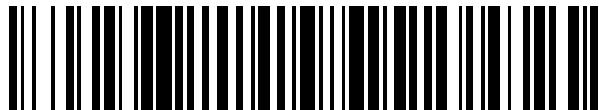


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 860**

51 Int. Cl.:

C23C 18/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2015 PCT/US2015/032375**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15187402**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2015 E 15802602 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022 EP 3149223**

54 Título: **Baño acuoso de galvanoplastia anelectrolítica de níquel y método para utilizar el mismo**

30 Prioridad:

02.06.2014 US 201414293216

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

02.12.2022

73 Titular/es:

**MACDERMID ACUMEN, INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**JANIK, ROBERT;
MICYUS, NICOLE J. y
SCHUH, RYAN**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 929 860 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 acuoso de galvanoplastia anelectrolítica de níquel y método para utilizar el mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a un baño de galvanoplastia de níquel-fósforo para la deposición anelectrolítica de aleaciones de níquel y fósforo.

10 **Antecedentes de la invención**

Los recubrimientos de níquel anelectrolítico son recubrimientos funcionales que se aplican para proporcionar resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, dureza, lubricidad, soldabilidad y adherencia, uniformidad de depósito y propiedades no magnéticas (en el caso de las aleaciones de níquel con contenido alto de fósforo), para proporcionar una capa de barrera no porosa o para potenciar de otro modo el rendimiento o la vida útil de un componente particular. La dureza y la resistencia a la corrosión del níquel anelectrolítico son factores clave para el éxito de muchas aplicaciones. Los recubrimientos de níquel anelectrolítico se utilizan para una diversidad de aplicaciones, incluyendo conectores eléctricos, carcasas de microondas, cuerpos de válvulas y bombas, ejes de impresoras y componentes informáticos, entre otros. El níquel anelectrolítico puede utilizarse para recubrir componentes hechos de diversos materiales, incluyendo, pero sin limitación, acero, acero inoxidable, aluminio, cobre, latón, magnesio y cualquiera de una serie de materiales no conductores.

La galvanoplastia anelectrolítica de níquel deposita una aleación de níquel sobre un sustrato capaz de catalizar la deposición de la aleación en una solución de proceso que contiene iones de níquel y un agente reductor químico adecuado capaz de reducir los iones de níquel en solución a níquel metálico. También se utilizan diversos aditivos en el baño de galvanoplastia anelectrolítica de níquel para estabilizar el baño y controlar adicionalmente la tasa de deposición de níquel en el sustrato que se está metalizando. Los agentes reductores incluyen, por ejemplo, el borohidruro (que produce una aleación de níquel y boro) y los iones hipofosfito (que producen una aleación de níquel y fósforo). A diferencia de la galvanoplastia, el níquel anelectrolítico no requiere rectificadores, corriente eléctrica ni ánodos. El proceso de deposición es autocatalítico, lo que significa que una vez que se ha formado una capa primaria de níquel en el sustrato, esa capa y cada una de las capas posteriores se convierten en el catalizador que provoca que continúe la reacción de galvanoplastia.

En los baños de galvanoplastia anelectrolítica de níquel que emplean iones hipofosfito como agente reductor, el depósito de níquel comprende una aleación de níquel y fósforo con un contenido de fósforo de aproximadamente el 2 % a más del 12 %. Estas aleaciones tienen propiedades únicas en términos de resistencia a la corrosión y (después del tratamiento térmico) de dureza y resistencia al desgaste.

Los depósitos en baños de níquel y fósforo se distinguen por el contenido de fósforo, que a su vez determina las propiedades del depósito. El porcentaje de fósforo en el depósito está influido por una serie de factores, incluyendo, pero sin limitación, la temperatura de funcionamiento del baño, el pH de funcionamiento, la edad del baño, la concentración de iones hipofosfito, la concentración de iones de níquel, la concentración de iones fosfito y de productos de degradación de hipofosfito, así como la composición química total del baño de galvanoplastia, incluyendo otros aditivos.

Los depósitos con contenido bajo de fósforo normalmente comprenden aproximadamente el 2-5 % en peso de fósforo. Los depósitos con contenido bajo de fósforo ofrecen características mejoradas de dureza y resistencia al desgaste, resistencia a las altas temperaturas y mayor resistencia a la corrosión en entornos alcalinos. Los depósitos con contenido medio de fósforo normalmente comprenden aproximadamente el 6-9 % en peso de fósforo. Los depósitos con contenido medio de fósforo son brillantes y presentan una buena dureza y resistencia al desgaste junto con una resistencia a la corrosión moderada. Los depósitos con contenido alto de fósforo normalmente comprenden aproximadamente el 10-12 % en peso de fósforo. Los depósitos con contenido alto de fósforo proporcionan una resistencia a la corrosión muy alta y los depósitos pueden ser no magnéticos (especialmente si el contenido de fósforo es superior a aproximadamente el 11 % en peso).

El tratamiento térmico del depósito de níquel anelectrolítico (a temperaturas de al menos aproximadamente 271,11 °C (520 °F)) aumentará el magnetismo del depósito. Adicionalmente, incluso los depósitos que normalmente no son magnéticos cuando están metalizados se vuelven magnéticos cuando se tratan térmicamente por encima de aproximadamente 329,44 °C (625 °F). La dureza de los recubrimientos de níquel anelectrolítico también puede potenciarse con el tratamiento térmico y depende del contenido de fósforo y del tiempo y la temperatura del tratamiento térmico.

A pesar de las numerosas ventajas de los depósitos de níquel anelectrolítico desde el punto de vista de la ingeniería, la deposición de níquel anelectrolítico genera importantes desechos. La mayor parte del hipofosfito utilizado para reducir el níquel se oxida a fosfito, que permanece en la solución de proceso y aumenta su concentración hasta que es necesario reemplazar el baño. Durante el funcionamiento del baño, el pH tiende a bajar y se corrige mediante la adición de soluciones de amoníaco o de carbonato de potasio. De nuevo, estos iones aumentan su concentración durante el funcionamiento del baño. En última instancia, el baño alcanza la saturación (o, antes de esto, la tasa de

deposición de metal se vuelve demasiado lenta para el funcionamiento comercial) y debe reemplazarse. En el punto de eliminación, la solución de desecho normalmente contiene iones de níquel, iones de sodio (procedentes del hipofosfito de sodio), iones de potasio y/o amonio, iones hipofosfito, iones fosfito, iones sulfato y diversos complejantes orgánicos (tales como el ácido láctico o el ácido glicólico).

5 Además, durante el proceso de galvanoplastia, los iones de níquel e hipofosfito se agotan de forma continua y deben reponerse para mantener el equilibrio químico del baño. La calidad y la eficiencia de la galvanoplastia disminuyen a medida que aumenta el nivel de fosfito en la solución, y se hace necesario desechar el baño de galvanoplastia, normalmente después de que el contenido original de níquel se haya reemplazado cuatro veces mediante reposición.

10 Esto se conoce en la técnica como "rotación" de metales (MTO).

Como se describe en el presente documento, un baño de níquel anelectrolítico típico comprende:

- 15 a) una fuente de iones de níquel;
- b) un agente reductor; y
- c) uno o más agentes complejantes.

20 Los estabilizadores se añaden para proporcionar una vida útil suficiente del baño, una buena tasa de deposición y para controlar el contenido de fósforo en la aleación de níquel y fósforo depositada. Los estabilizadores y los abrillantadores comunes se seleccionan entre los iones de metales pesados, tales como los iones de cadmio, talio, bismuto, plomo y antimonio, y diversos compuestos orgánicos, tales como la tiourea. Sin embargo, muchos de estos estabilizadores y abrillantadores son tóxicos y son objeto de una mayor regulación. Como se indica, por ejemplo, en la patente US-

25 N.º 4.483.711 de Harbulak, la adición de tiourea a un baño de níquel anelectrolítico ha resultado eficaz para reducir el contenido de fósforo en el depósito de níquel. Sin embargo, los límites de concentración críticos estrechos de tiourea en el baño de níquel anelectrolítico para proporcionar un funcionamiento satisfactorio del baño hacen que la tiourea sea poco práctica para las instalaciones comerciales de galvanoplastia, ya que el análisis y la reposición del baño para mantener los parámetros de composición adecuados son difíciles, requieren mucho tiempo y son caros.

30 Además, se han promulgado nuevas directivas medioambientales en Europa y Asia para reducir la cantidad de materiales tóxicos que entran en el medio ambiente, limitando la cantidad de determinadas sustancias tóxicas permitidas en un producto fabricado y previendo la posibilidad de reciclar el producto fabricado. Dos de las principales directivas son la Directiva de vehículos al final de su vida útil (ELV) y la Directiva de restricción de sustancias peligrosas (RoHS). El objetivo de la Directiva de ELV es reducir la cantidad de metales pesados que contiene un automóvil y prever la posibilidad de reciclar los componentes de los automóviles. El objetivo de la Directiva de RoHS es la restricción de la utilización de sustancias peligrosas en los equipos eléctricos y electrónicos. Los principales metales pesados abordados en estas normativas son el cadmio, el plomo, el cromo hexavalente y el mercurio. En la galvanoplastia anelectrolítica de níquel, el cadmio y el plomo son las principales preocupaciones. Las Directivas de ELV y de RoHS especifican los límites de cadmio y plomo en un depósito de níquel anelectrolítico en menos de 100 y 1.000 ppm, respectivamente.

45 El plomo es un estabilizador potente, eficaz a concentraciones bajas, fácil de controlar y barato, mientras que el cadmio es un muy buen abrillantador. Al igual que el plomo, es muy eficaz a concentraciones bajas, fácil de controlar y barato. Estas propiedades han garantizado el uso generalizado del plomo y el cadmio en las formulaciones de níquel anelectrolítico. Por lo tanto, un reto en los baños de níquel anelectrolítico es identificar estabilizadores y abrillantadores alternativos a los convencionalmente aceptados y probados plomo y cadmio.

50 Puesto que el baño tiene tendencia a volverse más ácido durante su funcionamiento debido a la formación de iones de hidrógeno, el pH se ajusta de forma periódica o continua añadiendo tampones solubles en el baño y compatibles con el mismo, tales como el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido bórico y similares.

55 Generalmente, las tasas de deposición de la aleación de níquel son una función del agente quelante de níquel particular empleado, el intervalo de pH del baño, los componentes y las concentraciones particulares del baño, el sustrato empleado para el depósito y la temperatura del baño de galvanoplastia. Sin embargo, pueden añadirse aceleradores para superar la lenta tasa de galvanoplastia transmitida por los agentes complejantes. Si se utilizan, los aceleradores pueden incluir, heterociclos que contienen azufre tales como la sacarina, como se describe, por ejemplo, en la patente US- 7.846.503 de Stark y col.

60 La patente US-3.953.624 de Arnold describe un método en el que se permite que el contenido de metal del baño se agote hasta un valor bajo al final de cada tirada de producción. El baño se desecha al final de cada tirada de producción y se prepara un nuevo baño para una nueva tirada para producir un nivel alto de consistencia con un coste bajo en los productos químicos utilizados inicialmente.

65 La patente US-6.020.021 de Mallory, Jr. describe un método para galvanizar un depósito de aleación de níquel anelectrolítico que contiene fósforo sobre un sustrato. El baño de níquel anelectrolítico emplea un agente reductor de

hipofosfito, funciona en condiciones de galvanoplastia anelectrolítica de níquel y emplea un determinado tipo de agente quelante de níquel dentro del baño en un intervalo de pH particular.

5 Por último, cuando se realizan depósitos de níquel anelectrolítico sobre determinados sustratos, el depósito de níquel anelectrolítico puede desarrollar grietas, ampollas, distorsión de la superficie y fallos de adhesión. En general, se cree que estas propiedades indeseables son el resultado de depósitos que presentan una tensión de tracción alta y que estos problemas pueden resolverse produciendo un depósito que tenga una tensión de tracción baja. La publicación de patente US- 0 071 436 describe el uso de un baño de galvanoplastia que contiene un agente de reducción de la resistencia a la tracción para producir un depósito de níquel anelectrolítico que tenga una tensión de tracción baja. El documento EP 1932943 describe un líquido de galvanoplastia anelectrolítica de níquel que comprende una sal de níquel hidrosoluble, un agente reductor, un tampón de pH y un agente complejante, que además comprende un ion de plomo, un ion de cobalto y un compuesto de azufre en una concentración predeterminada, y que opcionalmente comprende un estabilizador, un potenciador de la reacción y un tensioactivo según sea necesario. El tampón de pH puede seleccionarse entre sales de ácidos carboxílicos, incluyendo el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido succínico y el ácido malónico, y los ejemplos de agente complejante incluyen los ácidos hidroxicarboxílicos tales como el ácido láctico, el ácido málico y el ácido cítrico. Pueden utilizarse como estabilizadores iones de metales pesados tales como el bismuto, el selenio y el talio. El documento JP 2006 169605 describe un método para formar una película de galvanoplastia anelectrolítica de níquel que tiene un recubrimiento de fosfato sobre una superficie de la misma, que comprende las etapas de sumergir un objeto en un baño de galvanoplastia anelectrolítica de níquel que comprende un compuesto que contiene azufre durante un tiempo predeterminado para formar una película de galvanoplastia anelectrolítica de níquel, y poner en contacto la película de galvanoplastia anelectrolítica de níquel con una solución de fosfato para formar una película de fosfato. El baño de galvanoplastia anelectrolítica de níquel comprende una sal de níquel, y puede comprender además metales, agentes reductores, agentes complejantes, aceleradores y agentes humectantes adicionales. El compuesto que contiene azufre puede ser un compuesto de azufre orgánico o un compuesto de azufre inorgánico, y puede comprender un grupo mercapto, un grupo tioéter, un grupo tioaldehído o tiocetona, un grupo tiocarboxilo, un grupo ditiocarboxilo, un grupo tioamida, un grupo tiocianato o un grupo isotiocianato. El agente reductor puede comprender el ácido hipofosforoso, el hipofosfito de sodio, el borohidruro de sodio, el borano de dimetilamina y la hidracina, y el agente complejante puede seleccionarse entre un ácido oxicarboxílico tal como el ácido glicólico, el ácido láctico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido málico, la glicina o la etilendiamina. Pueden utilizarse como estabilizadores sales de metales pesados tales como el plomo, el cadmio, el bismuto y similares.

La estabilidad del baño es una preocupación primordial en la galvanoplastia anelectrolítica de níquel. Un baño inestable afecta al rendimiento de la producción, a las tasas de rechazo y a la cantidad de mantenimiento de la solución que se requiere. Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de soluciones de galvanoplastia anelectrolítica de níquel mejoradas que sean capaces de producir un depósito metalizado que tenga un contenido alto de fósforo uniforme, que sea capaz de pasar los ensayos de ácido nítrico y que produzca un depósito de níquel anelectrolítico que tenga una tensión de tracción baja.

40 **Sumario de la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un baño de galvanoplastia de níquel y fósforo que sea capaz de depositar un depósito de aleación de níquel y fósforo sobre un sustrato donde el depósito metalizado tenga un contenido alto de fósforo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para galvanizar una aleación de níquel y fósforo sobre un sustrato donde el depósito metalizado tiene un contenido alto de fósforo y se metaliza a una tasa alta de deposición.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un método para galvanizar una aleación de níquel y fósforo sobre un sustrato donde el depósito metalizado tiene un contenido alto de fósforo y es capaz de pasar los ensayos de ácido nítrico.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un método para galvanizar una aleación de níquel y fósforo sobre un sustrato en el que el depósito metalizado presenta una tensión de tracción baja.

55 En una realización, la presente invención se refiere en general a una solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel como se cita en la reivindicación 1 modificada.

En otra realización, la presente invención se refiere en general a un método para producir un depósito de níquel anelectrolítico y fósforo sobre un sustrato como se cita en la reivindicación 6.

60 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

La presente invención se refiere en general a una solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel que comprende:

65 a) una fuente de iones de níquel;

- b) un agente reductor que comprende un hipofosfito; y
- c) un sistema de quelación que comprende:
- 5 i) uno o más ácidos dicarboxílicos; y
- ii) uno o más alfa hidroxiaácidos carboxílicos; y
- d) un abrillantador, en donde el abrillantador comprende bismuto y taurina,
- 10 en donde la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel produce un depósito de níquel que tiene un contenido de fósforo que se mantiene a aproximadamente el 12 % durante toda la vida útil de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel.
- 15 El uso del sistema de quelación descrito en el presente documento en la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel produce un depósito de níquel que tiene un contenido de fósforo que permanece en el intervalo del 12 % durante toda la vida del baño. Esto es singular en los sistemas de níquel y fósforo, ya que normalmente el contenido de fósforo comienza de aproximadamente el 10 % al 11 % y después sube al 12 %.
- 20 Los iones de níquel se introducen en el baño empleando diversas sales de níquel solubles en el baño y compatibles, tales como el hexahidrato de sulfato de níquel, el cloruro de níquel, el acetato de níquel y similares, para proporcionar una concentración de iones de níquel de funcionamiento que varía de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 9 g/l y mucho más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 g/l.
- 25 Los iones reductores de hipofosfito se introducen mediante ácido hipofosforoso, hipofosfito de sodio o de potasio, así como otras sales solubles en el baño y compatibles de los mismos para proporcionar una concentración de iones hipofosfito de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 40 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 12 a 25 g/l y mucho más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 g/l.
- 30 La concentración específica de los iones de níquel y los iones hipofosfito empleados variará dependiendo de la concentración relativa de estos dos constituyentes en el baño, de las condiciones particulares de funcionamiento del baño y de los tipos y concentraciones de otros componentes del baño presentes.
- 35 La temperatura empleada para el baño de galvanoplastia es en parte una función de la velocidad de galvanoplastia deseada, así como de la composición del baño. El baño de galvanoplastia se mantiene preferiblemente a una temperatura de entre aproximadamente la temperatura ambiente y aproximadamente 100 °C, más preferiblemente entre aproximadamente 30 ° y aproximadamente 90 °C, y mucho más preferiblemente entre aproximadamente 40 ° y aproximadamente 80 °C.
- 40 La complejación de los iones de níquel presentes en el baño retrasa la formación de ortofosfito de níquel, que tiene una solubilidad relativamente baja y tiende a formar suspensoides insolubles que no solo actúan como núcleos catalíticos que promueven la descomposición del baño, sino que también dan como resultado la formación de depósitos de níquel no deseados gruesos o ásperos. Los inventores también han descubierto que la adición de los quelantes descritos en el
- 45 presente documento no afecta al contenido de fósforo del depósito ni perjudica el ensayo del ácido nítrico. Es decir, a diferencia de cualquiera de los depósitos de níquel anelectrolítico con contenido alto de fósforo conocidos actualmente, el depósito de níquel anelectrolítico y fósforo de la presente invención mantiene el contenido de fósforo durante toda la vida del baño y supera los ensayos de ácido nítrico. De hecho, los inventores de la presente invención no han sido capaces de cambiar el contenido de fósforo del depósito del 12 % con ninguno de los ensayos que se realizaron.
- 50 El uno o más ácidos dicarboxílicos se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido pimélico, y el uno o más alfa hidroxiaácidos carboxílicos se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico y ácido tartárico. El ácido malónico es el más preferido.
- 55 En una realización preferida, la solución de galvanoplastia comprende:
- a) de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 33 a aproximadamente 36 g/l, de hipofosfito;
- 60 b) de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 33 a aproximadamente 36 g/l, de ácido láctico;
- c) de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 4 a
- 65 aproximadamente 5 g/l, de ácido succínico; y

d) de aproximadamente 25 a aproximadamente 35 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 28 a aproximadamente 31 g/l de ácido malónico.

El uso del sistema de quelación descrito en el presente documento en la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel produce un depósito de níquel que tiene un contenido de fósforo que permanece en el intervalo del 12 % durante toda la vida del baño. Esto es singular en los sistemas de níquel y fósforo, ya que normalmente el contenido de fósforo comienza de aproximadamente el 10 % al 11 % y después sube al 12 %.

La solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel tiene preferiblemente un pH de entre aproximadamente 5,2 y aproximadamente 6,2, más preferiblemente de aproximadamente 5,6 a aproximadamente 5,7. Cuando el pH de un baño con contenido alto de fósforo convencional se eleva por encima de aproximadamente 4,9 a 5,0, el contenido de fósforo del baño disminuye y la velocidad de galvanoplastia aumenta. Esto no ha permitido que un baño con contenido alto de fósforo pueda galvanizar por encima de una velocidad de galvanoplastia de aproximadamente 0,0127 mm/hora (0,5 milésimas de pulgada/hora) y conseguir un contenido de fósforo aceptable superior al 10 %. Sin embargo, utilizando el sistema de quelación singular descrito en el presente documento, los inventores de la presente invención han sido capaces de obtener un depósito que tenía un contenido de fósforo del 12 % a partir de un baño de galvanoplastia que tenía un pH de 5,7 y a una tasa de galvanoplastia de al menos aproximadamente 0,02286 mm/hora (0,9 milésimas de pulgada/hora).

La galvanoplastia anelectrolítica de níquel que utiliza el sistema de quelación descrito en el presente documento también es capaz de manejar un compuesto de azufre, tal como un compuesto que lleva uno o más grupos que contienen azufre, tales como -SH (grupo mercapto) --S-- (grupo tioéter), C=S (grupo tioaldehído, grupo tiocetona), --COSH (grupo tiocarboxilo), --CSSH (grupo ditiocarboxilo), --CSNH₂ (grupo tioamida) y --SCN (grupo tiocianato, grupo isotiocianato). El compuesto que contiene azufre puede ser un compuesto de azufre orgánico o un compuesto de azufre inorgánico. Los compuestos específicos incluyen compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en ácido tioglicólico, ácido tiodiglicólico, cisteína, sacarina, nitrato de tiamina, N,N-dietil-ditiocarbamato de sodio, 1,3-dietil-2-tiourea, dipiridina, N-tiazol-2-sulfamilamida, 1,2,3-benzotriazol 2-tiazolina-2-tiol, tiazol, tiourea, tiozol, tioindoxilato de sodio, ácido o-sulfonamida benzoico, ácido sulfanílico, naranja-2, naranja de metilo, ácido naftiónico, ácido naftaleno alfa sulfónico, 2-mercaptobenzotiazol, ácido 1-naftol-4-sulfónico, ácido de Scheffer, sulfadiazina, rodanuro de amonio, rodanuro de potasio, rodanuro de sodio, sulfuro de amonio, sulfuro de sodio, sulfato de amonio, etc. tiourea, mercaptanos, sulfonatos, tiocianatos y combinaciones de uno o más de los anteriores. Los inventores de la presente invención han descubierto que una solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel que utiliza el sistema de quelación descrito por el presente documento es capaz de manejar uno de los compuestos de azufre descritos anteriormente como estabilizador superando los ensayos de ácido nítrico. Anteriormente se creía que las composiciones de galvanoplastia con contenido alto de fósforo que contenían un compuesto de azufre no superarían los ensayos de ácido nítrico. Normalmente, los sistemas estabilizadores para el níquel anelectrolítico con contenido alto de fósforo incluyen compuestos de yodo con pequeñas cantidades de plomo, antimonio o estaño. Pequeñas cantidades de bismuto tampoco superarían los ensayos de ácido nítrico y, por lo tanto, el uso de bismuto nunca ha sido una alternativa aceptable para su uso en sistemas con contenido alto de fósforo.

En una realización, la presente invención describe un sistema compatible con ELV que contiene yodo como estabilizador para el baño de galvanoplastia anelectrolítica de níquel sin la inclusión de ningún metal pesado tal como el plomo o el antimonio. En una realización preferida, la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel de la invención contiene de aproximadamente 100 a aproximadamente 140 mg/l de un compuesto de yodo, más preferiblemente de aproximadamente 110 a aproximadamente 130 mg/l, y mucho más preferiblemente de aproximadamente 115 a aproximadamente 125 mg/l del compuesto de yodo. Los compuestos de yodo adecuados incluyen el yodato de potasio, el yodato de sodio y el yodato de amonio. En una realización preferida, el compuesto de yodo es yodato de potasio.

Además del compuesto de yodo, el componente estabilizador también puede contener preferiblemente un compuesto de azufre. Un compuesto de azufre adecuado es la sacarina, que se utiliza en una cantidad de entre aproximadamente 150 y 250 mg/l, más preferiblemente de aproximadamente 175 a 225 mg/l, y mucho más preferiblemente de aproximadamente 190 a aproximadamente 210 mg/l. También podrían utilizarse otros compuestos de azufre descritos en el presente documento en combinación con el compuesto de yodo para estabilizar el baño de galvanoplastia anelectrolítica de níquel.

El baño de galvanoplastia anelectrolítica de níquel también comprende un sistema abrillantador. En una realización, el sistema abrillantador de la invención comprende un sistema abrillantador de bismuto/taurina que comprende de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 mg/l, más preferiblemente de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5 mg/l de bismuto y de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 mg/l, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,5 mg/l de taurina. Además, el pH del baño de galvanoplastia se aumentó a 6,1 porque se esperaba que el estabilizador redujera la tasa de galvanoplastia. En este caso, se produjo un depósito de galvanoplastia con un contenido de fósforo del 12 %, un brillo de 120 y una tasa de galvanoplastia de aproximadamente 0,01905 mm/hora (0,75 milésimas de pulgada/hora).

En otra realización, la presente invención se refiere en general a un método para producir un depósito de níquel anelectrolítico y fósforo sobre un sustrato, en donde el depósito de níquel anelectrolítico y fósforo tiene un contenido de fósforo de aproximadamente el 12 %, comprendiendo el método las etapas de:

5 poner en contacto el sustrato con una solución de galvanoplastia de níquel anelectrolítico y fósforo que comprende:

- a) una fuente de iones de níquel;
- b) un agente reductor que comprende un hipofosfito; y
- 10 c) un sistema de quelación que comprende:
 - i) uno o más ácidos dicarboxílicos; y
 - 15 ii) uno o más alfa hidroxiaácidos carboxílicos;
- d) un abrillantador, en donde el abrillantador comprende bismuto y taurina,

20 durante un período de tiempo para proporcionar un depósito de níquel y fósforo sobre el sustrato que tenga un contenido de fósforo de aproximadamente el 12 %;

en donde la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel produce un depósito de níquel que tiene un contenido de fósforo que se mantiene a aproximadamente el 12 % durante toda la vida útil de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel.

25 La vida útil de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel se define en términos de rotaciones de metales (MTO). En una realización, la vida útil de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel comprende al menos 3 rotaciones de metales, más preferiblemente, la vida útil de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel comprende al menos 5 rotaciones de metales.

30 La tasa de galvanoplastia de la solución de níquel anelectrolítico sobre el sustrato es preferiblemente de al menos 0,0127 mm/hora (0,5 milésimas de pulgada/hora), más preferiblemente de al menos 0,02286 mm/hora (0,9 milésimas de pulgada/hora).

35 Además, dependiendo del sistema con contenido alto de fósforo, la tensión del depósito está normalmente en el intervalo de entre aproximadamente 20.000 y 30.000, lo que es demasiado alto para muchas aplicaciones. Los inventores de la presente invención también han descubierto que puede añadirse tiourea de forma continua a la solución de reposición para mantener una tensión de menos de 103,42 MPa (15.000 PSI) de tracción a 5 MTO, más preferiblemente, menos de aproximadamente 17,24 MPa (2500 PSI) de tracción a 5 MTO.

40 Se descubrió que un intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,0 mg/l/MTO de tiourea, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 mg/l/MTO de tiourea en la solución de reposición reduce la tensión del depósito a aproximadamente 14,48 MPa (2100 PSI) y 5 MTO.

45 La duración del contacto de la solución de níquel anelectrolítico con el sustrato que se está metalizando es una función que depende del espesor deseado de la aleación de níquel-fósforo. El tiempo de contacto normalmente puede variar de aproximadamente un minuto a varias horas. Un depósito de galvanoplastia de aproximadamente 0,00508 mm (0,2 milésimas de pulgada) a aproximadamente 0,0381 mm (1,5 milésimas de pulgada) es un espesor típico para muchas aplicaciones comerciales, mientras que pueden aplicarse depósitos más gruesos (es decir, de hasta 5 milésimas de pulgada) cuando se desea resistencia al desgaste.

50 Durante la deposición de la aleación de níquel, puede emplearse agitación suave, incluyendo, por ejemplo, agitación suave al aire, agitación mecánica, circulación del baño por bombeo, rotación de un barril para la galvanoplastia en barril, etc. La solución de galvanoplastia también puede someterse a un tratamiento de filtración periódico o continuo para reducir el nivel de contaminantes en la misma. La reposición de los constituyentes del baño también puede realizarse, en algunas realizaciones, de forma periódica o continua para mantener la concentración de los constituyentes, y en particular, la concentración de los iones de níquel y los iones hipofosfito, así como el nivel de pH dentro de los límites deseados.

60 La invención se ilustrará ahora según el siguiente ejemplo no limitante (no según la invención):

Ejemplo 1:

Se preparó un sistema de quelación que comprendía:

65 34 g/l ácido láctico

ES 2 929 860 T3

4,1 g/l ácido succínico

30 g/l ácido malónico

5 Este sistema de quelación se añadió a una solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel que comprendía:

6 g/l sulfato de níquel

10 20 g/l hipofosfito de sodio

Temperatura:

pH:

15 Se observó que el contenido de fósforo permaneció en el intervalo del 12 % durante toda la vida útil del baño.

Las adiciones de quelantes con contenido medio de fósforo y de compuestos de azufre al baño no afectaron al contenido de fósforo del baño ni perjudicaron el ensayo de ácido nítrico.

20 El ensayo de ácido nítrico es un ensayo de control de calidad para los componentes electrónicos. El ensayo de ácido nítrico convencional es un ensayo de pasividad y consiste en sumergir una probeta o pieza recubierta en ácido nítrico concentrado (aproximadamente al 70 % en peso) durante 30 segundos. Si el recubrimiento se vuelve de color negro o gris durante la inmersión, no supera el ensayo.

25 En este caso, los recubrimientos preparados según el ejemplo 1 superaron el ensayo de ácido nítrico.

Además, el ensayo de pulverización salina neutra (NSS) es una medida del grado de corrosión, formación de ampollas o subdesarrollo de las muestras de ensayo después de su exposición a condiciones meteorológicas muy duras en un entorno controlado. Se realiza según la norma AS 2331.3.1 (Métodos de ensayo para recubrimientos metálicos y afines). Este ensayo acelerado consiste en una solución de sal y agua pulverizada sobre las muestras de ensayo durante un período continuo de 1.000 horas. El ensayo simula el rendimiento de la malla recubierta en un entorno costero y corrosivo.

35 Los recubrimientos preparados según el Ejemplo 1 también superaron el ensayo de NSS.

El ensayo de ácido nítrico es en realidad un ensayo de pasividad y fue desarrollado originariamente por los laboratorios RCA de Nueva Jersey en la década de 1960 como un ensayo de control de calidad para los componentes electrónicos entrantes. El ensayo de ácido nítrico convencional es una inmersión de una probeta o pieza recubierta en ácido nítrico concentrado (concentración del 70 % en peso) durante 30 segundos. Si el recubrimiento se vuelve negro o gris durante la inmersión, no supera el ensayo.

REIVINDICACIONES

1. Una solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel que comprende:
- 5 a) una fuente de iones de níquel;
b) un agente reductor que comprende un hipofosfito; y
c) un sistema de quelación que comprende:
- 10 i) uno o más ácidos dicarboxílicos; y
ii) uno o más alfa hidroxiaácidos carboxílicos;
- caracterizado porque el níquel anelectrolítico comprende además:
- 15 d) un abrillantador, en donde el abrillantador comprende bismuto y taurina;
en donde la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel produce un depósito de níquel que
tiene un contenido de fósforo que se mantiene a aproximadamente el 12 % durante toda la vida útil
de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel.
2. La solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel según la reivindicación 1, en donde el uno o más
20 ácidos dicarboxílicos se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido
succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido pimélico, y el uno o más alfa hidroxiaácidos carboxílicos se
seleccionan entre el grupo que consiste en ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico y ácido
tartárico, opcionalmente en donde la solución de galvanoplastia comprende:
- 25 a) de 30 a 40 g/l de hipofosfito;
b) de 30 a 40 g/l de ácido láctico;
c) de 3 a 6 g/l de ácido succínico; y
d) de 25 a 35 g/l de ácido malónico, además opcionalmente en donde la solución de galvanoplastia
comprende:
- 30 a) de 33 a 36 g/l de hipofosfito;
b) de 33 a 36 g/l de ácido láctico;
c) de 4 a 5 g/l de ácido succínico; y
d) de 28 a 31 g/l de ácido malónico.
3. La solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel según la reivindicación 1 que tiene un pH de 5,2 a 6,2,
que tiene opcionalmente un pH de 5,6 a 5,7.
4. La solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel según la reivindicación 1, en donde la solución de
40 galvanoplastia comprende un estabilizador, en donde el estabilizador es un compuesto de yodo seleccionado
entre el grupo que consiste en yodato de potasio, yodato de sodio, yodato de amonio y combinaciones de uno
o más de los anteriores, opcionalmente (i) en donde el estabilizador no comprende ningún metal pesado o
tóxico, o (ii) que comprende además un compuesto de azufre, además opcionalmente en donde el compuesto
de azufre es sacarina.
- 45 5. La solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel según la reivindicación 1, en donde el abrillantador
comprende de 2 a 4 mg/l de bismuto y de 0,5 a 3,0 mg/l de taurina.
- 50 6. Un método para producir un depósito de níquel anelectrolítico y fósforo sobre un sustrato, en donde el
depósito de níquel anelectrolítico y fósforo tiene un contenido de fósforo de aproximadamente el 12 %,
comprendiendo el método las etapas de:
- poner en contacto el sustrato con una solución de galvanoplastia de níquel anelectrolítico y fósforo que
comprende:
- 55 a) una fuente de iones de níquel;
b) un agente reductor que comprende un hipofosfito; y
c) un sistema de quelación que comprende:
- 60 i) uno o más ácidos dicarboxílicos; y
ii) uno o más alfa hidroxiaácidos carboxílicos;
- d) un abrillantador, en donde el abrillantador comprende bismuto y taurina;
- 65 durante un período de tiempo para proporcionar un depósito de níquel y fósforo sobre el sustrato
que tenga un contenido de fósforo de aproximadamente el 12 %;

en donde la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel produce un depósito de níquel que tiene un contenido de fósforo que se mantiene a aproximadamente el 12 % durante toda la vida útil de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel.

- 5
7. El método según la reivindicación 6, en donde la vida útil de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel comprende al menos 3 rotaciones de metales, opcionalmente en donde la vida útil de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel comprende al menos 5 rotaciones de metales.
- 10
8. El método según la reivindicación 6, en donde el uno o más ácidos dicarboxílicos se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido pimélico, y el uno o más alfa hidroxiaácidos carboxílicos se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido cítrico y ácido tartárico, opcionalmente en donde la solución de galvanoplastia comprende:
- 15
- a) de 30 a 40 g/l de hipofosfito;
 b) de 30 a 40 g/l de ácido láctico;
 c) de 3 a 6 g/l de ácido succínico; y
 d) de 25 a 35 g/l de ácido malónico, además opcionalmente en donde la solución de galvanoplastia comprende:
- 20
- a) de 33 a 36 g/l de hipofosfito;
 b) de 33 a 36 g/l de ácido láctico;
 c) de 4 a 5 g/l de ácido succínico; y
 d) de 28 a 31 g/l de ácido malónico.
- 25
9. El método según la reivindicación 6, en donde la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel tiene un pH de 5,2 a 6,2, opcionalmente en donde la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel tiene un pH de 5,6 a 5,7.
- 30
10. El método según la reivindicación 6, en donde la solución de galvanoplastia comprende un estabilizador, en donde el estabilizador es un compuesto de yodo seleccionado entre el grupo que consiste en yodato de potasio, yodato de sodio, yodato de amonio y combinaciones de uno o más de los anteriores, opcionalmente (i) en donde el estabilizador no comprende ningún metal pesado o tóxico, o (ii) que comprende además un compuesto de azufre, además opcionalmente en donde el compuesto de azufre es sacarina.
- 35
11. El método según la reivindicación 6, el abrillantador comprende de 2 a 4 mg/l de bismuto y de 0,5 a 3,0 mg/l de taurina.
- 40
12. El método según la reivindicación 6, en donde la tasa de galvanoplastia de la solución de níquel anelectrolítico sobre el sustrato es de al menos 0,0127 mm/hora (0,5 milésimas de pulgada/hora), opcionalmente en donde la tasa de galvanoplastia de la solución de níquel anelectrolítico sobre el sustrato es de al menos 0,02286 mm/hora (0,9 milésimas de pulgada/hora).
- 45
13. El método según la reivindicación 6, en donde el depósito de níquel anelectrolítico es capaz de pasar un ensayo de ácido nítrico convencional, en donde el ensayo de ácido nítrico convencional comprende sumergir el sustrato recubierto con níquel anelectrolítico en una solución de ácido nítrico concentrado durante 30 segundos, en donde el sustrato recubierto con níquel anelectrolítico pasa el ensayo de ácido nítrico si no se observa decoloración del sustrato.
- 50
14. El método según la reivindicación 6, que comprende además una etapa de reposición de la solución de galvanoplastia anelectrolítica de níquel con una solución de reposición, opcionalmente en donde la solución de reposición comprende tiourea, además opcionalmente en donde la solución de reposición comprende de 0,2 mg/l/MTO a 2,0 mg/l/MTO de tiourea.
- 55
15. El método según la reivindicación 14, en donde la tensión del depósito de níquel anelectrolítico es inferior a aproximadamente 103,42 MPa (15.000 PSI) de tracción, opcionalmente en donde la tensión del depósito de níquel anelectrolítico es inferior a aproximadamente 17,24 MPa (2500 PSI) de tracción.