



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 500**

51 Int. Cl.:

C25D 3/00 (2006.01)

C25D 15/00 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 3/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06701821 .8**

96 Fecha de presentación : **06.01.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1969160**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54

Título: **Electrolito y procedimiento para la precipitación de una capa metálica mate.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.06.2011

73

Titular/es: **ENTHONE, INCORPORATED**
350 Frontage Road
West Haven, Connecticut 06516, US

72

Inventor/es: **Königshofen, Andreas;**
Elbick, Danica;
Werner, Christoph;
Clauberg, Wolfgang;
Pies, Peter y
Möbius, Andreas

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 500 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

Electrolito y procedimiento para la deposición de una capa metálica mate

La presente invención se refiere a un electrolito y a un procedimiento para la deposición de una capa metálica mate sobre un sustrato a partir de un electrolito que presenta un agente emulsionante y/o dispersante o un agente humectante.

- 5 En la preparación de capas metálicas sobre sustratos, lo que se pretende por lo general es obtener recubrimientos de alto brillo y tan lisos como sea posible. Sin embargo, para aplicaciones específicas lo deseable en muchos casos es obtener un recubrimiento metálico que no sea brillante sino mate. La razón para ello puede deberse por un lado al aspecto óptico de este recubrimiento pero por otro lado también a sus propiedades técnicas, como puede ser la ausencia de deslumbramiento. Campos de aplicación para capas metálicas depositadas con aspecto mate sobre sustratos son, por ejemplo, la industria de la joyería, la industria de grifería y válvulas, la industria del automóvil, pero también la industria óptica o la industria mecánica de precisión, donde la ausencia de deslumbramiento adquiere una gran importancia. Del estado de la técnica se conocen capas de níquel o aleación de níquel así como capas de cobalto depositadas con aspecto mate. Mientras que la deposición de metales de este tipo, en potencia desencadenantes de alergias, no resulta crítica en muchos campos, es deseable evitarlos en el campo de la industria de la joyería pero también en el de la fabricación de utensilios y aparatos de cocina. En las industrias óptica o mecánica de precisión se desea depositar capas mates de diferentes metales debido a las diversas propiedades de cada uno de estos metales. Además, también es deseable poder ajustar dentro de un amplio intervalo el grado de opacidad de las capas metálicas depositadas.

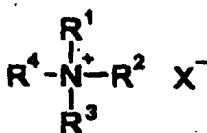
10 El documento US 2005/0150774 da a conocer un electrolito que contiene un compuesto perfluorado. Los documentos FR 2190940 y US 4444630 dan a conocer un electrolito que contiene un compuesto de amonio cuaternario sustituido con poli(óxido de alquilenos).

El objetivo de la presente invención es proporcionar un electrolito y un procedimiento para la deposición de capas metálicas mates sobre sustratos, con cuya ayuda se pueda depositar sobre los más diversos sustratos una multiplicidad de metales con diferentes grados de opacidad.

25 Este objetivo se consigue por medio de un electrolito para la deposición de una capa metálica mate de un metal del grupo formado por Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, W, Re, Pt, Au, Tl, Pb, Bi o una aleación de estos metales sobre un electrolito que presenta un agente humectante, caracterizado porque el agente humectante es un agente humectante fluorado o perfluorado de fórmula general



30 con $R^f = F(CF_2CF_2)_n$, siendo $x = 6$ a 15 y $n = 2$ a 10 , o un compuesto de amonio cuaternario sustituido con poli(óxido de alquilenos) de fórmula general



35 en la que por lo menos un radical R^1 , R^2 , R^3 o R^4 es un sustituyente de poli(óxido de alquilenos) y los restantes radicales son, independientemente entre sí, cadenas de alquilo C_1 a C_{18} saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas e iguales o diferentes y X es un halogenuro, anión sulfato o anión de un ácido carboxílico C_1 a C_6 , formando el electrolito y el agente humectante una microemulsión y

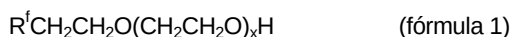
presentando el electrolito además partículas de politetrafluoroetileno con un diámetro medio de partícula de 10 a 1000 nm.

40 En lo que respecta al procedimiento, el objetivo se consigue por medio de un procedimiento para la deposición electrolítica de una capa metálica mate sobre un sustrato, en el que el sustrato está conectado a una fuente de tensión en un baño de galvanización que presenta un electrolito de acuerdo con la invención y un contraelectrodo, y se aplica entre el sustrato y el contraelectrodo una tensión que es adecuada para depositar una capa metálica sobre el sustrato.

45 Se encontró que la formación de microemulsiones en electrolitos es adecuada para depositar con aspecto mate los más diversos metales a partir de los electrolitos correspondientes. Se encontró, además, que para la formación de estas microemulsiones en los electrolitos de los más diversos metales que haya que depositar son adecuados tanto los polialquilenglicoles o sus derivados, o agentes humectantes con cadenas hidrófobas fluoradas o perfluoradas, como también los compuestos de amonio cuaternario sustituidos con cadenas de poli(óxido de alquilenos). Estos compuestos presentan un amplio espectro de uso para producir emulsiones en electrolitos de los más diversos metales y pueden usarse por separado.

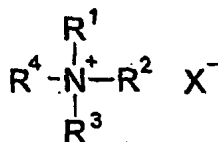
En el caso de los polialquilenglicoles como formadores de emulsiones y/o dispersiones, además de los polímeros de estructura homogénea han dado buenos resultados en especial los polímeros con distintos porcentajes de estructuras hidrófilas e hidrófobas, formadas de manera preferente de polietilenglicoles y polipropilenglicoles. A este respecto, entre otros el porcentaje de estructuras hidrófilas e hidrófobas determina, dependiendo de la masa molar media, el grado de opacidad de la capa de metal precipitada, siendo en general apropiadas masas molares medias > 200 g/mol, para polímeros con un elevado porcentaje de estructuras hidrófobas de manera preferente de 200 a 2000 g/mol y de manera más preferente para polímeros con un elevado porcentaje de estructuras hidrófilas > 4000 g/mol.

Al usar agentes humectantes fluorados o perfluorados han resultado ser particularmente ventajosos agentes humectantes de fórmula general



con $R^f = F(CF_2CF_2)_n$, siendo $x = 6$ a 15 y $n = 2$ a 10 . El peso molecular medio de los agentes fluorados o perfluorados se encuentra, de acuerdo con la invención, entre aproximadamente 550 y aproximadamente 1000 g/mol, de manera preferente entre aproximadamente 700 y aproximadamente 1000 g/mol. También aquí el peso molecular medio influye sobre el grado de opacidad.

Otro tipo de agentes humectantes adecuados para la deposición de acuerdo con la invención de capas metálicas mates a partir de electrolitos son compuestos de amonio cuaternario sustituidos con poli(óxido de alquileo), que de manera preferente obedecen a la fórmula general



(fórmula 2)

en la que por lo menos un radical R^1 , R^2 , R^3 o R^4 es un sustituyente de poli(óxido de alquileo) y los restantes radicales son, independientemente entre sí, cadenas de alquilo C_1 a C_{18} saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas e iguales o diferentes y X^- es un halogenuro, un anión sulfato o anión de un ácido carboxílico C_1 a C_6 . Ha resultado que son adecuados en particular los compuestos de amonio cuaternario de fórmula general 2 en las que R^1 y R^2 son una cadena lateral de alquilo C_8 a C_{12} , de manera preferente C_{10} , R^3 es una cadena lateral de alquilo C_1 a C_3 , de manera preferente C_1 , R^4 corresponde a la fórmula general $[CH_2-CH_2-O]_nH$ con $n = 1$ a 5 y X^- es el anión de un ácido carboxílico C_2 a C_4 .

El peso molecular medio de los compuestos de amonio cuaternario añadidos según la invención al electrolito se encuentra entre aproximadamente 200 y aproximadamente 1000 g/mol, de manera preferente entre aproximadamente 400 y aproximadamente 500 g/mol y de manera todavía más preferente entre aproximadamente 450 y 460 g/mol.

Ha resultado, además, que la adición de partículas de politetrafluoroetileno al electrolito según la invención influye sobre las propiedades de las capas metálicas mates depositadas. De este modo, al depositar capas metálicas mates a partir de electrolitos según la invención que contienen adicionalmente partículas de politetrafluoroetileno se presenta una superficie notablemente más blanda al tacto que además, en comparación con capas metálicas mates que se depositaron a partir de electrolitos según la invención sin la adición de partículas de politetrafluoroetileno, muestra una sensibilidad frente a las huellas dactilares (touch free) notablemente inferior.

Se encontró que el diámetro de partícula medio de las partículas de politetrafluoroetileno añadidas debía encontrarse en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 nm, de manera preferente de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 nm.

Según la invención, las partículas de politetrafluoroetileno se pueden añadir en una concentración entre aproximadamente 0,1 y 1000 mg/l, de manera preferente entre aproximadamente 0,5 y 5 mg/l.

Los ejemplos siguientes ilustran el electrolito según la invención así como el procedimiento según la invención.

Ejemplo 1

Un electrolito de Cu con la siguiente composición:

55 g/l de Cu^{2+}

66 g/l de H_2SO_4

100 g/l de Cl

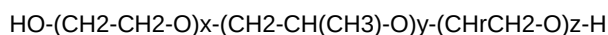
200 g/l de disulfuro de bis-(3-sulfopropilo), sal bisódica

se mezcla con 2 g/l de polipropilenglicol con una masa molar de 900 g/mol. Se galvaniza en una chapa angulada durante 10 min a 5 A/dm^2 y 35°C , moviéndose el cátodo a razón de 2 m/min.

5 No es necesario mover el aire. Sorprendentemente se produce un efecto de brillo perlado uniforme tanto en la zona de alta como en la de baja densidad de corriente. Debido a las cantidades mínimas de aditivos orgánicos brillantes, en caso de interrupciones de la corriente no se producen problemas de adherencia y al final se depositan capas fuertemente adheridas a partir de un electrolito de bronce ácido o a partir de un electrolito de cromo tricarbónico. El grado de opacidad del efecto de brillo perlado se puede controlar por medio de la concentración del polímero. Mediante un simple filtrado a través de Celite se elimina la totalidad del aditivo de brillo perlado.

10 Ejemplo 2

Usando los parámetros descritos en el ejemplo 1, a 26°C y añadiendo 300 mg/l de polialquilenglicol de la siguiente estructura de polímero de bloque en lugar del polipropilenglicol descrito en el ejemplo 1 se consigue un efecto de brillo perlado uniforme y estable:



15 La masa molar media asciende a 1700 g/mol, suponiendo la parte de óxido de polietileno (x+z) el 20 % de la masa molar.

Ejemplo 3

En un electrolito de bronce de la siguiente composición:

12 g/l de Cu(II)

2 g/l de Sn(II)

20 100 g/l de ácido metasulfónico

2 g/l de hidroquinona

con 5 mg/l del polialquilenglicol de la estructura de polímero de bloque indicada en el ejemplo 2, con una masa molar de 5000 g/mol y una parte del 20 % de óxido de polietileno, a una densidad de corriente de 2 A/dm^2 , 25°C y un movimiento del cátodo de 1 m/min, se consigue igualmente un efecto de brillo perlado uniforme.

25 Ejemplo 4

En un electrolito de tipo Watts con la siguiente composición:

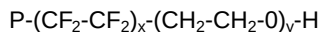
440 g/l de sulfato de níquel

30 g/l de ácido bórico

40 g/l de cloruro de níquel

30 5 g/l de sacarinato de sodio

durante 10 min a una temperatura de 52°C , un valor de pH de 4,2, una densidad de corriente de 5 A/dm^2 y un movimiento del cátodo de 2 m/min, añadiendo 10 mg/l del siguiente polietilenglicol sustituido con CF y designado como agente humectante con una masa molar media de 700 g/l, estando caracterizado el componente principal por $X = 5$ e $Y = 10$,



35 se produce un efecto mate uniforme.

Ejemplo 5

- 5 Reemplazando en el ejemplo 4 el polietilenglicol sustituido con CF_2 por compuestos de amonio sustituidos con polietilenglicol se obtiene un efecto de opacidad uniforme cuya estructura es diferente a la del ejemplo 4. De esta manera, mediante la adición de 8 mg/l de propionato de didecilmetilpoli(oxetilo) amonio a un electrolito de tipo Watts análogo al del ejemplo 4 se puede producir una chapa de latón niquelada con brillo perlado.

Ejemplo 6

- 10 A la emulsión producida en el ejemplo 5 a partir de sal amonio sustituida con polietilenglicol se le añadió 1 ml/l de suspensión de PTFE (Zonyl TE3667-N, Dupont). De este modo se consiguen otras estructuras y características de las capas.
- La superficie producida de esta manera posee un efecto fuertemente hidrófobo que repele la suciedad.

REIVINDICACIONES

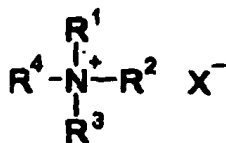
1.- Electrolito para la deposición de una capa metálica mate de un metal del grupo constituido por Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, W, Re, Pt, Au, Tl, Pb, Bi o una aleación de estos metales sobre un sustrato a partir de un electrolito que presenta un agente humectante,

5 caracterizado porque

el agente humectante es un agente humectante fluorado o perfluorado de fórmula general



con $R^f F(CF_2CF_2)_n$, en la que $x = 6$ a 15 y $n = 2$ a 10 o es un compuesto de amonio cuaternario sustituido con poli(óxido de alquileo) de fórmula general



10

en la que al menos un resto R^1 , R^2 , R^3 o R^4 es un sustituyente de poli(óxido de alquileo) y los restantes restos son independientemente unos de otros cadenas de alquilo C_1 a C_{18} saturadas o insaturadas, lineales o ramificada e iguales o diferentes, y X es un halogenuro, un anión sulfato o un anión de un ácido carboxílico C_1 a C_5 , formando el electrolito y el agente humectante una microemulsión, y

15 presentando el electrolito además partículas de politetrafluoretileno con un diámetro medio de partícula de 10 a 1000 nm.

2.- Electrolito de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular medio del agente humectante fluorado o perfluorado se encuentra entre 550 y 1000 g/mol, de manera preferente entre 700 y 1000 g/mol.

20 3.- Electrolito de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el compuesto de amonio cuaternario R^1 y R^2 son una cadena lateral de alquilo C_8 a C_{12} , de manera preferente una de C_{10} , R^3 es una cadena lateral de alquilo C_1 a C_3 , de manera preferente una de C_1 , R^4 corresponde a la fórmula general $[CH_2-CH_2-O]_nH$ con $n = 1$ a 5 y X es el anión de un ácido carboxílico C_2 a C_4 .

25 4.- Electrolito de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el peso molecular medio del compuesto de amonio cuaternario usado como agente humectante se encuentra entre 200 y 1000 g/mol, de manera preferente entre 400 y 500 g/mol, de manera todavía más preferente entre 450 y 460 g/mol.

5.- Electrolito de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, presentando el electrolito además partículas de politetrafluoroetileno con un diámetro medio de partícula de 100 a 300 nm.

6.- Electrolito de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, conteniendo el electrolito las partículas de politetrafluoroetileno en una concentración de 0,1 a 1000 mg/l, de manera preferente de 0,5 a 5 mm/l.

30 7.- Procedimiento para la deposición electrolítica de una capa metálica mate sobre un sustrato, en el que el sustrato está conectado a una fuente de tensión en un baño de galvanización que presenta un electrolito de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 y un contraelectrodo, y se aplica entre el sustrato y el contraelectrodo una tensión que es adecuada para depositar una capa metálica sobre el sustrato.