depositados.

El baño de galvanizado también puede comprender ácido salicílico a una concentración que varía de 0,1 a 10 g/l, preferiblemente de 0,3 a 6 g/l, más preferiblemente de 0,5 a 3,5 g/l. Tal aditivo afecta positivamente a la dureza, durabilidad y propiedades ópticas de los revestimientos obtenidos.

40 El baño de galvanizado puede comprender además compuestos adicionales seleccionados entre abrillantadores, agentes niveladores, reductores de tensión interna y agentes humectantes, en particular en una concentración que varía de 0,005 a 5 g/l, preferiblemente de 0,02 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,05 hasta 0,5 g/l.

45 A modo de ejemplo, un abrillantador primario puede estar comprendido en ciertas realizaciones, preferiblemente para revestimientos de níquel brillante, ácidos sulfónicos insaturados, en la mayoría de los casos aromáticos, sulfonamidas, sulfimidas, N-sulfonilcarboxamidas, sulfinatos, diarilsulfonas o sus sales, en particular las sales de sodio o potasio. El baño de galvanizado de níquel de la presente invención comprende al menos un ácido sulfónico y/o un derivado de un ácido sulfónico en forma de una sal de ácido sulfónico a una concentración total que varía de 0,1 a 5 g/l.

50 Los compuestos más familiares son, por ejemplo, ácido m-bencenodisulfónico, sulfimida de ácido benzoico (sacarina), trisulfonato de 1,3,6-naftaleno trisódico, benceno monosulfonato de sodio, dibencenosulfonamida, benceno monosulfonato de sodio, ácido vinilsulfónico, ácido alil sulfónico, sal sódica de ácido alil sulfónico, ácido p-toluenosulfónico, p-toluenosulfonamida, propargil sulfonato de sodio, ácido benzoico sulfimida, ácido 1,3,6-naftalentrissulfónico y benzoil bencenosulfonamida. El baño de galvanizado de níquel de la presente invención comprende sacarina y/o un derivado de sacarina en forma de una sal de sacarina a una concentración que varía de 1,5 a 10 g/l.

Además, tal abrillantador primario puede comprender alcohol propargílico y/o derivados (etoxilados o propoxilados) del mismo.

5 Los abrillantadores primarios se pueden añadir al baño de electrolito en una concentración que varía de 0,001 a 8 g/l, preferiblemente de 0,01 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,02 a 1 g/l. También es posible utilizar varios abrillantadores primarios simultáneamente.

Además, el objeto de la presente invención también se resuelve mediante un procedimiento para depositar un revestimiento decorativo de níquel sobre un sustrato que se va a tratar que comprende las siguientes etapas del procedimiento:

- i) Poner el sustrato que se va a tratar en contacto con tal baño de galvanizado de níquel inventivo;
- 10 ii) Poner al menos un ánodo en contacto con el baño de galvanizado de níquel;
- iii) Aplicar un voltaje al sustrato que se va a tratar y al menos un ánodo; y
- iv) Electrodepositar un revestimiento decorativo de níquel sobre el sustrato que se va a tratar.

En una realización, el procedimiento de deposición se ejecuta en un intervalo de temperatura de trabajo de 30 °C a 70 °C, preferiblemente de 40 °C a 65 °C, y más preferiblemente de 50 °C a 60 °C.

15 En una realización, el procedimiento de deposición se ejecuta en un intervalo de densidad de corriente de trabajo de 1 a 7 amperios/dm² (ASD), preferiblemente de 1,5 a 6 ASD, y más preferiblemente de 2 a 5 ASD.

En una realización, el procedimiento de deposición se ejecuta en un tiempo de trabajo para aplicar el voltaje y la posterior electrodeposición del revestimiento decorativo de níquel (etapas del procedimiento iii) y iv)) que varían de 5 a 50 minutos, preferiblemente de 6 a 35 minutos, y más preferiblemente de 8 a 25 minutos.

20 En una realización, el baño de galvanizado comprende además al menos una sacarina y/o un derivado de sacarina en forma de una sal de sacarina, preferiblemente la sal sódica de sacarina, en una concentración que varía de 1,5 a 7 g/l, preferiblemente de 2 a 6 g/l; y al menos un ácido sulfónico y/o un derivado de un ácido sulfónico en forma de sal de ácido sulfónico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido alil sulfónico, ácido vinilsulfónico, sal sódica del ácido alil sulfónico, sal sódica del ácido vinilsulfónico, o mezclas de los mismos, a una concentración total que varía de 0,25 a 3,5 g/l, preferiblemente de 0,5 a 2,0 g/l. De este modo, se deposita un revestimiento de níquel brillante. La elección selectiva de los aditivos antes mencionados muestra la aplicación única del baño de galvanizado de níquel de la invención con el fin de depositar revestimientos decorativos de níquel de diferente apariencia óptica y propiedades químicas.

30 En otra realización alternativa a la anterior (pero no según la presente invención), el baño de galvanizado comprende además al menos un diol, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en 2,5 hexinediol y 1,4 butinediol, en una concentración que varía de 10 a 300 mg/l, preferiblemente 50 a 250 mg/l, más preferiblemente 100 a 220 mg/l; o al menos un aditivo seleccionado del grupo de piridinio-polipilsulfobetaina (PPS) o derivados de la misma (tal como PPS-OH), a una concentración total que varía de 5 a 350 mg/l, preferiblemente de 10 a 200 mg/l, más preferiblemente de 50 a 150 mg/l.

35 De este modo, se deposita un revestimiento de níquel semi-brillante.

Además, el objeto de la presente invención también se resuelve haciendo uso de tal baño de galvanizado de níquel para depositar un revestimiento de níquel brillante mediante la realización de tal procedimiento.

Por tanto, la presente invención aborda el problema de proporcionar un baño de galvanizado de níquel libre de ácido bórico para depositar revestimientos decorativos de níquel, tales como revestimiento de níquel brillante.

40 Los siguientes ejemplos no limitantes se proporcionan para ilustrar una realización de la presente invención y para facilitar la comprensión de la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención, que se define por las reivindicaciones adjuntas.

Descripción general:

Los sustratos siempre se han pre-tratado de la siguiente manera antes de su uso para la deposición de níquel:

- 45 i) Desengrasado con limpiador de remojo en caliente
- ii) Desengrasado electrolítico
- iii) Aclarado,
- iv) Inmersión en ácido con ácido sulfúrico al 10 % en volumen

Los sustratos de muestra se han rayado para realizar un juicio óptico subjetivo de nivelación. El aspecto de los revestimientos de níquel resultantes sobre los sustratos también se ha juzgado ópticamente. El tamaño de los sustratos de muestra ha sido siempre de 7 cm x 10 cm (ancho x largo) dando lugar a una superficie que se va a tratar de 70 cm² por un lado (Tablas 1, 2 y 3).

- 5 Todas las concentraciones dadas en las Tablas 1, 2 y 3 para el agente complejante en forma de ácido se enumeran en g/l, si no se indica de otra manera.

Los experimentos dados en las Tablas 1, 2 y 3 están numerados en orden consecutivo.

Pasando ahora a las Tablas, la tabla 1 muestra experimentos realizados para revestimientos de níquel brillante de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

- 10 La deposición de níquel tuvo lugar para todos los experimentos enumerados en la Tabla 1 en una celda Hull en la que se aplicaron 2,5 amperios (A) durante 10 minutos a una temperatura de 55 °C +/- 3 °C. Además, se introdujeron 3 litros/min de aire a presión durante la deposición de níquel.

La concentración de níquel fue de 67 g/l para todos los experimentos enumerados en la Tabla 1.

- 15 Es evidente que todos los experimentos inventivos enumerados en la Tabla 1 dieron como resultado revestimientos de níquel nivelados y brillantes uniformes. Incluso cuando se han obtenido numerosos resultados diferentes, siempre se obtienen buenos resultados notables en estos baños sin ácido bórico. Todos los ácidos se han utilizado en los respectivos intervalos de concentración específicos reivindicados en la reivindicación 1, dependiendo de que la naturaleza química del ácido sea un aminoácido o un ácido carboxílico, que no es un aminoácido.

- 20 Las columnas respectivas muestran el número del experimento, el ácido utilizado como agente complejante, la concentración del ácido utilizado como agente complejante, el valor de pH del baño de níquel y el resultado obtenido del revestimiento de níquel en el intervalo de densidad de corriente más alta a la densidad de corriente más baja en el panel de la celda Hull (considerando la longitud total de 10 cm) (las columnas se han descrito de izquierda a derecha de la Tabla 1).

Tabla 1: Experimentos para revestimientos de níquel brillante

Exp.	Ácido	Conc	pH	Resultado
1	Ácido tartárico	20	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
2	Ácido tartárico	40	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
3	Ácido tartárico	40	4.7	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
4	Ácido glicólico	10	4.7	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
5	Ácido glicólico	20	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
6	Ácido glicólico	40	4.7	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
7	Ácido glicólico	40	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
8	Ácido málico	10	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
9	Ácido málico	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
10	Ácido acético	20	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
11	Ácido acético	40	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
12	Ácido láctico	40	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
13	Ácido cítrico	20	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
14	Ácido cítrico	40	4.7	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
15	Ácido succínico	20	4.7	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
16	Ácido succínico	40	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
17	Ácido succínico	40	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
17a	Ácido succínico	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
17b	Ácido succínico	10	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
17c	Ácido succínico	20	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
17d	Ácido succínico	20	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado

Exp.	Ácido	Conc	pH	Resultado
18	Ácido propanoico	40	4.7	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
19	Ácido fórmico	40	4.7	Revestimiento brillante y nivelado con poca bruma
20	Ácido glutárico	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
21	Ácido glutárico	20	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
22	Ácido glutárico	40	4.7	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
23	β alanina	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
23a	β alanina	5	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
24	Glicina	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
25	Ácido glutámico	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
26	DL- Ácido aspártico	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
27	Treonina	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
28	Valina	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
29	L-Serina	10	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado

La tabla 2 muestra experimentos comparativos para revestimientos de níquel brillante de acuerdo con realizaciones comparativas fuera de la presente invención.

5 La deposición de níquel tuvo lugar para todos los experimentos enumerados en la Tabla 2 en una celda Hull a una temperatura de 55 °C +/- 3 °C como en los experimentos enumerados en la Tabla 1. Además, se introdujeron 3 litros/min de aire a presión durante la deposición de níquel. Las columnas respectivas muestran el número del experimento, el ácido utilizado como agente complejante, la concentración del ácido utilizado como agente complejante, el valor de pH del baño de níquel, la corriente aplicada en amperios (A), la concentración de iones de níquel en g/l, el tiempo de aplicación de la corriente en minutos y el resultado obtenido del revestimiento de níquel (las columnas se han descrito de izquierda a derecha de la Tabla 2).

Tabla 2: Experimentos comparativos para revestimientos de níquel brillante

Exp.	Ácido	Conc	pH	A	Ni	tiempo	Resultado
30	Ácido glutámico	18	3.5	2,5	67	10	Grietas severas
31	Ácido aspártico	18	4.7	2,5	67	10	Grietas severas
32	Ácido cítrico	60	4.1	2,5	67	10	Aspecto lechoso y brumoso
33	Ácido tartárico	5	3.5	2,5	67	10	Revestimiento pulverulento negro con mala adherencia
34	Ácido tartárico	5	4.1	2,5	67	10	Revestimiento pulverulento negro con mala adherencia
35	Ácido tartárico	5	4.7	2,5	67	10	Revestimiento pulverulento negro con mala adherencia
36	Ácido glicólico	20	4.1	8	67	10	Formación de dendrita
37	Ácido cítrico	20	4.1	2,5	67	1	Nivelación débil, brillo bajo
38	Ácido tartárico	20	4.1	2,5	45	10	Revestimiento verde en polvo con mala adherencia.
39	Ácido bórico	42	3.5	2,5	67	10	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
40	Ácido bórico	42	4.1	2,5	67	10	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
41	Ácido bórico	42	4.7	2,5	67	10	Revestimiento uniforme brillante y nivelado

15 Los experimentos 30 a 35 muestran experimentos comparativos que utilizan los mismos ácidos respectivos como agente complejante que en ciertos experimentos de la Tabla 1, pero con una concentración diferente. Los experimentos 30 a 35 tienen todos una concentración demasiado baja o demasiado alta del agente complejante para los iones de níquel en comparación con los intervalos de concentración reivindicados.

Los experimentos 36 a 38 muestran experimentos comparativos. En esta memoria, los ácidos se han utilizado en el intervalo de concentración reivindicado, pero con un parámetro de trabajo modificado, a saber, corriente (Exp. 36),

tiempo de aplicación (Exp. 37) y concentración de iones de níquel (Exp. 38). Los valores respectivos se han resaltado y subrayado en la Tabla 2 con fines ilustrativos.

5 Es evidente que todos los experimentos comparativos enumerados en la Tabla 2 dieron como resultado peores resultados que los experimentos de la Tabla 1. Obviamente, la selección de los diferentes parámetros adecuados para depositar un revestimiento uniforme de níquel brillante no es predecible. Por lo tanto, el baño y el procedimiento reivindicados son inventivos como invención de selección basada en la selección inventiva de los parámetros requeridos, en la que se ve claramente que incluso el cambio de un solo parámetro conduce a revestimientos de níquel deficientes en lugar de revestimientos de níquel brillantes y uniformes.

Los experimentos comparativos 30 a 38 también están libres de ácido bórico.

10 Los experimentos 39 a 41 muestran experimentos comparativos que se basan en el ácido bórico utilizado hasta ahora comúnmente como agente complejante para los iones de níquel. Por lo tanto, esto representa la técnica anterior común.

La tabla 3 muestra experimentos inventivos para revestimientos de níquel brillante de acuerdo con realizaciones adicionales de la presente invención.

15 Los experimentos enumerados en la Tabla 3 se han ejecutado de la misma manera que los experimentos enumerados en la Tabla 1. En esta memoria, los experimentos 42 a 46 muestran una combinación de dos ácidos carboxílicos, en los que ambos no son un aminoácido (Exp. 42 y 43), y una combinación de un aminoácido con un ácido carboxílico que no es un aminoácido (Exp. 44 a 46). Todos los resultados de estos ejemplos inventivos de la Tabla 3 tienen los mismos buenos resultados que en la Tabla 1. Todos han conducido a revestimientos uniformes de níquel brillante. La columna (Conc) tiene la concentración de ambos ácidos.

20 **Tabla 3:** Experimentos adicionales para revestimientos de níquel brillante

Exp.	Ácido	Cono	pH	Resultado
42	Ácido glicólico + ácido acético	20 + 10	4.7	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
43	Ácido glicólico + ácido succínico	20 + 10	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
44	Ácido glicólico + ácido aspártico DL	20 + 5	4.1	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
45	Ácido glicólico + ácido aspártico DL	40 + 5	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado
46	Ácido glicólico + glicina	20 + 5	3.5	Revestimiento uniforme brillante y nivelado

25 Aunque los principios de la invención se han explicado en relación con ciertas realizaciones particulares, y se proporcionan con fines ilustrativos, debe entenderse que varias modificaciones de los mismos resultarán evidentes para los expertos en la técnica al leer la memoria descriptiva. Por lo tanto, debe entenderse que la invención descrita en esta memoria pretende abarcar las modificaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. El alcance de la invención está limitado únicamente por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Baño de galvanizado de níquel para depositar un revestimiento decorativo de níquel sobre un sustrato que se va a tratar, el baño de galvanizado comprende al menos una fuente de iones de níquel, al menos un aminoácido y/o al menos un ácido carboxílico, que no es un aminoácido; en el que la concentración total del o de los aminoácidos varía de 1 a 10 g/l, en el que la concentración total de los ácidos carboxílicos, que es/no es un aminoácido, varía de 10 a 40 g/l; en el que el baño de galvanizado está libre de ácido bórico; en el que la concentración total de iones de níquel varía de 55 a 80 g/l; y en el que el baño de galvanizado de níquel tiene un contenido de cloruro que varía de 7,5 a 40 g/l,
- 5 **caracterizado porque** el baño de galvanizado de níquel comprende además
- sacarina y/o un derivado de sacarina en forma de sal de sacarina en una concentración que varía de 1,5 a 10 g/l, y
 - 10 - al menos un ácido sulfónico y/o un derivado de un ácido sulfónico en forma de sal de ácido sulfónico a una concentración total que varía de 0,1 a 5 g/l.
2. Baño de galvanizado de níquel según la reivindicación 1 **caracterizado porque** el al menos un aminoácido se selecciona del grupo que consiste en β alanina, glicina, ácido glutámico, ácido DL-aspártico, treonina, valina, glutamina o L-serina.
- 15 3. Baño de galvanizado de níquel según la reivindicación 1 o 2 **caracterizado porque** el al menos un ácido carboxílico, que no es un aminoácido, se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos.
4. Baño de galvanizado de níquel según la reivindicación 3 **caracterizado porque** el al menos un ácido carboxílico, que no es un aminoácido, se selecciona del grupo que consiste en ácido tartárico, ácido glicólico, ácido málico, ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido succínico, ácido propanoico, ácido fórmico o ácido glutárico.
- 20 5. Baño de galvanizado de níquel según una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el baño de galvanizado comprende al menos dos ácidos carboxílicos diferentes, que no son aminoácidos; en el que la concentración total de dichos dos ácidos carboxílicos diferentes varía de 10 a 40 g/l.
6. Baño de galvanizado de níquel según una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el baño de galvanizado comprende al menos un aminoácido y un ácido carboxílico, que no es un aminoácido; en el que la concentración total de dicho aminoácido varía de 1 a 10 g/l, en el que la concentración total de dicho ácido carboxílico, que no es un aminoácido, varía de 10 a 40 g/l.
- 25 7. Baño de galvanizado de níquel según una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** la concentración total de iones de níquel varía de 60 a 75 g/l, preferiblemente de 62 a 72 g/l.
- 30 8. Baño de galvanizado de níquel según una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el valor de pH del baño de galvanizado varía de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 5, más preferiblemente de 3,5 a 4,7.
9. Procedimiento para depositar un revestimiento decorativo de níquel sobre un sustrato que se va a tratar que comprende las siguientes etapas del procedimiento:
- 35 i) Poner en contacto el sustrato que se va a tratar con un baño de galvanizado de níquel según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8;
 - ii) Poner al menos un ánodo en contacto con el baño de galvanizado de níquel;
 - iii) Aplicar un voltaje al sustrato que se va a tratar y al menos a un ánodo; y
 - iv) Electrodepositar un revestimiento decorativo de níquel sobre el sustrato que se va a tratar.
- 40 10. Procedimiento para depositar un revestimiento decorativo de níquel según la reivindicación 9 **caracterizado porque** el procedimiento para depositar se ejecuta en un intervalo de temperatura de trabajo de 30 °C a 70 °C, preferiblemente de 40 °C a 65 °C, y más preferiblemente de 50 °C a 60 °C.
11. Procedimiento para depositar un revestimiento decorativo de níquel según la reivindicación 9 o 10 **caracterizado porque** el procedimiento para depositar se ejecuta en un intervalo de densidad de corriente de trabajo de 1 a 7 amperios/dm² (ASD), preferiblemente de 1,5 a 6 ASD, y más preferiblemente de 2 a 5 ASD.
- 45 12. Procedimiento para depositar un revestimiento decorativo de níquel según una de las reivindicaciones 9 a 11 **caracterizado porque** el procedimiento de deposición se ejecuta en un tiempo de trabajo para aplicar el voltaje y la posterior electrodeposición del revestimiento decorativo de níquel (etapas del procedimiento iii) y iv)) que van de 5 a 50 minutos, preferiblemente de 6 a 35 minutos, y más preferiblemente de 8 a 25 minutos.
- 50 13. Procedimiento para depositar un revestimiento decorativo de níquel según una de las reivindicaciones 9 a 12 **caracterizado porque** el baño de galvanizado comprende además al menos una sacarina y/o un derivado de sacarina

5 en forma de una sal de sacarina, preferiblemente la sal sódica de sacarina, en una concentración que varía de 1,5 a 7 g/l, preferiblemente de 2 a 6 g/l; y al menos un ácido sulfónico y/o un derivado de un ácido sulfónico en forma de sal de ácido sulfónico, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido alil sulfónico, ácido vinilsulfónico, sal sódica del ácido alil sulfónico, sal sódica de ácido vinilsulfónico, o mezclas de los mismos, a una concentración total que varía de 0,25 a 3,5 g/l, preferiblemente de 0,5 a 2,0 g/l.

14. Uso de un baño de galvanizado de níquel según una de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores para depositar un revestimiento de níquel brillante mediante la realización de un procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13.