

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 891.722

Classif. Internat.: C25D

Mis en lecture le:

07-07-1982

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 7 janvier 1982 à 15 h. 45

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.,

21441 Hoover Road, Warren, Michigan 48089 (Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Bain et procédé pour l'électrodéposition d'un alliage nickel-fer brillant,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 13 janvier 1981, n°s 224.773 et 224.774 au nom de R.A. Tremmel dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémento descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 7 juillet 1982

PAR DÉLEGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

891722

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.

p o u r

Bain et procédé pour l'électrodéposition d'un alliage nickel-fer brillant.

Demandes de brevets aux Etats-Unis d'Amérique n° 224.773
et N° 224.774 du 13 janvier 1981 en faveur de R.A. TREMMEL

On connaît différents bains aqueux et procédés qui trouvent une application industrielle fréquente pour l'électrodéposition d'un alliage nickel-fer sur des substrats conducteurs de l'électricité. Ces alliages nickel-fer ainsi déposés ont une excellente résistance à la corrosion et sont particulièrement utiles pour des finitions décoratives sur des substrats sensibles à la corrosion recevant ensuite un dépôt électrolytique de chrome. Il est extrêmement important que ces dépôts décoratifs de nickel-fer manifestent leurs

CD-CH -MDB.4F

U 10909/10952

excellentes propriétés d'uniformité, de brillant exceptionnel et de bonne ductilité et que ces propriétés avantageuses soient uniformes dans toute l'étendue du dépôt.

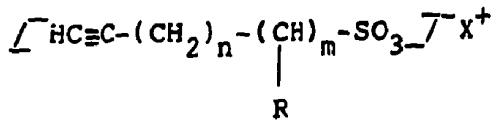
Des bains et des procédés connus pour l'électrodéposition du nickel-fer sont ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.354.050, 3.795.591, 3.806.429, 3.812.566, 3.878.067, 3.974.044, 3.994.694, 4.002.543, 4.089.754, 4.101.387, 4.134.802 et 4.179.343. Certains des bains et procédés de dépôt de nickel-fer décrits dans les brevets précités se prêtent à une électrodéposition satisfaisante pour des applications décoratives, mais une difficulté non encore résolue de ces bains et de différents autres bains de nickel-fer tient à leur sensibilité à l'égard d'impuretés et de produits de dégradations organiques qui se forment lors d'une longue utilisation de ces bains et qui nuisent à l'aspect et aux propriétés du dépôt formé. Cette difficulté est particulièrement marquée avec les bains qui sont conçus pour l'électrodéposition d'alliages contenant un pourcentage élevé de fer, par exemple des alliages contenant plus d'environ 35% de fer, et qui sont mis en service à un pH de plus d'environ 3,4. La contamination progressive de ces bains d'électrodéposition par des graisses, huiles et produits de dégradations organiques des additifs organiques du bain s'est révélée induire une baisse progressive de la qualité du dépôt formé et limiter beaucoup les valeurs admissibles pour les paramètres de travail du bain, ce qui nécessite une surveillance relativement étroite pour maintenir la haute qualité des dépôts électrolytiques formés. La détérioration progressive du bain se traduit normalement par des dépôts qui contiennent des plages blanches, mouchetées ou noires dans les régions à densité de courant intermédiaire ou faible du substrat conducteur pendant le dépôt. En outre, des propriétés physiques

891722

défavorables se manifestent également dans le dépôt formé, notamment une contrainte élevée, une médiocre ductilité et une mauvaise adhérence dans certains cas.

La présente invention a pour objet un bain et un procédé améliorés qui évitent les effets défavorables de la contamination du bain pendant l'utilisation de celui-ci, qui permettent de travailler à un pH plus élevé pour obtenir une uniformité et un brillant excellents, qui permettent d'avantage de latitude dans les paramètres de travail du bain et qui facilitent l'obtention, de manière reproductible, d'un dépôt d'alliage nickel-fer de la haute qualité désirée. L'invention a en outre pour objet l'utilisation d'un agent de régénération particulier pour les bains classiques de nickel-fer, qui est efficace, en quantités mesurées, pour offrir les avantages indiqués. En outre, l'invention a pour objet un procédé de régénération des bains classiques d'électrodéposition de nickel-fer, qui ont été rendus impropres à former les dépôts de haute qualité désirés en raison d'une accumulation d'impuis, suivant lequel on ajoute un agent de régénération propre à rétablir l'efficacité fonctionnelle initiale du bain d'électrodéposition.

On bénéficie des avantages de l'invention en utilisant un bain aqueux acide qui se prête à l'électrodéposition d'un alliage nickel-fer brillant très uniforme sur un substrat conducteur et qui comprend des ions nickel, des ions fer, un agent solubilisant le fer présent en quantité maintenant la concentration désirée en ions fer en solution, un agent tampon, un agent de brillantage primaire, de préférence en combinaison avec un ou plusieurs agents de brillantage secondaires connus, présent en quantité suffisante pour former un dépôt de nickel-fer brillant, des ions hydrogène pour établir un pH d'environ 2,6 à 4,5 et un additif soluble dans le bain, présent en quantité d'au moins environ 2 mg par litre, de la formule :



où

R représente H ou un radical alkyle en C₁-C₄,

n représente 0, 1, 2, 3 ou 4,

m représente 0 ou 1, et

x représente H, NH₄ ou un métal compatible avec le bain, éventuellement sous forme de mélange.

Un additif particulièrement préféré de la formule ci-dessus est l'acide propargylsulfonique et ses sels de métaux alcalins et d'ammonium, de même que leurs mélanges. L'additif est généralement utilisé en quantités s'élevant jusqu'à environ 300 mg par litre, la préférence étant donnée aux quantités d'environ 5 à 80 mg par litre.

Suivant le procédé de l'invention, on forme sur un substrat conducteur un dépôt électrolytique brillant, décoratif et très uniforme de nickel-fer en immergeant le substrat, tandis qu'il est mis au potentiel de la cathode, dans un bain d'électrodéposition du type ci-dessus maintenu à une température d'environ 40,6 à 82,2°C pendant une durée propre à l'électrodéposition de l'alliage nickel-fer jusqu'à l'épaisseur désirée. L'électrodéposition de l'alliage nickel-fer peut être obtenue dans un grand intervalle de densité de courant s'échelonnant d'environ 54 à 1.080 ampères par m². L'invention a en outre pour objet le procédé de régénération d'un bain de nickel-fer par addition périodique et/ou continue de l'additif afin de maintenir le bain à l'efficacité de travail optimale, outre le procédé de régénération d'un bain contaminé inopérant par addition de l'agent de régénération afin de ramener le bain à son état fonctionnel optimal.

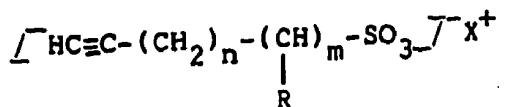
D'autres buts et avantages de l'invention ressortiront

de la description des formes de réalisation préférées donnée ci-après avec référence aux exemples spécifiques.

L'invention est particulièrement applicable à l'électrodéposition d'alliages décoratifs nickel-fer sur des substrats conducteurs de l'électricité qui peuvent être utilisés comme substrats pour l'électrodéposition ultérieure du chrome afin de conférer les propriétés désirées de décoration et/ou de résistance à la corrosion. Bien que l'invention soit principalement applicable à l'électrodéposition des alliages nickel-fer sur les substrats métalliques, il entre aussi dans le cadre de l'invention de travailler sur des substrats en matière plastique, qui ont subi un traitement préalable approprié suivant les techniques habituelles pour la formation d'un revêtement conducteur de l'électricité, par exemple d'une couche de cuivre ou de nickel, rendant le substrat en matière plastique propre à la conduite de l'électrodéposition d'un alliage nickel-fer. Des exemples typiques de matières plastiques qui peuvent être traitées par électrodéposition sont les terpolymères acrylonitrile-butadiène-styrène, les polyoléfines, le poly(chlorure de vinyle) et les résines phénol-formaldéhyde.

Conformément à l'invention, le bain aqueux d'électrodéposition contient, comme constituants essentiels, des ions nickel, des ions fer, un agent solubilisant le fer présent en quantité propre à maintenir la concentration désirée en ions fer en solution, un agent tampon, un agent de brillantage primaire, de préférence conjointement avec un ou plusieurs agents de brillantage secondaires pour la formation d'un dépôt d'alliage nickel-fer brillant très uniforme, des ions hydrogène établissant un pH d'environ 2,6 à 4,5 et de préférence d'environ 3,2 à 3,8 et un additif acétylénique soluble dans le bain présent en quantité d'au moins environ 2 mg par litre et répondant à la

formule :



où

R représente H ou un radical alkyle en C₁-C₄.

n représente 0, 1, 2, 3 ou 4,

m représente 0 ou 1, et

x représente H, NH₄ ou un métal compatible avec le bain,
éventuellement sous forme de mélange.

Des additifs répondant à la formule de structure ci-dessus sont notamment l'acide 1-butyne-3-sulfonique, l'acide 1-pentyne-5-sulfonique, l'acide propargylsulfonique et leurs sels de métaux alcalins et d'ammonium. Parmi ces composés, l'acide propargylsulfonique et ses sels compatibles avec le bain constituent les additifs préférés. L'additif ou mélange en comprenant est habituellement utilisé en quantité d'environ 2 à 300 mg par litre, les quantités d'environ 5 à 80 mg par litre étant préférées. L'acide propargylsulfonique, qui est le composé préféré, est habituellement utilisé en quantité d'environ 2 à 200 mg par litre, les quantités d'environ 5 à 40 mg par litre étant préférées.

L'apport de l'additif organique conforme à l'invention permet l'électrodéposition d'alliages nickel-fer d'une teneur en fer relativement élevée, par exemple d'environ 35% ou davantage, au moyen d'un bain travaillant à un pH de l'intervalle supérieur auquel l'uniformité et le brillant du dépôt sont améliorés. L'additif atténue en outre la sensibilité du bain aux impuretés organiques, comme les huiles, les graisses et les produits organiques de dégradation des additifs organiques contenus dans le bain, ce qui permet de poursuivre le travail sans surveillance étroite des paramètres de service du bain pour éviter les dépôts mouchetés et non uniformes.

L'invention a en outre pour objet la reconstitution et la régénération de bains contaminés qui ont perdu leur efficacité et leur aptitude à former des dépôts d'alliage nickel-fer de haute qualité grâce à une addition de quantités efficaces et mesurées de l'additif rétablissant le bon état fonctionnel du bain.

Conformément à l'invention, les ions nickel et fer sont introduits dans le bain au moyen de composés du nickel et du fer qui sont solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci. On utilise de préférence des sels inorganiques du nickel, comme le sulfate de nickel, le chlorure de nickel, etc., de même que d'autres dérivés du nickel tel que le sulfamate de nickel. Le sulfate et le sulfamate de nickel sont normalement utilisés en quantités s'échelonnant de 40 à environ 300 g par litre (à calculer en sulfate de nickel hexahydraté). Le chlorure de nickel peut être utilisé aussi et est normalement pris en quantités d'environ 40 à 250 g par litre. Les ions chlorure et autres ions halogénure introduits confèrent une conductivité satisfaisante au bain, de même que des propriétés de corrosion satisfaisantes des anodes solubles.

Les composés du fer sont de préférence des sels ferreux inorganiques, comme le sulfate ferreux, le chlorure ferreux, etc. Ces sels ferreux sont d'habitude utilisés en quantités d'environ 2 à 60 g par litre. En outre, d'autres sels de fer solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci peuvent être utilisés comme le fluoborate ferreux, le sulfamate ferreux, etc.

La concentration en ions nickel et fer du bain est habituellement réglée pour l'établissement d'un rapport pondéral du nickel au fer d'environ 5:1 à 50:1. La concentration en ions nickel du bain est d'au moins environ 10 g par litre et la concentration en ions fer est d'au moins environ 0,2 g

891722

par litre, la quantité spécifiquement présente étant imposée par l'établissement du rapport pondéral convenable précité.

Pour le maintien des ions ferreux et ferriques en solution, un agent solubilisant le fer est utilisé en quantité propre à maintenir la concentration désirée en ions fer dans le bain sous une forme se prêtant à l'électrodéposition sur le substrat. L'agent solubilisant maintient les ions fer en solution par formation de complexes et/ou par réduction des ions ferriques en ions ferreux afin qu'il n'y ait aucune précipitation d'hydroxyde ferrique. L'agent solubilisant le fer utilisé peut être l'un quelconque de ceux déjà connus et est typiquement un acide carboxylique aliphatique inférieur hydroxylé comptant 2 à 11 atomes de carbone, 1 à 6 radicaux hydroxyle et 1 à 3 radicaux carboxyle par molécule, comme l'acide ascorbique, l'acide isoascorbique, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide glutarique, l'acide gluconique, l'acide muconique, l'acide glucoheptonique, l'acide glycolique, l'acide tartrique, etc., outre leurs sels hydro-solubles et compatibles avec le bain, comme les sels d'ammonium, de métaux alcalins, de nickel et de fer.

L'agent solubilisant le fer est habituellement utilisé en quantités d'environ 5 à 100 g par litre, la préférence étant donnée aux quantités d'environ 10 à 30 g par litre. D'habitude, les concentrations en agent solubilisant le fer de plus d'environ 50 g par litre ne sont pas nécessaires et sont même parfois indésirables en raison de la formation de produits de dégradations organiques lors d'une longue utilisation du bain. Ces concentrations supérieures sont également indésirables du point de vue économique.

Le rapport de l'agent solubilisant le fer à la concentration en fer du bain est de préférence d'environ 1:1 à 20:1. Aux rapports inférieurs à 1:1, le fer peut précipiter.

tandis qu'aux rapports supérieurs à environ 20:1, la concentration en agent solubilisant peut devenir exagérée et conduire aux inconvénients et aux éventuelles difficultés ci-dessus.

Un autre constituant essentiel du bain est un agent tampon tel que l'acide borique, l'acide acétique, etc., outre leurs sels de métaux alcalins, d'ammonium, de nickel et de fer, de même que leurs autres sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci, ainsi que leurs mélanges. L'agent tampon est habituellement utilisé en quantité d'environ 20 à 60 g par litre, les concentrations d'environ 40 à 50 g par litre étant préférées. Des résultats particulièrement satisfaisants sont obtenus au moyen d'acide borique et de ses sels solubles dans le bain.

Le bain contient, en outre, comme constituant essentiel, une quantité mesurée d'un agent de brillantage primaire, appelé parfois véhiculaire, de préférence augmenté d'agents de brillantage secondaires conférant un brillant et une uniformité de qualité exceptionnels au dépôt de nickel-fer. Les agents de brillantage primaires sont d'habitude utilisés en quantités d'environ 0,5 à 20 g par litre, les quantités d'environ 2 à 8 g par litre étant préférées. Les agents de brillantage secondaires éventuels sont habituellement utilisés en quantités d'environ 0,25 à 1.000 mg par litre, les quantités d'environ 10 à 100 mg par litre étant préférées. Les agents de brillantage primaires et secondaires, lorsqu'ils sont des acides, peuvent être introduits dans le bain sous la forme de l'acide lui-même ou d'un sel apportant un cation soluble dans le bain, comme un ion de métal alcalin ou un ion ammonium.

Les agents de brillantage primaires convenant aux fins de l'invention comprennent ceux décrits dans le brevet

891722

des Etats-Unis d'Amérique n° 3.974.044. Ces agents de brillantage primaires décrits dans le brevet précité comprennent des dérivés sulfo-oxygénés de composés contenant du soufre, comme décrit plus en détail dans "Modern Electroplating" John Wiley and Sons, seconde édition, page 272. Au nombre de ces agents de brillantage primaires, il convient de citer la saccharine, le sulfobenzaldéhyde, le benzènesulfonamide, l'allylsulfonate de sodium, etc., de même que leurs mélanges. D'autres composés sulfo-oxygénés solubles dans le bain de ce genre sont les acides sulfoniques aliphatiques insaturés, les acides sulfiniques aromatiques mononucléaires et binucléaires, les sulfonamides et sulfonimides aromatiques mono-nucléaires, etc. Parmi ces différents composés, la saccharine, soit telle quelle soit associée à l'allylsulfonate et/ou au vinylsulfonate, constitue un agent de brillantage primaire préféré.

Des agents de brillantage secondaires appropriés sont notamment les agents de brillantage acétyléniques pour le nickel, comme les composés sulfo-oxygénés acétyléniques et les agents de brillantage acétyléniques pour le nickel que décrit le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.366.667, par exemple les polyéthers résultant de la condensation d'alcools et diols acétyléniques tels que l'alcool propargylique, le butynediol, etc., avec des oxydes d'alkylène inférieurs tels que l'épichlorhydrine, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, etc.

D'autres agents de brillantage secondaires qui conviennent sont notamment des composés hétérocycliques quaternaires azotés ou bétaines agissant comme brillanteurs du nickel, qui sont habituellement utilisés en quantités d'environ 1 à 150 mg par litre. Des composés appropriés de ce genre sont ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique

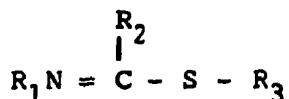
n° 2.647.866 et les sulfonates hétérocycliques azotés décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.023.151. Les composés préférés décrits dans ces mémoires sont les dérivés quaternaires ou bétaines de pyridine et les sulfovétaines de pyridine. Des composés quaternaires appropriés qui peuvent être mis en oeuvre sont la propanesultone-quinaldine, la diméthylsulfate-quinaldine, l'allylbromure-quinaldine, l'allylbromure-pyridine, la propanesultone-isoquinaldine, la diméthylsulfate-isoquinaldine, l'allylbromure-isoquinaldine, etc.

D'autres agents de brillantage secondaires sont les produits de réaction d'un agent de brillantage du type polyamine d'un poids moléculaire d'environ 300 à 24.000 avec un agent d'alkylation du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.002.543. Des exemples d'agents d'alkylation sont le sulfate de diméthyle, l'acide chloroacétique, le bromure d'allyle, la propanesultone, le chlorure de benzyle et le bromure de propargyle. La polyamine servant d'agent de brillantage peut être sulfonée, par exemple, au moyen d'acide sulfamique, d'acide chlorosulfonique, etc. Le rapport de la polyamine à l'agent d'alkylation ou à l'agent de sulfonation peut être modifié, de sorte que chaque radical amino ne doit pas être aminé ou sulfoné, suivant le cas.

En plus de l'agent de brillantage primaire essentiel et des agents de brillantage secondaires éventuels et autres constituants du bain, un autre additif facultatif est un agent véhiculaire spécial du type décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.806.429. Ces additifs spéciaux facultatifs ne sont pas nécessaires pour atteindre le brillant et la haute uniformité exceptionnels conformes à l'invention, mais leur apport au bain est habituellement préféré pour former des dépôts de nickel-fer brillants sur toute la surface

891722

du substrat, même aux endroits exposés à de très faibles densités de courant. Ces additifs spéciaux sont des sulfures organiques normalement utilisés en quantités d'environ 0,5 à 40 mg par litre et répondant à la formule :



où R_1 représente un atome d'hydrogène ou un atome de carbone d'un radical organique, R_2 représente un atome d'azote ou un atome de carbone d'un radical organique et R_3 représente un atome de carbone d'un radical organique. R_1 , R_2 et R_3 peuvent être unis ensemble par un radical organique unique.

Normalement, les sulfures organiques solubles dans le bain peuvent être des 2-aminothiazoles et des thiourées. Le 2-aminothiazole et le 2-aminobenzothiazole peuvent être mis à réagir avec le bromoéthanesulfonate, la propanesultone, le chlorure de benzyle, le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle, le bromure de méthyle, le bromure de propargyle, le dibromure d'éthylène, le bromure d'allyle, le chloroacétate de méthyle ou le bromure de sulfophénoxyéthylène pour former des composés utiles. Des 2-aminothiazoles et 2-amino-benzothiazoles substitués, comme le 2-amino-5-chlorothiazole, le 2-amino-4-méthylthiazole, etc. conviennent. La thiourée peut être mise à réagir avec la propiolactone, la butyrolactone, l'acide chloroacétique, l'acide chloropropionique, la propane-sulfone, le sulfate de diméthyle, etc. De même, la phénylthiourée, la méthylthiourée, l'allylthiourée et d'autres thiourées substituées analogues peuvent être utilisées pour former des composés de réaction utiles.

Le bain contient en outre comme constituant essentiel des ions hydrogène établissant un pH d'environ 2,6 à 4,5 et de préférence d'environ 3,2 à 3,8. Les ions hydrogène peuvent avantageusement être introduits au moyen de l'un quelconque des

acides d'usage courant pour les bains de dépôt de nickel-fer parmi lesquels l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique sont préférés.

► Le bain peut contenir en outre comme constituant facultatif une quantité mesurée d'un saccharide réducteur. Les saccharides réducteurs ou mélanges de tels saccharides qui peuvent être utilisés avec satisfaction suivant l'invention peuvent être des monosaccharides ou disaccharides. Les monosaccharides sont définis comme étant des polyhydroxyaldehydes ou polyhydroxycétones comprenant au moins trois atomes de carbone à liaison aliphatique. Les monosaccharides les plus simples sont le glycéraldéhyde (généralement appelé aldose) et la dihydroxyacétone (généralement appelée cétose). D'autres monosaccharides utiles aux fins de l'invention sont notamment le dextrose, le sorbose, le fructose, le xylose, l'érythroose et l'arabinose. Les disaccharides sont des dérivés de type glucoside issus de monosaccharides, dans lesquels un sucre forme un glucoside avec un radical -OH d'un autre sucre. Des disaccharides utiles aux fins de l'invention sont notamment le lactose, le maltose et le turanose. D'autres disaccharides dont le second monosaccharide peut, au moins momentanément, comprendre un radical carbonyle libre, peuvent être utilisés aussi.

Le saccharide réducteur éventuel peut être utilisé en quantités d'environ 1 à 50 g par litre, les quantités d'environ 2 à 5 g par litre étant préférées. Le saccharide réducteur sert de réducteur modéré pour les ions ferriques en présence et confère, en outre, un brillant et une uniformité de caractère exceptionnel au dépôt électrolytique de nickel-fer conjointement avec les complexants de type tartrique et les agents de brillantage primaires et secondaires en exerçant un effet synergique qui n'a pas été complètement élucidé

jusqu'à présent.

Une stabilisation plus poussée des ions fer à l'état ferreux est obtenue par addition d'acide ascorbique et/ou d'acide isoascorbique, de même que de leurs sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci, comme leurs sels de métaux alcalins. Lorsque l'acide ascorbique et/ou isoascorbique constituent le seul agent solubilisant le fer, il peut être pris en quantités s'élevant jusqu'à environ 100 g par litre. De préférence, cet agent stabilisant est utilisé conjointement avec un autre agent solubilisant le fer tel que décrit ci-dessus en concentrations s'échelonnant d'environ 0,5 à 3 g par litre, les quantités d'environ 1 à 2 g par litre étant préférées.

L'utilisation du saccharide réducteur et/ou de l'agent stabilisant inhibe la formation d'ions ferriques dans le bain où ils résultent une oxydation des sels ferreux initialement mis en oeuvre pour la préparation du bain en sels ferriques pendant l'utilisation du bain. La vitesse de formation des ions ferriques est une fonction de la surface d'anode sur laquelle l'oxydation a lieu, oxydation à laquelle s'ajoute en particulier celle résultant de l'agitation pneumatique du bain. Il est habituellement préféré de maintenir la concentration en ions ferriques du bain au-dessous d'environ 40% de la concentration totale en fer.

Suivant le procédé de l'invention, les substrats devant prendre le dépôt électrolytique sont immersés dans le bain d'électrodéposition tandis qu'ils sont mis au potentiel de la cathode et sont alors traités sous une densité de courant moyenne d'environ 54 à 1.080 ampères par m^2 et de préférence d'environ 324 à 648 ampères par m^2 pendant des durées assurant l'épaisseur de dépôt désirée. Habituellement, l'épaisseur de dépôt à des fins décoratives s'échelonne

d'environ 2,54 à 50,8 µm, les épaisseurs d'environ 5,08 à 12,7 µm étant habituelles. Le bain est d'habitude maintenu à une température d'environ 40,6 à 82,2°C, les températures d'environ 54,4 à 60,0°C étant préférées. Les durées de dépôt d'environ 5 à 30 minutes donnent habituellement satisfaction compte tenu des valeurs spécifiques de la densité de courant et de l'épaisseur de dépôt qui est désirée. L'agitation du bain pendant l'électrodéposition n'est pas nécessaire, mais il est préférable de l'assurer à l'aide de système classiques, par exemple l'agitation mécanique, l'agitation pneumatique, etc.

Le bain et le procédé conformes à l'invention sont illustrés plus en détail par les exemples spécifiques non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1.-

On prépare un bain d'électrodéposition de nickel-fer de la composition suivante.

<u>Constituants</u>	<u>Concentration</u>
NiSO ₄ · 6H ₂ O	150 g/litre
NiCl ₂ · 6H ₂ O	75 g/litre
H ₃ BO ₃	50 g/litre
FeSO ₄ · 7H ₂ O	40 g/litre
Gluconate de sodium	20 g/litre
Agents de brillantage primaires	7 g/litre
Agent de brillantage secondaire	20 mg/litre

Le gluconate de sodium est l'agent solubilisant le fer. Les agents de brillantage primaires comprennent un mélange d'agents de brillantage véhiculaires sulfo-oxygénés, en l'occurrence 2,5 g par litre de saccharine et 4,5 g par litre d'allylsulfonate de sodium. L'agent de brillantage secondaire comprend de l'oxyde de propynoxyéthylène, produit de réaction de la polyéthylèneimine (poids moléculaire 1.200) avec l'acide sulfo-

891722

nique et le 2-aminothiazole. Le bain est ajusté à une température de 60,0°C et à un pH de 3,5. On revêt pendant 10 minutes sous 324 ampères par m² une tôle d'acier laminé propre pour obtenir un dépôt brillant, mais présentant une région sombre en creux et une moucheture blanche générale dans les régions à densité de courant intermédiaire. Les concentrations en les constituants du bain sont choisies intentionnellement pour qu'il se forme un dépôt non acceptable à teneur élevée en fer, à savoir à environ 42,5% de fer.

EXEMPLE 2.-

On ajoute un appoint au bain d'électrodepositioon de nickel-fer de l'exemple 1 pour obtenir un bain de la même composition qui contient de surcroît 5 mg par litre de propargylsulfonate. On traite une tôle d'acier laminé propre dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 pour obtenir un dépôt brillant dans toute son étendue, qui est excellent dans les régions en creux et dont les mouchetures blanches sont supprimés.

EXEMPLE 3.-

Un bain d'électrodepositioon de nickel-fer accuse à l'analyse, après environ 1 an de service industriel, la composition suivante.

<u>Constituants</u>	<u>Concentration</u>
Ni ⁺²	73,75 g/litre
NiSO ₄ .6H ₂ O	187,50 g/litre
NiCl ₂ .6H ₂ O	138,85 g/litre
H ₃ BO ₃	44,24 g/litre
Stabilisant*	17,40 g/litre
Fe ⁺²	2,67 g/litre
Fe ⁺³	1,61 g/litre
Agents de brillantage primaires	3,8%
Agent de brillantage secondaire	2,3%

881722

Constituants

pH

Concentration

3,1

* Calculé en acide tartrique et contenant 65% d'acide tartrique, 15% de lactose et 20% d'acide isoascorbique, sur base pondérale, au moment de l'addition initiale au bain.

On traite une tôle de laiton polie propre de 76 mm x 127 mm dans le bain d'électrodéposition ci-dessus dans une cellule normalisée de Hull sous 2 ampères pendant 10 minutes à 60,0°C. Le dépôt obtenu est brillant dans toute son étendue et exempt de nuage sur toute la tôle.

EXEMPLE 4.-

On élève jusqu'à 3,5 le pH d'un échantillon frais du bain d'électrodéposition de nickel-fer décrit dans l'exemple 3, on augmente sa teneur en fer jusqu'à 5 g par litre et on répète l'expérience sur la tôle dans la cellule de Hull. Le dépôt résultant est brillant dans la région à haute densité de courant, mais présente un nuage fumeux blanc dans les régions à densité de courant intermédiaire et un aspect foncé et gris moucheté dans les régions à basse densité de courant.

EXEMPLE 5.-

On élève à nouveau jusqu'à 3,5 le pH d'un échantillon frais du bain d'électrodéposition de nickel-fer de l'exemple 3, on augmente sa teneur en fer jusqu'à 5,0 g par litre et on ajoute 5 mg par litre de propargylsulfonate au bain. On répète les essais sur la tôle dans la cellule de Hull pour obtenir un dépôt qui est brillant dans toute son étendue et exempt de nuage sur toute la tôle.

EXEMPLE 6.-

On élève jusqu'à 3,8 le pH du bain décrit dans l'exemple 5, on rétablit les concentrations en agent de brillantage et en fer et on exécute les expériences sur la tôle dans la cellule de Hull. Le dépôt obtenu sous 2 ampères pendant

601722

10 minutes est semblable à celui décrit dans l'exemple 4, mais les régions nuageuses et la noirceur sont moins graves, spécialement dans les régions à densité de courant intermédiaire.

EXEMPLE 7.-

On ajoute un supplément de 5 mg par litre de propan-gylsulfonate au bain de nickel-fer décrit dans l'exemple 6, on rétablit les concentrations en agent de brillantage et en fer et on exécute les expériences sur la tôle dans la cellule de Hull comme décrit dans les exemples précédents. Le dépôt résultant est à présent brillant et exempt de nuage dans toute l'étendue de la tôle.

EXEMPLE 8.-

On introduit le bain d'électrodéposition de nickel-fer de type industriel décrit dans l'exemple 3 dans une cellule normalisée de Hull à agitation pneumatique. On élève le pH du bain jusqu'à 3,8 et on augmente la teneur totale en fer jusqu'à 5,0 g par litre. On traite une tôle dans la cellule sous 2 ampères pendant 10 minutes à 62,8°C. Le dépôt résultant est brillant dans les régions à haute densité de courant, mais très nuageux et grisâtre dans les régions à densité de courant intermédiaire et à basse densité de courant.

EXEMPLE 9.-

On ajoute 15 mg par litre de 1-butyne-3-sulfonate de sodium au bain de l'exemple 8, on rétablit les concentrations en agent de brillantage et en fer et on répète l'expérience sur la tôle dans la cellule de Hull. Les résultats révèlent une légère amélioration de la qualité du dépôt en raison d'une certaine réduction des nuages dans les régions à densité de courant intermédiaire.

EXEMPLE 10.-

On augmente la concentration en 1-butyne-3-sulfonate de sodium du bain de l'exemple 9 jusqu'à 60 mg par litre, on

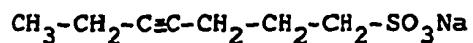
rétablit les concentrations en agent de brillantage et en fer et on exécute l'expérience sur la tôle dans la cellule de Hull. Le dépôt résultant est brillant et uniforme dans toute l'étendue de la tôle, avec seulement un très faible nuage au long du ménisque du dépôt formé.

EXEMPLE 11.-

On utilise à nouveau le bain d'électrodéposition industriel spécifiquement décrit dans les exemples 3 et 8 pour vérifier l'efficacité de l'acide 1-pentyne-5-sulfonique. La tôle initiale traitée sans additif a exactement le même aspect que dans l'exemple 8. On ajoute 50 mg par litre de 1-pentyne-5-sulfonate de sodium au bain, on rétablit les concentrations en agent de brillantage et en fer et on répète l'expérience sur la tôle dans la cellule de Hull. Le dépôt résultant est brillant et uniforme sur toute la tôle, de même qu'au ménisque.

EXEMPLE 12.-

On utilise à nouveau le bain d'électrodéposition industriel spécifiquement décrit dans les exemples 3 et 8 pour vérifier l'efficacité du 3-heptyne-7-sulfonate de sodium. Ce composé, de la formule suivante :



ne répond pas à la formule générale ci-dessus des composés utiles.

La première tôle, avant l'apport de l'additif, a exactement l'aspect décrit dans l'exemple 8. On ajoute 50 mg par litre de 3-heptyne-7-sulfonate de sodium au bain, on rétablit les concentrations en agent de brillantage et en fer et on répète l'expérience sur la tôle dans la cellule de Hull. Le dépôt ne présente aucune amélioration.

EXEMPLE 13.-

On augmente jusqu'à 100 mg par litre la concentration en 3-heptyne-7-sulfonate de sodium, on rétablit les concentra-

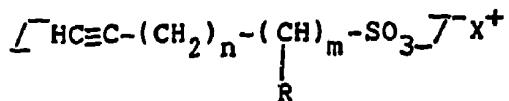
891720

tions en agent de brillantage et en fer et on répète l'expérience sur la tôle dans la cellule de Hull. Le dépôt ne présente aucune amélioration. En fait, l'aspect nuageux dans les régions à densité de courant intermédiaire s'accentue et les régions en creux apparaissent plus foncées.

Bien que divers modes et détails de réalisation aient été décrits pour illustrer l'invention, il va de soi que celle-ci est susceptible de nombreuses variantes et modifications sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS

1.- Bain aqueux se prêtant à l'électrodéposition d'alliages nickel-fer brillants et très uniformes, caractérisé en ce qu'il comprend des ions nickel, des ions fer, un agent solubilisant le fer présent en quantité propre à maintenir la concentration désirée en ions fer en solution, un agent tampon, un agent de brillantage primaire présent en quantité suffisante pour former un dépôt de nickel-fer brillant et des ions hydrogène établissant un pH d'environ 2,6 à 4,5, et contient un additif soluble dans le bain présent en quantité d'au moins environ 2 mg par litre et répondant à la formule :



où

R représente H ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

n représente 0, 1, 2, 2 ou 4,

m représente 0 ou 1, et

x représente H, NH_4 ou un métal compatible avec le bain, éventuellement sous forme de mélange.

2.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que X représente H, NH_4 ou un métal alcalin.

3.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif est présent en quantité d'environ 2 à 300 mg par litre.

4.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif est présent en quantité d'environ 5 à 80 mg par litre.

5.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les ions nickel sont présents en quantité d'au moins environ 10 g par litre, les ions fer sont présents en quantité d'au moins environ 0,2 g par litre et le rapport pondéral des ions nickel aux ions fer s'échelonne d'environ 5:1 à 50:1.

6.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les ions hydrogène établissent un pH d'environ 3,2 à 3,8.

7.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tampon est choisi parmi l'acide borique, l'acide acétique et leurs sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci, de même que leurs mélanges.

8.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent solubilisant le fer est présent en quantité d'environ 5 à 100 g par litre.

9.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent solubilisant le fer est présent en quantité d'environ 10 à 30 g par litre.

10.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, au moins un agent de brillantage secondaire présent en quantité d'environ 0,25 à 1.000 mg par litre.

11.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend, en outre, au moins un agent de brillantage secondaire présent en quantité d'environ 10 à 100 mg par litre.

12.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent solubilisant le fer comprend un acide carboxylique aliphatique inférieur hydroxylé comptant 2 à 11 atomes de carbone, 1 à 6 radicaux hydroxyle et 1 à 3 radicaux carbonyle et ses sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci, outre leurs mélanges.

13.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent solubilisant le fer comprend un acide choisi parmi l'acide ascorbique et l'acide isoascorbique et leurs sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci.

14.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent solubilisant le fer comprend un saccharide réducteur.

15.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent solubilisant le fer comprend au moins un acide choisi parmi l'acide tartrique, l'acide ascorbique, l'acide isoascorbique, l'acide gluconique, l'acide citrique, l'acide glucoheptonique, l'acide malique, l'acide glutarique, l'acide muconique, l'acide glycolique, de même que leurs sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci, outre leurs mélanges.

16.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif soluble dans le bain comprend de l'acide 1-butyne-3-sulfonique, de même que ses sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci.

17.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif soluble dans le bain comprend de l'acide 1-pentyne-5-sulfonique, de même que ses sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci.

18.- Bain suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif soluble dans le bain comprend de l'acide propargylsulfonique, de même que ses sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci.

19.- Bain suivant la revendication 18, caractérisé en ce que les sels compatibles de l'acide propargylsulfonique sont les sels de métaux alcalins et d'ammonium.

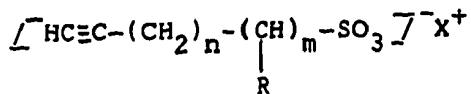
20.- Bain suivant la revendication 18, caractérisé en ce que l'additif est présent en quantité d'environ 2 à 200 mg par litre.

21.- Bain suivant la revendication 18, caractérisé en ce que l'additif est présent en quantité d'environ 5 à 40 mg par litre.

22.- Procédé pour électrodepositer un alliage nickel-fer brillant et très uniforme sur un substrat conducteur de l'électricité, caractérisé en ce qu'on immerge le substrat dans un bain aqueux suivant la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,

10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, on maintient le substrat au potentiel de la cathode pour l'électrodéposition progressive du nickel-fer sur le substrat, on maintient le bain à une température d'environ 40,6 à 82,2°C et on poursuit l'électrodéposition de l'alliage nickel-fer jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée.

23.- Bain aqueux amélioré se prêtant à l'électrodéposition d'un alliage nickel-fer brillant et très uniforme qui contient des ions nickel, des ions fer, un agent solubilisant le fer présent en quantité propre à maintenir la concentration désirée en ions fer en solution, un agent tampon, un agent de brillantage primaire présent en quantité suffisante pour former un dépôt brillant de nickel-fer et des ions hydrogène établissant un pH d'environ 2,6 à 4,5, caractérisé en ce qu'il comprend un agent de régénération ajouté au bain jusqu'à y atteindre une concentration d'au moins environ 2 mg par litre et comprenant un composé ou mélange de composés de formule :



où

R représente H ou un radical alkyle en C₁-C₄,

n représente 0, 1, 2, 3 ou 4,

m représente 0 ou 1, et

x représente H, NH₄ ou un métal compatible avec le bain.

24.- Bain suivant la revendication 23, caractérisé en ce que l'agent de régénération est présent en quantité d'environ 2 à 300 mg par litre.

25.- Bain suivant la revendication 23, caractérisé en ce que l'agent de régénération est présent en quantité d'environ 5 à 80 mg par litre.

26.- Bain suivant la revendication 23, caractérisé en ce que l'agent de régénération comprend de l'acide propargylsul-

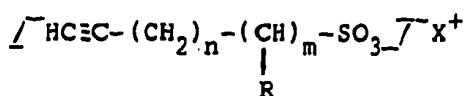
fonique, ses sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci et leurs mélanges.

27.- Bain suivant la revendication 26, caractérisé en ce que l'agent de régénération comprend les sels de métaux alcalins et d'ammonium de l'acide propargylsulfonique.

28.- Bain suivant la revendication 26, caractérisé en ce que l'agent de régénération est présent en quantité d'environ 2 à 200 mg par litre.

29.- Bain suivant la revendication 26, caractérisé en ce que l'agent de régénération est présent en quantité d'environ 5 à 40 mg par litre.

30.- Procédé de régénération d'un bain aqueux en vue de rétablir sa capacité d'électrodéposer un alliage nickel-fer brillant et très uniforme, ce bain contenant des ions nickel, des ions fer, un agent solubilisant le fer présent en quantité propre à maintenir la concentration désirée en ions fers en solution, un agent tampon, un agent de brillantage primaire et des ions hydrogène établissant un pH d'environ 2,6 à 4,5, caractérisé en ce qu'on ajoute au bain un agent de régénération en quantité suffisante pour rétablir la capacité du bain à électrodéposer un alliage nickel-fer brillant et très uniforme, lequel agent de régénération comprend un composé ou mélange de composés de formule :



où

R représente H ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$,

n représente 0, 1, 2, 3 ou 4,

m représente 0 ou 1, et

X représente H, NH_4 ou un métal compatible avec le bain.

31.- Procédé suivant la revendication 30, caractérisé en ce que l'agent de régénération est ajouté en quantité d'environ

891722

ron 2 à 300 mg par litre.

32.- Procédé suivant la revendication 30, caractérisé en ce que l'agent de régénération est ajouté en quantité d'environ 5 à 80 mg par litre.

33.- Procédé suivant la revendication 30, caractérisé en ce que l'agent de régénération comprend de l'acide propargylsulfonique, ses sels solubles dans le bain et compatibles avec celui-ci et leurs mélanges.

34.- Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que l'agent de régénération comprend les sels de métaux alcalins et d'ammonium de l'acide propargylsulfonique.

35.- Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que l'agent de régénération est ajouté en quantité maintenant une concentration d'environ 2 à 200 mg par litre.

36.- Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que l'agent de régénération est ajouté en une quantité maintenant une concentration d'environ 5 à 40 mg par litre.

Bruxelles, le 7 janvier 1982

P.Pon. de HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER

