

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 163**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/58** (2006.01)

**C25D 3/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2002 E 02022718 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 1408141**

54 Título: **Procedimiento y electrolito para la deposición galvánica de bronce**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.03.2015**

73 Titular/es:

**ENTHONE INC. (100.0%)  
350 FRONTAGE ROAD  
WEST HAVEN, CONNECTICUT 06516, US**

72 Inventor/es:

**ZSCHINTZSCH, KATRIN;  
HEYER, JOACHIM DR.;  
KLEINFELD, MARLIES DR.;  
SCHÄFER, STEFAN y  
STEINIUS, ORTRUD**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 531 163 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

Procedimiento y electrolito para la deposición galvánica de bronce

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la deposición galvánica de bronce, con el que se metaliza el sustrato a recubrir en un electrolito ácido, que presenta al menos iones de estaño y de cobre, ácido alquilsulfónico y un medio humectante, así como a la representación de un electrolito de este tipo.

10 Los procedimientos para la deposición de estaño, así como también de aleaciones de estaño, se conocen del estado de la técnica y ya se utilizan a menudo en la práctica basándose en diferentes tipos de electrolitos. Está muy extendido el uso de procedimientos para la deposición de estaño y/o de aleaciones de estaño a partir de electrolitos de cianuro. Este tipo de electrolitos son no obstante de manera desventajosa, altamente tóxicos, lo cual hace problemático su uso debido a puntos de vista medioambientales, de manera que desde hace algunos años se fomenta el desarrollo de electrolitos libres de cianuro, como por ejemplo, electrolitos a base de pirofosfato u oxalato, que trabajan en un rango de pH de 5 a 9. Pero este tipo de procedimientos también presentan desventajas económicas, así como técnicas, de las cuales se mencionan aquí las velocidades de deposición relativamente lentas.

20 Debido a estos motivos, el desarrollo se encamina ahora de manera reforzada en la dirección de proporcionar procedimientos para la deposición de estaño y/o de aleaciones de estaño a partir de electrolitos ácidos, dado que por un lado un estaño bivalente puede reducirse en electrolitos ácidos muy fácilmente a estaño metálico, lo cual conduce a mejores velocidades de deposición en recubrimientos cualitativamente equivalentes, y por otro lado se evita debido a ello la influencia negativa de los electrolitos alcalinos sobre los sustratos, como por ejemplo componentes cerámicos de elementos.

25 De esta manera se conocen de los documentos EP 1 111 097 A2 y US 6,176,996 B1 electrolitos ácidos y procedimientos para la deposición de estaño o de aleaciones de estaño cualitativamente altos con una mayor velocidad de deposición. Se trata en este caso de electrolitos, que presentan al menos dos sales de metal bivalentes de un ácido sulfónico orgánico, a partir de los cuales se deponen recubrimientos con capacidad de soldadura, así como resistentes a la corrosión, que pueden utilizarse por ejemplo en la electrotecnia como substitutivo de recubrimientos soldables con contenido de plomo, para la producción de placas de circuito impreso, etc.

30 La solicitud de patente europea EP 1 091 023 divulga un procedimiento para la deposición de aleaciones de estaño-cobre para uso en la electrotecnia. Los electrolitos que se conocen de la solicitud de patente nombrada, pueden contener entre 5 y 100 g/l de estaño, entre 0,01 y 10 g/l de cobre, así como un tensioactivo aromático no iónico y un ácido alquilsulfónico. Del documento de divulgación alemán DE 100 46 600 se conoce un electrolito para la deposición de aleaciones de estaño-cobre, que comprende uno o más ácidos alquilsulfónicos y/o ácidos alcanosulfónicos, una o varias sales de estaño (II) solubles, una o varias sales de cobre (II) solubles y uno o varios compuestos de azufre orgánicos con una o varias funciones de tioéter y/o funciones de éter de la fórmula general – R-Z-R'-(R y R' son restos orgánicos no aromáticos iguales o diferentes, Z es S u O). Del documento US 5,443,714 se conoce un procedimiento para la deposición de plomo o de aleaciones de metal con contenido de plomo predominante a partir de electrolitos ácidos, que pueden contener ácidos alcanosulfónicos.

45 De documento EP 1 001 054 se conoce un electrolito para la deposición de aleaciones de estaño-cobre, que contiene sales de estaño hidrosolubles, sales de cobre hidrosolubles, ácidos inorgánicos u orgánicos o sus sales hidrosolubles, así como uno o varios compuestos elegidos del grupo consistente en tioamidas y tioles. Las aleaciones de estaño-cobre depuestas de esta manera pueden servir como substitutivos de plomadas de estaño con contenido de plomo. Del documento EP 1 111 097 se conoce un electrolito para la deposición de aleaciones de estaño-cobre con brillo de espejo, donde el electrolito es una solución acuosa libre de cianuro, que presenta ácidos organosulfónicos, estaño bivalente y sal de cobre, así como un medio abrillantador. Del documento US 4,565,608 se conoce un baño de cianuro alcalino para la deposición de aleaciones de cobre-estaño, que presenta como componentes orgánicos, o bien óxido de alquilamida de dialquilamida de ácidos grasos, amino betaina de alquilamida de dialquilamida de ácidos grasos o naftol etoxilado.

50 Del resumen de la patente japonesa 11181589 se conoce una solución para la deposición de aleaciones de estaño, así como un correspondiente procedimiento de deposición, donde la solución presenta un ácido sulfónico orgánico, sales de estaño del ácido sulfónico orgánico, así como sulfonatos de metales del grupo consistente en cinc, bismuto, plata, indio y cobre. Del resumen de la patente japonesa 08013185 se conoce un electrolito para la deposición de aleaciones de estaño de fundición baja, donde el electrolito puede presentar estaño como metanosulfonato o isopropanosulfonato. Como metales de aleación adicionales a deponer, el electrolito puede contener cobre, plata, indio, cinc o talio.

65 El documento de patente estadounidense US 6,176,996 divulga un electrolito para la deposición de una aleación binaria basada en estaño, donde el electrolito puede presentar de 20 a 500 g/l de una sal de estaño, de 1 a 100 g/l de una sal de metal elegida del grupo consistente en cinc, cobalto, bismuto y cobre, de 20 a 200 g/l de un ácido metanosulfónico, de 10 a 300 g/l de un compuesto conductor y de 0,5 a 50 g/l de un agente complejante.

Este tipo de procedimientos tienen no obstante sus límites en la deposición de aleaciones de estaño-cobre con altos contenidos de cobre, como los llamados bronce "auténticos", que presentan un contenido de cobre de al menos un 10 %. De esta manera pueden producirse por ejemplo debido a la gran diferencia de potencial entre el estaño y el cobre, velocidades de oxidación mayores del estaño bivalente, con lo que éste se oxida muy fácilmente en electrolitos ácidos dando lugar a estaño tetravalente. En esta forma, el estaño ya no puede no obstante depositarse electrolíticamente en el ácido y de esta manera se sustrae del procedimiento, lo cual conduce a una deposición irregular de los dos metales y a la reducción de la velocidad de deposición. Además de ello, la oxidación del estaño tetravalente está unida con una fuerte formación de lodo, que puede impedir una forma de trabajo estable y una larga duración del electrolito ácido. Además de ello, debido a estos ensuciamientos, ya no se garantiza la configuración de un recubrimiento adherente, así como libre de poros.

Debido a este tipo de desventajas de la técnica de procedimiento, de momento no existe un campo de aplicación grande para recubrimientos de bronce de deposición electrolítica. Ocasionalmente se utilizan recubrimientos de bronce en la industria de la joyería como sustitutivo para la plata cara o para el níquel causante de alergias. Además de ello, ganan en importancia los procedimientos para la deposición electrolítica de bronce, también en algunos campos técnicos, por ejemplo en la electrotecnia, para el recubrimiento de componentes de la electrónica, o en el campo de la construcción de máquinas y/o de la técnica de procedimiento para el recubrimiento de capas de deslizamiento o de fricción. Como sustitutivo del níquel, se depositan en este caso no obstante principalmente bronce blanco o los llamados "bronce falsos", cuyo contenido de cobre pueden mantenerse muy bajo debido a exigencias del procedimiento.

La invención se basa por lo tanto en la **tarea** de proporcionar un procedimiento para la deposición de bronce, que frente a los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, posibilita una deposición uniforme de al menos estaño y cobre juntos a partir de un electrolito ácido a velocidades de deposición esencialmente mayores. Además de ello, han de depositarse con la ayuda de este procedimiento recubrimientos de bronce adherentes, así como libres de poros con altos contenidos de cobre, así como con diferentes características decorativas y mecánicas.

Además de ello, ha de ponerse a disposición un electrolito ácido para la deposición de este tipo de recubrimientos de bronce, que pueda presentar un alto contenido de iones de cobre bivalentes, que sea estable frente a la formación de lodo condicionada por la oxidación, que pueda utilizarse durante un largo periodo, y que sea económico y respetuoso con el medio ambiente.

La tarea se soluciona según la invención con un procedimiento para la deposición galvánica de bronce con un contenido de cobre de > 10 % en peso, donde un sustrato a recubrir se metaliza en un electrolito ácido con una densidad de corriente ajustada de entre 0,1 a 120 A/dm<sup>2</sup>, donde el electrolito presenta al menos iones de estaño y de cobre, un medio humectante aromático no iónico, así como ácido metanosulfónico, que se caracteriza por que en el electrolito se ajusta una concentración de iones de estaño de 2 a 75 g/l, una concentración de iones de cobre de 2 a 70 g/l y una concentración de ácido metanosulfónico de al menos 238 g/l y se añade bismuto y/o cinc al electrolito.

Con la presente invención se proporciona un procedimiento para la deposición galvánica de bronce, donde mediante la utilización de un electrolito, un ánodo de una aleación de cobre-estaño y un cátodo, unidos con el sustrato a recubrir, se produce el recubrimiento haciéndose circular corriente continua. Además de ello, con la invención se proporciona un electrolito utilizable particularmente en este procedimiento, así como los recubrimientos que se obtienen mediante este procedimiento.

Mediante el procedimiento según la invención, se dejan de lado las desventajas conocidas del estado de la técnica poniendo a disposición una composición novedosa del electrolito y de esta manera se logran mucho mejores resultados de deposición. Además de ello, se simplifica la realización y se configura de una manera más económica. Esto también se debe presumiblemente a la composición novedosa del electrolito. De esta manera el procedimiento se lleva a cabo por ejemplo a temperatura ambiente o entre 17 y 25 °C, y el sustrato a recubrir se metaliza en un medio muy ácido con un valor de pH de < 1. En este rango de temperaturas el electrolito es particularmente estable. Además de ello, no se producen costes para calentar el electrolito, ni tampoco tienen que enfriarse de manera laboriosa y costosa los sustratos metalizados. Además de ello, se logran entre otros, debido al valor de pH y a la adición ventajosa de al menos un medio humectante aromático no iónico, velocidades de deposición de 0,25 µm/min con una densidad de corriente de 1 A/dm<sup>2</sup>. Ésta puede aumentarse mediante el aumento del contenido de metal hasta 7 A/dm<sup>2</sup> en la aplicación marco e incluso hasta 120 A/dm<sup>2</sup> en el caso de instalaciones de paso. De esta manera se alcanzan dependiendo del tipo de la instalación, densidades de corriente utilizables en un rango de 0,1 a 120 A/dm<sup>2</sup>.

Particularmente mediante la adición de al menos un medio humectante aromático no iónico al electrolito, se mejora sorprendentemente de manera notable la humectación de las superficies a metalizar, sobre todo de sustratos más complejos. Esto tiene ventajosamente como consecuencia, que mediante la utilización del procedimiento según la invención, no solo se logran velocidades de deposición esencialmente más altas, sino que además de ello, los recubrimientos logrados mediante el procedimiento son uniformes y cualitativamente altos, presentan una muy buena adherencia y están libres de poros en su totalidad.

Otra ventaja del medio humectante aromático no iónico utilizado, es que debido a las características de humectación ventajosas, el electrolito y/o el sustrato en el electrolito, solo ha de moverse poco o casi nada durante el procedimiento, para lograr los resultados de deposición deseados, de manera que puede renunciarse a la utilización de dispositivos adicionales para mover el electrolito. Además de ello, debido a la utilización ventajosa del medio humectante aromático no iónico, los residuos de electrolito resbalan mejor de los sustratos al extraer los sustratos metalizados del electrolito, lo cual conduce a una pérdida de desplazamiento reducida y con ello a costes de procedimiento reducidos.

Es particularmente ventajosa la adición de 2 a 40 g/l de uno o más medios humectantes aromáticos no iónicos, donde de manera particularmente preferida se utilizan  $\beta$ -naftoletoxilato y/o nonilfenoletoxilato.

El procedimiento propuesto es además ventajosamente económico y respetuoso con el medio ambiente frente a los procesos con cianuro.

Opcionalmente también es posible la utilización adicional de uno de los medios humectantes no iónicos aniónicos y/o alifáticos conocidos en el estado de la técnica, siempre y cuando éstos respalden o incluso refuercen la forma de actuación ventajosa del medio humectante aromático no iónico. Ventajosamente se añaden al electrolito a este respecto polietilenglicoles y/o tensioactivos aniónicos como medios humectantes no iónicos aniónicos y/o alifáticos al electrolito.

Como ya se ha representado anteriormente, el procedimiento según la invención se caracteriza particularmente por la composición especial del electrolito. Este contiene esencialmente iones de estaño y de cobre, un ácido alquilsulfónico y un medio humectante aromático no iónico. Opcionalmente, el electrolito puede contener adicionalmente estabilizadores y/o agentes complejantes, medios humectantes alifáticos aniónicos y/o no iónicos, medios antioxidantes, medios abrillantadores, así como otras sales metálicas.

Los metales –estaño y cobre- introducidos principalmente en el electrolito para la deposición de bronce según la invención, pueden presentarse preferiblemente como sales de ácidos alquilsulfónicos, preferiblemente como metanosulfonatos o como sales de ácidos minerales, preferiblemente como sulfatos. Como sal de estaño se utiliza en el electrolito de manera particularmente preferida el metanosulfonato de estaño, que se añade ventajosamente en una cantidad de 5 a 195 g/l de electrolito, preferiblemente de 11 a 75 g/l de electrolito, al electrolito. Esto se corresponde con una utilización de 2 a 75 g/l, preferiblemente de 4 a 67 g/l de iones de estaño bivalentes. Como sal de cobre se utiliza en el electrolito de manera particularmente ventajosa el metanosulfonato de cobre, que se añade ventajosamente en una cantidad de 8 a 280 g/l de electrolito, preferiblemente de 16 a 260 g/l de electrolito, al electrolito. Esto se corresponde con una utilización de 2 a 70 g/l, preferiblemente de 4 a 65 g/l de iones de cobre bivalentes.

Dado que la velocidad de deposición en el medio ácido es claramente más alta, se añade al electrolito un ácido, preferiblemente un ácido mineral y/o alquilsulfónico en cantidades de 140 a 382 g/l de electrolito, preferiblemente de 175 a 245 g/l de electrolito. Ha demostrado ser particularmente ventajosa la utilización de ácido metanosulfónico, dado que éste por un lado condiciona una solubilidad ventajosa de las sales metálicas y por otro lado determina o facilita debido a su fuerza de ácido, el ajuste del valor de pH necesario para el procedimiento. Además de ello, el ácido metanosulfónico tiene la característica ventajosa de contribuir esencialmente a la estabilidad del baño.

Según otra característica de la invención, se añade al electrolito al menos un metal y/o cloruro adicional. Ventajosamente los metales se presentan en forma de sus sales solubles. Particularmente la adición de cinc y/o de bismuto influye de manera particular en las características de los recubrimientos depuestos. Los metales de cinc y/o de bismuto introducidos en el electrolito, pueden presentarse supuestamente como sales de ácidos alquilsulfónicos, preferiblemente como metanosulfonatos o como sales de ácidos minerales, preferiblemente como sulfatos. Como sal de cinc se utiliza en el electrolito de manera particularmente ventajosa el sulfato de cinc, que se añade ventajosamente al electrolito en una cantidad de 0 a 25 g/l de electrolito, preferiblemente de 15 a 20 g/l de electrolito. Como sal de bismuto se utiliza en el electrolito de manera particularmente ventajosa el metanosulfonato de bismuto, que se añade ventajosamente al electrolito en una cantidad de 0 a 5 g/l de electrolito, preferiblemente de 0,05 a 0,2 g/l de electrolito.

Además de ello, pueden añadirse al electrolito diferentes aditivos, como por ejemplo estabilizadores y/o agentes complejantes, medios antioxidantes, así como medios abrillantadores, los cuales se utilizan habitualmente en electrolitos ácidos para la deposición de aleaciones de estaño.

La utilización de composiciones adecuadas para la estabilización del electrolito es particularmente una condición importante para una deposición de bronce rápida, así como cualitativamente alta. Particularmente se añaden a los electrolitos gluconatos como estabilizadores y/o agentes complejantes. En este caso ha demostrado ser particularmente ventajoso en el procedimiento según la invención, la utilización ventajosa de gluconato sódico. La concentración de los estabilizadores y/o de los agentes complejantes es de 0 a 50 g/l de electrolito, preferiblemente de 20 a 30 g/l de electrolito. Como medios antioxidantes se utilizan preferiblemente compuestos de la clase de los dihidroxibencenos, por ejemplo compuestos de mono- o polihidroxifenilo, como brencatequina o ácido

fenolsulfónico. La concentración del medio antioxidante es de 0 a 5 g/l de electrolito. Preferiblemente el electrolito contiene hidroquinona como medio antioxidante.

5 La realización del procedimiento según la invención posibilita la deposición de bronce en diferentes sustratos. De esta manera pueden utilizarse por ejemplo todos los materiales habituales para la producción de componentes electrónicos. Además de ello, también se deponen mediante el procedimiento según la invención recubrimientos de bronce, duros y resistentes al desgaste, sobre materiales como cojinetes de deslizamientos, etc. también se utiliza de manera ventajosa el procedimiento según la invención en las áreas del recubrimiento decorativo de por ejemplo griferías y joyas, etc., donde en estas áreas se produce de manera particularmente ventajosa la deposición de  
10 aleaciones de varios materiales, que contienen estaño, cobre, cinc y bismuto.

Una ventaja muy particular, es que con el procedimiento según la invención pueden deponerse los llamados bronce "auténticos", que presentan un contenido de cobre de > 60 %, donde el contenido de cobre puede ser, dependiendo de la característica deseada, de hasta un 95 % en peso. Adicionalmente la proporción del contenido de cobre con respecto al contenido de estaño en los electrolitos, tiene una influencia determinante en las características como la dureza y la coloración de los recubrimientos de bronce. De esta manera se deponen en una proporción de estaño/cobre del 40/60, recubrimientos de color plata, los llamados bronce blancos, que son relativamente blandos. En una proporción de estaño/cobre de 20/80 resultan recubrimientos de color amarillo dorado, los llamados bronce amarillos, y en una proporción de estaño/cobre de 10/90 resultan recubrimientos de color oro rosado, los llamados  
20 bronce rojos.

Además de ello, también es posible la deposición de bronce blancos ricos en estaño con un contenido de cobre de  $\geq 10\%$ .

25 Dependiendo de la apariencia deseada de los recubrimientos de bronce, se añaden al electrolito, junto con un contenido diferente de cobre, aditivos adicionales, como por ejemplo medios abrillantadores. Ventajosamente el electrolito contiene medios abrillantadores de la clase de los compuestos de carbonilo aromáticos y/o compuestos de carbonilo  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados. La concentración de los medios abrillantadores es de 0 a 5 g/l de electrolito.

30 Para una explicación más detallada de la invención se representan a continuación formas de realización preferidas, a las que sin embargo, no ha de limitarse la invención.

Composición del electrolito:

35 El electrolito de base del electrolito fuertemente ácido según la invención comprende esencialmente (por l de electrolito)

- 2 – 75 g de estaño bivalente,
- 2 – 70 g de cobre bivalente,
- 2 – 40 g de un medio humectante aromático no iónico y
- 140 – 382 g de un ácido mineral y/o alquilsulfónico

40 Opcionalmente pueden añadirse al electrolito otros componentes (por 1 de electrolito):

- 0 – 10 g de un medio humectante no iónico aniónico y/o alifático,
- 0 – 50 g de un estabilizador y/o agente complejante,
- 0 – 5 g de un medio antioxidante
- 0 – 5 g de un medio abrillantador
- 0 – 5 g de bismuto trivalente
- 0 – 25 g de estaño bivalente

45 Para poder lograr una determinada coloración de los recubrimientos de bronce depuestos, se produce el electrolito mediante variación de los componentes individuales, como se explica a continuación a modo de ejemplo. Los datos adicionales de las correspondientes condiciones del procedimiento, así como otras características de los recubrimientos individuales, pueden extraerse de la tabla 1.

Ejemplo 1 (Bronce rojo)	
4 g/l	Sn <sup>2+</sup>
18 g/l	Cu <sup>2+</sup>
286 g/l	ácido metanosulfónico
3 g/l	medio humectante aromático no iónico
0,4 g/l	medio humectante alifático no iónico
2 g/l	medio antioxidante
20 mg/l	agente complejante

<b>Ejemplo 2a (Bronce amarillo)</b>	
4 g/l	Sn <sup>2+</sup>
18 g/l	Cu <sup>2+</sup>
240 g/l	ácido metanosulfónico
32,2 g/l	medio humectante aromático no iónico
2 g/l	medio antioxidante
25 g/l	estabilizador / agente complejante
<b>Ejemplo 2b (Bronce amarillo)</b>	
4 g/l	Sn <sup>2+</sup>
18 g/l	Cu <sup>2+</sup>
286 g/l	ácido metanosulfónico
32,2 g/l	medio humectante aromático no iónico
6 mg/l	medio abrillantador
2 g/l	medio antioxidante
50 g/l	estabilizador / agente complejante
<b>Ejemplo 3 (Bronce blanco)</b>	
5 g/l	Sn <sup>2+</sup>
10 g/l	Cu <sup>2+</sup>
240 g/l	ácido metanosulfónico
32,2 g/l	medio humectante aromático no iónico
6 mg/l	medio abrillantador
2 g/l	medio antioxidante
25 g/l	estabilizador / agente complejante
<b>Ejemplo 4 (Bronce blanco mate)</b>	
18 g/l	Sn <sup>2+</sup>
2 g/l	Cu <sup>2+</sup>
258 g/l	ácido metanosulfónico
9 g/l	medio humectante aromático no iónico

- 5 Para la mejora de la dureza y/o de la ductilidad de los recubrimientos de bronce depuestos, se añaden al electrolito, como se explica a continuación a modo de ejemplo, diferentes contenidos de estaño y/o de bismuto. Los datos adicionales de las correspondientes condiciones del procedimiento, así como otras características de los recubrimientos individuales, pueden extraerse de la tabla 1.

<b>Ejemplo 5 (Alta ductilidad) (ejemplo de la invención)</b>	
4 g/l	Sn <sup>2+</sup>
18 g/l	Cu <sup>2+</sup>
238 g/l	ácido metanosulfónico
32,2 g/l	medio humectante aromático no iónico
3 mg/l	medio abrillantador
2 g/l	medio antioxidante
25 g/l	estabilizador / agente complejante
20 g/l	ZnSO <sub>4</sub>
<b>Ejemplo 6 (Dureza) (ejemplo de la invención)</b>	
4 g/l	Sn <sup>2+</sup>
18 g/l	Cu <sup>2+</sup>
238 g/l	ácido metanosulfónico
32,2 g/l	medio humectante aromático no iónico
2 g/l	medio antioxidante
25 g/l	estabilizador / agente complejante
0,1 g/l	Bi <sup>3+</sup>
<b>Ejemplo 7 (Bronce amarillo) (ejemplo de la invención)</b>	
14,5 g/l	Sn <sup>2+</sup>
65,5 g/l	Cu <sup>2+</sup>
382 g/l	ácido metanosulfónico
32,2 g/l	medio humectante aromático no iónico
4 g/l	medio antioxidante
25 g/l	estabilizador / agente complejante

# ES 2 531 163 T3

20 g/l ZnSO<sub>4</sub>

Con la composición de electrolito ejemplar anterior se depositaron recubrimientos con determinadas características con las condiciones de procedimiento que se representan en la siguiente tabla.

5

Tabla 1

Ejemplo nº	Recubrimiento / partes en % en peso				Características del recubrimiento			
	Sn	Cu	Zn	Bi	Dureza	Ductilidad	Brillo	Color
1	10	90	-	-	180 HV <sub>50</sub>	++	si	rojo
2a	20	80	-	-	283 HV <sub>50</sub>	±	si	amarillo
2b	20	80	-	-	317 HV <sub>50</sub>	±	si	amarillo
3	40	60	-	-	360 HV <sub>50</sub>	±	si	blanco
4	90	10	-	-	-	-	no	blanco
5	20	80	< 1	-	-	+++	si	amarillo
6	20	80	-	< 1	345 HV <sub>50</sub>	-	si	amarillo
7	20	80	< 1	-	-	++	si	amarillo

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la deposición galvánica de bronce con una proporción de cobre de > 10 % en peso, donde un sustrato a recubrir se metaliza en un electrolito ácido con una densidad de corriente ajustada a entre 0,1 y 120 A/dm<sup>2</sup>, donde el electrolito presenta al menos iones de estaño y de cobre, un medio humectante aromático no iónico, así como ácido metanosulfónico, **caracterizado por que** en el electrolito se ajusta una concentración de iones de estaño de 2 a 75 g/l, una concentración de iones de cobre de 2 a 70 g/l y una concentración de ácido metanosulfónico de al menos 238 g/l y se añaden al electrolito bismuto y/o cinc.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se añade al electrolito como medio humectante aromático no iónico  $\beta$ -naftoletoxilato.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde se añaden al electrolito de 2 a 40 g/l de  $\beta$ -naftoletoxilato.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la deposición se produce a una temperatura de 17 a 25 °C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** para la deposición se ajusta un valor de pH del electrolito de < 1.
6. Electrolito ácido para la deposición galvánica de bronce con una proporción de cobre de > 10 % en peso, conteniendo al menos iones de estaño y de cobre, ácido metanosulfónico, así como un medio humectante aromático no iónico, **caracterizado por que** el electrolito presenta una concentración de iones de estaño de entre 2 y 75 g/l, una concentración de iones de cobre de entre 2 y 70 g/l, así como una concentración de ácido metanosulfónico de al menos 238 g/l y contiene bismuto y/o cinc.
7. Electrolito según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el electrolito presenta como medio humectante aromático no iónico  $\beta$ -naftoletoxilato.
8. Electrolito según la reivindicación 7, **caracterizado por que** éste presenta de 2 a 40 g/l de  $\beta$ -naftoletoxilato.
9. Electrolito según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado por que** éste contiene estaño y cobre en forma de una sal soluble de ácido alquilsulfónico.
10. Electrolito según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado por que** éste contiene como medio humectante adicional polietilenglicol y/o tensioactivos aniónicos.
11. Electrolito según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado por que** éste contiene cloruro.
12. Electrolito según una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado por que** éste contiene gluconato como agente complejante.
13. Electrolito según una de las reivindicaciones 6 a 12, **caracterizado por que** éste contiene un medio antioxidante de la clase de los dihidroxibencenos.
14. Electrolito según una de las reivindicaciones 6 a 13, **caracterizado por que** éste contiene medios abrillantadores de la clase de los compuestos de carbonilo aromáticos, y/o compuestos de carbonilo  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados.
15. Electrolito según una de las reivindicaciones 6 a 14, **caracterizado por que** éste presenta un valor de pH de < 1.