



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 967**

51 Int. Cl.:

C25D 3/66 (2006.01)

C25D 3/02 (2006.01)

C25F 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786597 .8**

96 Fecha de presentación : **30.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2171131**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2010**

54

Título: **Método para electrodepositar metales usando líquidos iónicos en presencia de un aditivo.**

30

Prioridad: **02.08.2007 EP 07113717**
07.08.2007 US 954434 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2011

73

Titular/es: **AKZO NOBEL N.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72

Inventor/es: **Kuzmanovic, Boris;**
Nabuurs-Willems, Lamberdine, Johanna,
Willemina, M;
Van Strien, Cornelis, Johannes, Govardus;
Welter, Franz, Winfried y
Speelman, Johanna, Christina

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 967 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

La presente invención se refiere a un método para electrodepositar un metal sobre un sustrato usando un líquido iónico como electrolito en presencia de un aditivo, y al uso de dicho aditivo para aumentar el espesor de capa de la cala de metal depositado.

5 Un líquido iónico es una sal en la que los iones están débilmente coordinados, lo que hace que estos disolventes sean líquidos a temperaturas por debajo de 100°C. Muchos son líquidos incluso a temperatura ambiente. Al menos un ión en un líquido iónico tiene una carga deslocalizada y un componente es orgánico, lo que evita la formación de una celdilla cristalina estable. Los líquidos iónicos tienen generalmente una presión de vapor muy baja y por ello, en
10 en contraste con muchos disolventes convencionales, virtualmente no producen vapores peligrosos. Se sabe que, en general, los líquidos iónicos se pueden usar en muchas aplicaciones, por ejemplo como disolventes de reacción, disolventes de extracción, electrolitos en baterías y electrodeposición, catalizadores, fluidos de intercambio de calor, como aditivos en recubrimientos.

15 Los sistemas bien conocidos incluyen aquellos formados a partir de haluros de alquilpiridinio o haluros de dialquilimidazolío con un haluro de aluminio, y aquellos basados en cloruro de colina y una sal metálica (hidratada) tal como cloruro de cromo(III). Estos sistemas se han utilizado como electrolitos en revestimiento electrolítico, como se describe por ejemplo en las patentes EP 0 404 188 y EP 1 322 591.

20 Además, la solicitud de patente WO 2002/026381 describe líquidos iónicos (mezclas eutécticas) de cloruro de colina y una sal metálica (hidratada) tal como cloruro de cromo(III) y su uso en electrodeposición y pulido electrolítico. Las mezclas consisten en cloruro de colina y la sal metálica (hidratada) en una proporción de amonio a ión metálico de entre 1:1 y 1:2.5 y son mencionadas específicamente como adecuadas para depositar cromo, cobalto, zinc o plata sobre un sustrato metálico.

Además, el documento de patente PCT/EP/2007/051329 describe un método de revestimiento electrolítico o pulido electrolítico de un metal sobre un sustrato en el que se emplea como electrolito un líquido iónico seleccionado del grupo de

25 $N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$ o

$N^+R_5R_6R_7R_8 Y^-$,

30 y se emplea una sal añadida al líquido iónico como una fuente de metal o se usa un ánodo de metal como la fuente de metal, en donde uno cualquiera de R_1 a R_8 representa independientemente un grupo hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo que puede estar sustituido con un grupo seleccionado de OH, Cl, Br, F, I, fenilo, NH_2 , CN, NO_2 , $COOR_9$, CHO, COR_9 , o OR_9 , al menos uno de R_5 a R_8 es una cadena alquílica grasa y uno o más de R_5 a R_8 puede ser un grupo (poli)oxialquileno en donde el alquileo es un alquileo de C_1 a C_4 y el número total de unidades de oxialquileno puede ser de 1 a 50 unidades de oxialquileno, y al menos uno de R_1 a R_8 es una cadena alquílica de C_1 a C_4 , R_9 es un grupo alquilo o cicloalquilo, X^- es un anión que tiene una funcionalidad aniónica N-acil sulfonilimiduro ($-CO-N^+-SO_2^-$), Y^- es un anión compatible con el catión amonio $N^+R_5R_6R_7R_8$, tal como un anión halogenuro, un anión carboxilato, un sulfato (un sulfato tanto orgánico como inorgánico), sulfonato, carbonato, nitrato, nitrito, tiocianato, hidróxido o sulfonilamiduro.

40 El uso de líquidos iónicos como electrolitos en procedimientos de electrodeposición tiene varias ventajas. Los procedimientos convencionales de revestimiento electrolítico con ácido crómico, por ejemplo, son extremadamente peligrosos porque se basan principalmente en cromo hexavalente, que es altamente tóxico y carcinogénico. Los líquidos iónicos, por otro lado, pueden eliminar la necesidad de usar cromo hexavalente y permiten en uso de cromo trivalente, que se considera mucho menos peligroso. También, los baños de electrodeposición de cromo convencionales requieren el uso de ácidos fuertes, que plantean problemas significativos de eliminación, mientras que el uso de líquidos iónicos permite generalmente minimizar o incluso suprimir tales dificultades de eliminación.
45 Además, los líquidos iónicos son no volátiles, de manera que no causan contaminación atmosférica. Sin embargo, una desventaja de los procedimientos de electrodeposición de la técnica anterior en los que se usa un líquido iónico como electrolito, es que es difícil o incluso imposible la deposición de capas metálicas con espesores mayores que 150-200 nm de algunos metales.

50 Para algunas aplicaciones, tales como revestimiento electrolítico decorativo, tener capas metálicas delgadas es aceptable. Sin embargo, para aplicaciones en las que la capa metálica debe proporcionar protección frente al desgaste o la abrasión, o mejorar la dureza (revestimiento electrolítico funcional), se requieren capas metálicas con espesores mucho mayores que 200 nm. Más particularmente, son deseables capas de varios micrómetros o incluso varias decenas de micrómetros.

Por ello, se necesitan sistemas de electrodeposición basados en líquido iónico mejorados, en los que se depositen capas metálicas de espesor aumentado.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que añadiendo un aditivo particular a los baños de revestimiento electrolítico basados en líquido iónico, se depositan capas metálicas de mayor espesor. En más detalle, la presente invención se refiere al uso de sílice amorfa, polvo de grafito o una mezcla de los mismos en un procedimiento de revestimiento electrolítico o pulido electrolítico sobre un sustrato en el que se emplea un líquido iónico como el electrolito para aumentar el espesor de la capa metálica. Adicionalmente, la invención se refiere a un método según la reivindicación 7.

10 Se han añadido aditivos al líquido iónico que comprenden electrolito por varias razones. La patente US 7,196,221, por ejemplo, describe el uso de agentes de abrillantamiento para mejorar la apariencia de los revestimientos obtenidos en disolventes líquidos iónicos/- electrolitos durante los procedimientos de revestimiento electrolítico de metales y de pulido electrolítico, y en particular en procedimientos de revestimiento electrolítico de cromo. Los agentes de abrillantamiento incluyen tiourea, sacarina, vanillina, alil urea, ácido nicotínico, ácido cítrico, gelatina, 2-mercaptobenzotiazol, fluoruro de tetraetilamonio dihidratado o hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado. Sin embargo, estos aditivos tienen un efecto adverso en la homogeneidad de la capa depositada o no tienen ningún efecto.

15 La solicitud de patente WO 2006/074523 se refiere a un procedimiento para la recuperación de metales del grupo del platino que comprende la electrodeposición del metal del grupo del platino a partir de un líquido iónico en donde pueden estar presentes reactivos redox, agentes complejantes y potenciadores de la conductividad.

20 La patente US 6,552,843, que se refiere a dispositivos tales como espejos ajustables, ventanas inteligentes, atenuadores ópticos y pantallas, para controlar la reflectancia y/o transmisión de radiación electromagnética, describe un dispositivo de modulación óptica de electrodeposición reversible que emplea un electrolito de líquido iónico. El electrolito de líquido iónico esta comprendido de una mezcla de un compuesto orgánico iónico y la sal de un metal electrodeponible. El compuesto orgánico iónico comprende un catión heterocíclico tal como un N-alquilpirrolidinio, pirrolidinio, 1-alquil-3-metilimidazolio, N-alquilpiridinio, 2-alquil-1-pirrolinio, 1-alquilimidazolio. El metal electrodeponible es plata, cobre, estaño, zinc, paladio, bismuto, cadmio, mercurio, indio, plomo, antimonio, talio y sus aleaciones. Se menciona que dicho electrolito de líquido iónico puede hacerse más viscoso, semi-sólido o sólido mediante adición de agentes gelificantes orgánicos o inorgánicos. Se pueden añadir al electrolito materiales inorgánicos u orgánicos, que incluyen carbón en suspensión y tintes disueltos, para impartir un color deseado o para reducir el reflejo de fondo.

30 Ninguno de estos documentos enseña como obtener capas metálicas de mayor espesor en procedimientos de electrodeposición con electrolitos que comprende líquido iónico.

35 El término electrodeposición en esta solicitud debería entenderse que incluye tanto el revestimiento electrolítico como el pulido electrolítico. Por revestimiento electrolítico se quiere dar a entender el procedimiento de uso de corriente eléctrica para revestir un objeto eléctricamente conductor con una capa de metal. El resultado preferido es una capa delgada, incluso lisa de revestimiento de metal sobre el objeto. La aplicación primaria del revestimiento electrolítico es depositar una capa de metal que tiene la propiedad deseada (por ejemplo, resistencia a la abrasión y al desgaste, protección frente a la corrosión, lubricación, mejora de las cualidades estéticas, etc.) sobre una superficie que carece de esa propiedad. Otra aplicación usa el revestimiento electrolítico para aumentar el espesor de piezas que no alcanzan valores mínimos. Por pulido electrolítico se da a entender el alisado y mejora de la apariencia de una superficie metálica originalmente rugosa o irregular mediante su revestimiento con una capa metálica relativamente delgada.

40 El aditivo usado según la presente invención para aumentar el espesor de la capa metálica depositada es sílice amorfa, polvo de grafito o una mezcla de los mismos.

45 El término sílice amorfa significa que incluye partículas de sílice coloidal de cualquier forma, en donde las partículas de sílice coloidal, que también se denominan soles de sílice, pueden derivarse de, por ejemplo, sílice precipitada, geles de sílice, sílice pirógena (en inglés fumed sílice), microsíllice (humo de sílice) o sus mezclas. Las partículas de sílice coloidal según la presente invención pueden estar modificadas y pueden contener otros elementos tales como aminas, aluminio y/o boro, que pueden estar presentes en las partículas y/o en la fase continua.

50 Las partículas de sílice coloidal pueden estar dispersadas en un disolvente sustancialmente acuoso, adecuadamente en presencia de cationes estabilizantes tales como K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , cationes orgánicos, aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias, y mezclas de los mismos, para formar un sol de sílice acuoso. Sin embargo, también se pueden usar las dispersiones que comprenden disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes inferiores, acetona o sus mezclas, también denominados soles de organo-sílice. Preferiblemente, el contenido de sílice en el sol es de aproximadamente 5 a aproximadamente 80% en peso.

Los soles de sílice acuosos adecuados para uso según la presente invención están disponibles, por ejemplo, en Akzo Nobel. Los soles de organo-sílice adecuados están disponibles, por ejemplos en Nissan Chemical Industries.

Por polvo de grafito se quiere dar a entender polvo de carbono finamente dividido o negro de carbono, por ejemplo comercialmente disponible en Degussa.

5 El aditivo se usa preferiblemente en una cantidad de al menos 0,01 % en peso, más preferiblemente de al menos 0,05 % en peso, y lo más preferiblemente de al menos 0,1 % en peso, basado en el peso total del electrolito. Preferiblemente, no se usa más de 5 % en peso, más preferiblemente no más de 3 % en peso, y lo más preferiblemente no más de 1 % en peso de aditivo, basado en el peso total del electrolito. Se señala que el término electrolito se refiere a la mezcla electrolítica total, es decir, que incluye los aditivos y las sales metálicas disueltas.

10 Con la presente invención, es decir, con la adición del (de los) aditivo(s) descritos(s), el espesor de la capa se puede aumentar al menos 10 veces, más preferiblemente al menos 20 veces, y lo más preferiblemente al menos 40 veces, cuando se compara con la electrodeposición sin dicho(s) aditivo(s).

15 El líquido iónico empleado como electrolito se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en $N^+R_1R_2R_3R_4X^-$, $N^+R_5R_6R_7R_8Y^-$, y sus mezclas, en donde uno cualquiera de R_1 a R_8 representa independientemente un grupo hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo que puede estar sustituido con un grupo seleccionado de OH, Cl, Br, F, I, fenilo, NH_2 , CN, NO_2 , $COOR_9$, CHO, COR_9 , o OR_9 , en donde al menos uno de R_1 a R_4 es una cadena alquílica grasa opcionalmente ramificada, en donde R_2 puede ser un grupo (alquilo C_2-C_6)- $N^+R_{16}R_{17}R_{18}$ con R_{16} , R_{17} , R_{18} similares a R_1 , R_3 , R_4 , respectivamente, o una cadena alquílica de C_1 a C_4 , y en donde uno o más de R_1 a R_8 puede ser un grupo (poli)oxialquilenilo en donde el alquilenilo es un alquilenilo de C_1 a C_4 y el número total de unidades de oxialquilenilo puede ser de 1 a 50 unidades de oxialquilenilo, y en donde al menos uno de R_1 a R_8 es una cadena alquílica de C_1 a C_4 , en donde R_9 es un grupo alquilo o cicloalquilo, en donde X^- es un anión compatible con el catión amonio $N^+R_1R_2R_3R_4$, tal como un anión halogenuro, un anión carboxilato, un sulfato (sulfato tanto orgánico como inorgánico), sulfonato, carbonato, nitrato, nitrito, tiocianato, hidróxido, anión sacarinato o anión sulfonilimiduro y donde Y^- es un anión que tiene un anión sulfonilimiduro o una funcionalidad aniónica N-acil sulfonilimiduro ($-CO-N^+-SO_2^-$).

25 En una realización, X^- se selecciona del grupo de F^- , Cl^- , Br^- , I^- ; el grupo de aniones $R_{10}COO^-$ en donde R_{10} puede ser hidrógeno, un alquilo C_1-C_{22} , alquilenilo o grupo aromático; el grupo de aniones $R_{11}SO_4^-$ en donde R_{11} puede estar ausente, en cuyo caso el catión es divalente, hidrógeno, un alquilo C_1-C_{22} , alquilenilo o grupo aromático; el grupo de aniones $R_{12}SO_3^-$ en donde R_{12} puede estar ausente, en cuyo caso el catión es divalente, hidrógeno, un alquilo C_1-C_{22} , alquilenilo o grupo aromático; el grupo de aniones $R_{13}CO_3^-$ en donde R_{13} puede estar ausente, en cuyo caso el catión es divalente, hidrógeno, un alquilo C_1-C_{22} , alquilenilo o grupo aromático; y el grupo de aniones $R_{14}-N^+-SO_2-R_{15}$ en donde R_{14} y/o R_{15} puede ser independientemente hidrógeno, un alquilo C_1-C_{22} , alquilenilo o grupo aromático, y R_{14} puede estar unido al átomo de nitrógeno con un grupo carbonilo.

30 Una cadena alquílica grasa quiere decir que incluye cadenas saturadas y/o insaturadas y contiene de 8 a 22 átomos de carbono; Preferiblemente, contiene de 10 a 22 átomos e carbono, lo más preferiblemente de 12 a 20 átomos de carbono.

35 En otra realización, un líquido iónico de la fórmula $N^+R_1R_2R_3R_4X^-$ se usa con R_1 , R_3 , y R_4 siendo como se menciona anteriormente y con R_2 siendo un grupo (alquilo C_2-C_6)- $N^+R_{16}R_{17}R_{18}$. Preferiblemente, R_{16} , R_{17} , y R_{18} con idénticos a R_1 , R_2 y R_4 , respectivamente, con al menos uno de ellos siendo una cadena alquílica grasa opcionalmente ramificada, dando como resultado una estructura de tipo gemini (es decir, un compuesto de amonio dicuaternario simétrico).

40 En otra realización, Y^- está basado en un compuesto conocido como un edulcorante. En otra realización, $N^+R_5R_6R_7R_8$ es una amina en la que los grupos R_5 a R_8 son un hidrógeno o un alquilo o cicloalquilo, opcionalmente sustituido con OH o Cl; más preferiblemente, al menos tres de los mismos son un alquilo, más preferiblemente un alquilo de C_1 a C_4 .

45 En una realización preferida, el líquido iónico se selecciona de uno cualquiera de sacarinato de colina, acesulfamato de colina, cloruro de hexadeciltrimetil amonio, cloruro de octadeciltrimetil amonio, cloruro de trimetilcoco amonio, cloruro de trimetilsebo amonio, cloruro de trimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de trimetilpalma amonio hidrogenado, cloruro de oleiltrimetil amonio, cloruro de trimetilsoja amonio, cloruro de bencildimetilcoco amonio, cloruro de alquil(C_{12-16})-bencildimetil amonio, cloruro de bencildimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de dioctildimetil amonio, cloruro de didecildimetil amonio, nitrito de dimetildicoco amonio, cloruro de dimetildicoco amonio, cloruro de dimetil di(sebo hidrogenado) amonio, cloruro de bencilmetilidi(sebo hidrogenado) amonio, cloruro de dimetildisebo amonio, cloruro de dioctadeciltrimetil amonio, cloruro de (2-etilhexil)dimetilsebo amonio hidrogenado, metilsulfato de (2-etilhexil)dimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de trihexadecilmetil amonio, cloruro de octadecilmetilbis(2-hidroxietyl) amonio, nitrato de bis(2-hidroxietyl)metilcoco amonio, cloruro de bis(2-

5 hidroxietil)metilcoco amonio, cloruro de bis(2-hidroxietil)bencilcoco amonio, cloruro de bis(2-hidroxietil)metiloleil amonio, cloruro de [polioxietilen(15)]metilcoco amonio, metilsulfato de [polioxietilen(15)]metilcoco amonio, cloruro de [polioxietilen(17)]metilcoco amonio, cloruro de octadecil-[polioxietilen(15)]metil amonio, cloruro de [polioxietilen(15)]metilsebo amonio hidrogenado, acetato de tris(2-hidroxietil)sebo amonio, dicloruro de sebo-1,3-propano pentametil diamonio.

Mucos de los líquidos iónicos anteriormente mencionados adecuados para uso según la presente invención se pueden preparar mediante una reacción sencilla de sales, por ejemplo mediante una reacción de metátesis de cloruro de colina y sacarinato de sodio (acesulfamato) para formar un líquido iónico de sacarinato de colina (acesulfamato), o mediante cuaternización de las aminas correspondientes.

10 La relación molar de catión amonio del líquido iónico al catión metálico de la sal metálica, que viene de la sal disuelta o del ánodo metálico está preferiblemente entre 1.000:1 y 3:1. Más preferida es una relación molar de catión amonio del líquido iónico al catión metálico de la sal metálica de entre 500:1 y 5:1, lo más preferido es una relación molar entre 100:1 y 7:1, esto proporcionando una capa metálica de buena calidad, excelente disolución del metal en el líquido iónico, y un buen equilibrio entre el coste del procedimiento y la apariencia del producto sustrato con revestimiento electrolítico.

15 Preferiblemente, se deposita uno de los metales cromo, aluminio, titanio, zinc o cobre o una de sus aleaciones. Más preferiblemente, se deposita cromo o aluminio, los más preferiblemente cromo. Esta deposición metálica se puede realizar a partir de una sal metálica disuelta en el electrolito, por ejemplo un haluro metálico, preferiblemente, pero no limitado a, un cloruro metálico. También se puede realizar usando un metal puro que se aplica como ánodo (es decir, un ánodo de cromo, aluminio, titanio, zinc, o cobre). En la realización en la que se usa un ánodo metálico, el ánodo puede estar en forma de piezas metálicas, trozos o rodajas o cualquier otra forma adecuada conocida por el experto en la materia.

20 El sustrato que se puede electrodepositar o pulir electrolíticamente según la presente invención puede ser cualquier objeto conductor. Preferiblemente, es un objeto que es metal macizo, tal como un objeto de acero al carbono, o comprende elementos conductores tales como un objeto de material compuesto.

25 La presente invención además se refiere a un método para electrodepositar o pulir electrolíticamente un metal sobre un sustrato metálico en el que se usa un líquido iónico que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en $N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$, $N^+R_5R_6R_7R_8 Y^-$, y sus mezclas, en donde uno cualquiera de R_1 a R_8 representa independientemente un grupo hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo que puede estar sustituido con un grupo seleccionado de OH, Cl, Br, F, I, fenilo, NH_2 , CN, NO_2 , $COOR_9$, CHO, COR_9 , o OR_9 , en donde al menos uno de R_1 a R_4 es una cadena alquímica grasa opcionalmente ramificada, en donde R_2 puede ser un grupo (alquilo C_2-C_6)- $N^+R_{16}R_{17}R_{18}$ con R_{16} , R_{17} , R_{18} similares a R_1 , R_3 , R_4 , respectivamente, o una cadena alquímica de C_1 a C_4 , y en donde uno o más de R_1 a R_8 puede ser un grupo (poli)oxialquileno en donde el alquileno es un alquileno de C_1 a C_4 y el número total de unidades de oxialquileno puede ser de 1 a 50 unidades de oxialquileno, y en donde al menos uno de R_1 a R_8 es una cadena alquímica de C_1 a C_4 , en donde R_9 es un grupo alquilo o cicloalquilo, en donde X^- es un anión compatible con el catión amonio $N^+R_1R_2R_3R_4$, tal como un anión halogenuro, un anión carboxilato, un sulfato (sulfato tanto orgánico como inorgánico), sulfonato, carbonato, nitrato, nitrito, tiocianato, hidróxido, anión sacarinato o anión sulfonilimiduro y donde Y^- es un anión que tiene un anión sulfonilimiduro o una funcionalidad aniónica N-acil sulfonilimiduro ($-CO-N^-SO_2^-$).

30 en donde se emplea una sal metálica añadida a dicho líquido iónico o un ánodo metálico como fuente de metal, y

en donde dicho líquido iónico comprende al menos 0,01 % en peso, basado en el peso total del electrolito, de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en sílice amorfa, polvo de grafito y una mezcla de los mismos.

El aditivo se usa preferiblemente en las cantidades como se describen anteriormente.

35 La electrodeposición se realiza preferiblemente a temperaturas por debajo de 90°C y más preferiblemente a temperatura ambiente, en vasijas abiertas de electrodeposición, pero la electrodeposición no se limita a estas condiciones.

El procedimiento según la invención además está ilustrado por los ejemplos siguientes.

EJEMPLOS

50 **Ejemplo Comparativo 1 - Revestimiento electrolítico de cromo a partir de la sal $CrCl_3$ hexahidratada sobre acero al carbono en cloruro de alquilmetilcoco [polioxietileno(15)] amonio sin aditivos**

Se añadió la sal cloruro de cromo (III) hexahidratada al líquido iónico cloruro de alquilmethylcoco [polioxietileno(15)] amonio que contiene 0,2 % en peso de agua y la mezcla se agitó a una temperatura de aproximadamente 50°C hasta que la sal sólida se disolvió. En la disolución preparar la concentración de cloruro de cromo (III) hexahidratado era de 75 g/kg.

- 5 Aproximadamente 250 ml de esa disolución se vertieron en la celda Hull equipada con un elemento eléctrico de calentamiento que tenía una longitud de 65 mm en el lado del ánodo y 102 mm en el lado del cátodo, una distancia más corta ánodo-cátodo de 48 mm, una distancia más larga ánodo-cátodo de 127 mm y una profundidad de 65 mm. La celda se calentó y se mantuvo la temperatura a aproximadamente 80°C. El líquido se agitó usando un impulsor que se introduce por la parte superior posicionado en el centro.
- 10 Se aplica como ánodo una placa de titanio platinizado y se conecta al terminal positivo de una fuente de energía DC, mientras que la placa de acero al carbono se usa como cátodo (sustrato) y se conecta al terminal negativo. Antes de introducirlo en el baño, la placa sustrato se limpia con un polvo decapante comercial, se lava con agua desmineralizada, en acetona y después en etanol y finalmente en una disolución acuosa de HCl 4M. Cuando ambas placas se conectan y se introducen en la celda, la diferencia de potencial se establece a 30 V. La intensidad de corriente se monitoriza en un medidor conectado en serie.
- 15 Después de varias horas de revestimiento electrolítico, el cátodo se desconecta de la fuente de energía y se saca de la celda. La placa se lava con agua y acetona y después se seca. Se realiza el análisis químico por microscopía electrónica de barrido combinada con dispersión de rayos X (SEM/EDX) del sustrato. Ésta confirmó la deposición de cromo sobre el acero al carbono. Se midió el espesor de la capa depositada usando un dispositivo de medida de espesor obtenido de Fischer, Alemania. Se encontró que el espesor era menor que 0,5 µm.

20 **Ejemplo 2 - Revestimiento electrolítico de cromo a partir de sal de CrCl₃ hexahidratada sobre acero al carbono en cloruro de alquilmethylcoco [polioxietileno(15)] amonio con adición de 0,2 % en peso de sílice amorfa.**

25 A la disolución preparada de sal de cloruro de cromo (III) hexahidratada en el líquido iónico cloruro de alquilmethylcoco [polioxietileno(15)] amonio como se describe en el Ejemplo 1 se añade una disolución coloidal de sílice amorfa que contiene 8 % en peso de compuesto activo. La concentración de la sílice amorfa en la disolución preparada, expresada como la cantidad del compuesto activo, era 1,6 g/kg.

Se vertieron aproximadamente 250 ml de esa disolución en la celda Hull descrita en el Ejemplo 1. La celda se calentó a una temperatura de aproximadamente 80°C.

30 Se realizó el mismo tratamiento previo del sustrato de acero al carbono (cátodo) del ejemplo 1, y de nuevo se aplicó como ánodo la placa de titanio platinizado. La diferencia de potencial se fijó en 30 V. El líquido se agitó usando un impulsor que se introduce por la parte superior posicionado en el centro. La intensidad de corriente entre los electrodos se monitorizó en un medidor conectado en serie.

35 Después de varias horas de sometimiento a la corriente, el cátodo se desconecta de la fuente de energía y se saca de la celda. La placa se lava con agua y acetona y después se seca. El análisis químico por microscopía electrónica de barrido combinada con dispersión de rayos X (SEM/EDX) del sustrato confirmó la deposición de cromo sobre la placa de acero al carbono. El espesor de la capa depositada, medido usando un dispositivo de medida de espesor (Fischer, Alemania), se encontró que era tal elevado como 8 µm en algunas regiones del sustrato, que era significativamente mayor que cuando no se usa aditivo. Como es habitual en los experimentos con celda de Hull, el espesor de la capa variaba con la posición en el sustrato - en este caso de 1 µm a 8 µm. Para confirmar estas medidas también se realizó un análisis metalográfico sobre un corte transversal. La muestra del sustrato se embebió en una resina epoxi y se evaluó el depósito bajo el microscopio. El espesor de la capa determinado de esta forma era conforme con los resultados del dispositivo de medida de espesor.

40

45 **Ejemplo 3 - Revestimiento electrolítico de cromo a partir de sal de CrCl₃ hexahidratada sobre acero al carbono en cloruro de alquilmethylcoco [polioxietileno(15)] amonio con adición de 0,4 % en peso de sílice amorfa.**

50 A la disolución preparada de sal de cloruro de cromo (III) hexahidratada en el líquido iónico cloruro de alquilmethylcoco [polioxietileno(15)] amonio como se describe en el Ejemplo 1 se añade una disolución coloidal de sílice amorfa que contiene 8 % en peso de compuesto activo. La concentración de la sílice amorfa en la disolución preparada, expresada como la cantidad del compuesto activo, era 4 g/kg.

Se vertieron aproximadamente 250 ml de esa disolución en la celda Hull descrita en el Ejemplo 1. La celda se calentó a una temperatura de aproximadamente 80°C.

55 Se realizó el mismo tratamiento previo del sustrato de acero al carbono (cátodo) del ejemplo 1, y de nuevo se aplicó como ánodo la placa de titanio platinizado. La diferencia de potencial se fijó en 30 V. El líquido se agitó usando un impulsor que se introduce por la parte superior posicionado en el centro. La intensidad de corriente entre los electrodos se monitorizó en un medidor conectado en serie.

5 Después de varias horas de sometimiento a la corriente, el cátodo se desconecta de la fuente de energía y se saca de la celda. La placa se lava con agua y acetona y después se seca. El análisis químico por microscopía electrónica de barrido combinada con dispersión de rayos X (SEM/EDX) del sustrato confirmó la deposición de cromo sobre la placa de acero al carbono. El espesor de la capa depositada, medido usando un dispositivo de medida de espesor (Fischer, Alemania) mediante análisis metalográfico de una sección de corte se encontró que estaba en el intervalo de 1 a 9 μm .

Ejemplo 4 - Revestimiento electrolítico de cromo a partir de sal de CrCl_3 hexahidratada sobre acero al carbono en cloruro de alquilmetilcoco [polioxietileno(15)] amonio con adición de 1 % en peso de negro de carbono.

10 A la disolución preparada de sal de cloruro de cromo (III) hexahidratada en el líquido iónico de cloruro de alquilmetilcoco [polioxietileno(15)] amonio como se describe en el Ejemplo 1 se añadió negro de carbono. La concentración del negro de carbono en la mezcla preparada era de 10 g/kg.

Se vertieron aproximadamente 250 ml de esa mezcla en la celda Hull descrita en el Ejemplo 1. La celda se calentó a una temperatura de aproximadamente 70°C.

15 Se realizó el mismo tratamiento previo del sustrato de acero al carbono (cátodo) del ejemplo 1, y de nuevo se aplicó como ánodo la placa de titanio platinizado. La diferencia de potencial se fijó en 30 V. El líquido se agitó usando un impulsor que se introduce por la parte superior posicionado en el centro. La intensidad de corriente entre los electrodos se monitorizó en un medidor conectado en serie.

20 Después de varias horas de sometimiento a la corriente, el cátodo se desconecta de la fuente de energía y se saca de la celda. La placa se lava con agua y acetona y después se seca. El análisis químico por microscopía electrónica de barrido combinada con dispersión de rayos X (SEM/EDX) del sustrato confirmó la deposición de cromo sobre la placa de acero al carbono. El espesor de la capa depositada, medido usando un dispositivo de medida de espesor (Fischer, Alemania), se encontró que estaba en el intervalo de 1 a 7 μm . Se encontraron los mismos valores de espesores en el análisis metalográfico de secciones de corte de las muestras de sustrato.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en sílice amorfa, polvo de grafito y una mezcla de los mismos en un procedimiento para revestir electrolíticamente o pulir electrolíticamente un metal sobre un sustrato usando un líquido iónico como electrolito para aumentar el espesor de la capa metálica.
- 5 2. Uso del aditivo según la reivindicación 1 en donde el líquido iónico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en $N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$, $N^+R_5R_6R_7R_8 Y^-$, y sus mezclas, en donde uno cualquiera de R_1 a R_8 representa independientemente un grupo hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo que puede estar sustituido con un grupo seleccionado de OH, Cl, Br, F, I, fenilo, NH_2 , CN, NO_2 , $COOR_9$, CHO, COR_9 , o OR_9 , en donde al menos uno de R_1 a R_4 es una cadena alquílica grasa opcionalmente ramificada, en donde R_2 puede ser un grupo (alquilo C_2-C_6)- $N^+R_{16}R_{17}R_{18}$ con R_{16} , R_{17} , R_{18} similares a R_1 , R_3 , R_4 , respectivamente, o una cadena alquílica de C_1 a C_4 , y en donde uno o más de R_1 a R_8 puede ser un grupo (poli)oxialquileno en donde el alquileno es un alquileno de C_1 a C_4 y el número total de unidades de oxialquileno puede ser de 1 a 50 unidades de oxialquileno, y en donde al menos uno de R_1 a R_8 es una cadena alquílica de C_1 a C_4 , en donde R_9 es un grupo alquilo o cicloalquilo, en donde X^- es un anión compatible con el catión amonio $N^+R_1R_2R_3R_4$, tal como un anión halogenuro, un anión carboxilato, un sulfato (sulfato tanto orgánico como inorgánico), sulfonato, carbonato, nitrato, nitrito, tiocianato, hidróxido, anión sacarinato o anión sulfonilimiduro y donde Y^- es un anión que tiene un anión sulfonilimiduro o una funcionalidad aniónica N-acil sulfonilimiduro ($-CO-N^--SO_2^-$).
- 10 3. Uso del aditivo según la reivindicación 1 ó 2 en donde el metal que se deposita electrolíticamente o se pule electrolíticamente sobre el sustrato se origina de una fuente de metal que es o bien una sal metálica seleccionada del grupo que consiste en sales de cromo, aluminio, titanio, zinc y cobre o bien un ánodo seleccionado del grupo que consiste en ánodos de cromo, aluminio, titanio, zinc y cobre.
- 15 4. Uso del aditivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la relación molar del catión del líquido iónico al catión metálico de la sal metálica o derivado del ánodo metálico está entre 1.000 : 1 y 3 :1, preferiblemente entre 100:1 y 7:1.
- 20 5. Uso del aditivo según la reivindicación 4 en una cantidad de entre 0,1 % en peso y 5 % en peso, basado en el peso total del electrolito.
- 25 6. Uso del aditivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el líquido iónico se selecciona del grupo que consiste en sacarinato de colina, acesulfamato de colina, cloruro de hexadeciltrimetil amonio, cloruro de octadeciltrimetil amonio, cloruro de trimetilcoco amonio, cloruro de trimetilsebo amonio, cloruro de trimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de trimetilpalma amonio hidrogenado, cloruro de oleiltrimetil amonio, cloruro de trimetilsoja amonio, cloruro de bencildimetilcoco amonio, cloruro de alquil(C_{12-16})-bencildimetil amonio, cloruro de bencildimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de dioctildimetil amonio, cloruro de didecildimetil amonio, nitrito de dimetildicoco amonio, cloruro de dimetildicoco amonio, cloruro de dimetil di(sebo hidrogenado) amonio, cloruro de bencilmetil di(sebo hidrogenado) amonio, cloruro de dimetildisebo amonio, cloruro de dioctadecildimetil amonio, cloruro de (2-etilhexil)dimetilsebo amonio hidrogenado, metilsulfato de (2-etilhexil)dimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de trihexadecilmetil amonio, cloruro de octadecilmetilbis(2-hidroxietil) amonio, nitrato de bis(2-hidroxietil)metilcoco amonio, cloruro de bis(2-hidroxietil)metilcoco amonio, cloruro de bis(2-hidroxietil)bencilcoco amonio, cloruro de bis(2-hidroxietil)metiloleil amonio, cloruro de [polioxietilen(15)]metilcoco amonio, metilsulfato de [polioxietilen(15)]metilcoco amonio, cloruro de [polioxietilen(17)]metilcoco amonio, cloruro de octadecil[polioxietilen(15)]metil amonio, cloruro de [polioxietilen(15)]metilsebo amonio hidrogenado, acetato de tris(2-hidroxietil)sebo amonio, dicloruro de sebo-1,3-propano pentametil diamonio.
- 30 7. Un método para revestir electrolíticamente o pulir electrolíticamente un metal sobre un sustrato metálico en el que un líquido iónico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en $N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$, $N^+R_5R_6R_7R_8 Y^-$, y sus mezclas, en donde uno cualquiera de R_1 a R_8 representa independientemente un grupo hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo que puede estar sustituido con un grupo seleccionado de OH, Cl, Br, F, I, fenilo, NH_2 , CN, NO_2 , $COOR_9$, CHO, COR_9 , o OR_9 , en donde al menos uno de R_1 a R_4 es una cadena alquílica grasa opcionalmente ramificada, en donde R_2 puede ser un grupo (alquilo C_2-C_6)- $N^+R_{16}R_{17}R_{18}$ con R_{16} , R_{17} , R_{18} similares a R_1 , R_3 , R_4 , respectivamente, o una cadena alquílica de C_1 a C_4 , y en donde uno o más de R_1 a R_8 puede ser un grupo (poli)oxialquileno en donde el alquileno es un alquileno de C_1 a C_4 y el número total de unidades de oxialquileno puede ser de 1 a 50 unidades de oxialquileno, y en donde al menos uno de R_1 a R_8 es una cadena alquílica de C_1 a C_4 , en donde R_9 es un grupo alquilo o cicloalquilo, en donde X^- es un anión compatible con el catión amonio $N^+R_1R_2R_3R_4$, tal como un anión halogenuro, un anión carboxilato, un sulfato (sulfato tanto orgánico como inorgánico), sulfonato, carbonato, nitrato, nitrito, tiocianato, hidróxido, anión sacarinato o anión sulfonilimiduro y donde Y^- es un anión que tiene un anión sulfonilimiduro o una funcionalidad aniónica N-acil sulfonilimiduro ($-CO-N^--SO_2^-$). en donde se emplea una sal metálica añadida a dicho líquido iónico o un ánodo metálico como fuente de metal; y en donde dicho líquido iónico comprende al menos 0,01 % en peso, basado en el peso total del electrolito, de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en sílice amorfa, polvo de grafito y una mezcla de los mismos.
- 35 40 45 50 55

8. Un método según la reivindicación 7 en donde el metal que se deposita electrolíticamente o se pule electrolíticamente sobre el sustrato se origina de una fuente de metal que es o bien una sal metálica seleccionada del grupo que consiste en sales de cromo, aluminio, titanio, zinc y cobre o bien un ánodo seleccionado del grupo que consiste en ánodos de cromo, aluminio, titanio, zinc y cobre.
- 5 9. Un método según la reivindicación 7 u 8 en donde la relación molar del catión del líquido iónico al catión metálico de la sal metálica o derivado del ánodo metálico está entre 1.000 : 1 y 3 :1, y preferiblemente entre 100:1 y 7:1.
- 10 10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 7-9 en donde el líquido iónico se selecciona del grupo que consiste en sacarinato de colina, acesulfamato de colina, cloruro de hexadeciltrimetil amonio, cloruro de octadeciltrimetil amonio, cloruro de trimetilcoco amonio, cloruro de trimetilsebo amonio, cloruro de trimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de trimetilpalma amonio hidrogenado, cloruro de oleiltrimetil amonio, cloruro de trimetilsoja amonio, cloruro de bencildimetilcoco amonio, cloruro de alquil(C₁₂₋₁₆)-bencildimetil amonio, cloruro de bencildimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de dioctildimetil amonio, cloruro de didecildimetil amonio, nitrito de dimetildicoco amonio, cloruro de dimetildicoco amonio, cloruro de dimetil di(sebo hidrogenado) amonio, cloruro de bencilmetildi(sebo hidrogenado) amonio, cloruro de dimetildisebo amonio, cloruro de dioctadecildimetil amonio, cloruro de (2-etilhexil)dimetilsebo amonio hidrogenado, metilsulfato de (2-etilhexil)dimetilsebo amonio hidrogenado, cloruro de trihexadecilmetil amonio, cloruro de octadecilmetilbis(2-hidroxietyl) amonio, nitrato de bis(2-hidroxietyl)metilcoco amonio, cloruro de bis(2-hidroxietyl)metilcoco amonio, cloruro de bis(2-hidroxietyl)bencilcoco amonio, cloruro de bis(2-hidroxietyl)metiloleil amonio, cloruro de [polioxietyl(15)]metilcoco amonio, metilsulfato de [polioxietyl(15)]metilcoco amonio, cloruro de [polioxietyl(17)]metilcoco amonio, cloruro de octadecil-[polioxietyl(15)]metil amonio, cloruro de [polioxietyl(15)]metilsebo amonio hidrogenado, acetato de tris(2-hidroxietyl)sebo amonio, dicloruro de sebo-1,3-propano pentametil diamonio.
- 15
- 20