

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 007**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/10** (2006.01)

**C25D 3/56** (2006.01)

**C25D 17/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2013 E 13164188 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2792770**

54 Título: **Capa de cromo funcional con resistencia a la corrosión mejorada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.09.2015**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**  
**Erasmusstrasse 20**  
**10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**FEISTENAUER, SEBASTIAN;**  
**EXNER, TINA;**  
**ALVAREZ, DAVID y**  
**ROST, MATTHIAS, DR.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 546 007 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**

Capa de cromo funcional con resistencia a la corrosión mejorada

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones para baño de metalizado y a un proceso para depositar capas de cromo funcional mediante galvanoplastia.

**10 Antecedentes de la invención**

Las capas de cromo funcional depositadas mediante galvanoplastia se usan para mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste de productos tales como amortiguadores, pistones hidráulicos y similares.

15 Las composiciones para baño de metalizado usadas comprenden ácido crómico, iones sulfato, agua y un ácido alquil-sulfónico o una sal del mismo.

20 Se divulgan catalizadores de ácido alquil-sulfónico que tienen una relación molar S : C  $\geq$  1 : 3 en el documento EP 0 196 053 B1. Ejemplos de ácidos alquil-sulfónicos adecuados son el ácido metil-sulfónico, el ácido etil-sulfónico, el ácido propil-sulfónico, el ácido metano-disulfónico y el ácido 1,2-etano-disulfónico. Dichos ácidos alquil-sulfónicos mejoran la eficacia de la corriente catódica durante el metalizado.

25 En el documento EP 0 452 471 B1 se divulga el uso de ácidos alquil-polisulfónicos, ácidos alquil-polisulfónicos halogenados y sus correspondientes sales, tales como el ácido metano-disulfónico, para reducir la corrosión de ánodos de plomo durante el metalizado.

30 Se divulgan ácidos trisulfónicos aromáticos como aditivo en composiciones para baño de metalizado para depositar capas de cromo funcional en el documento US 2.195.409. Las capas de cromo obtenidas a partir de tales composiciones para baño de metalizado son brillantes y uniformes.

En el documento DE 43 05 732 A1 se divulga una composición para baño de metalizado para depositar una capa de cromo funcional con una eficacia de la corriente catódica mejorada que comprende el ácido propano-1,2,3-trisulfónico.

**35 Objetivo de la presente invención**

40 El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición para baño de metalizado y un proceso que utiliza dicha composición para baño de metalizado para depositar capas de cromo funcional que tienen una resistencia a la corrosión mejorada.

**Sumario de la invención**

45 Este objetivo se consigue con un baño de galvanoplastia acuoso para depositar una capa de cromo funcional, que comprende:

- (i) una fuente de iones cromo (VI),
- (ii) una fuente de iones sulfato y
- 50 (iii) el ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo.

Este objetivo se consigue adicionalmente con un proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato metálico, que comprende, en este orden, las etapas de:

- 55 (i) proporcionar un sustrato metálico,
- (ii) poner en contacto dicho sustrato con un baño de galvanoplastia acuoso que comprende una fuente de iones cromo (VI), una fuente de iones sulfato y el ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo, y
- 60 (iii) aplicar una corriente externa a dicho sustrato como cátodo y depositar de este modo una capa de cromo funcional sobre dicho sustrato.

65 Las capas de cromo funcional depositadas a partir del baño de metalizado acuoso y mediante el proceso de acuerdo con la presente invención tienen una resistencia a la corrosión incrementada comparada con la de las capas de cromo funcional depositadas a partir de composiciones para baño de galvanoplastia convencionales que comprenden un ácido alquil-sulfónico conocido.

**Descripción detallada de la invención**

5 El baño de galvanoplastia acuoso de acuerdo con la presente invención comprende una fuente de iones cromo (VI), iones sulfato, el ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo, y opcionalmente un agente tensioactivo.

10 La fuente de iones cromo (VI) es preferentemente un compuesto de cromo (VI) soluble en el baño de metalizado tal como  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , lo más preferentemente  $\text{CrO}_3$ . La concentración de iones cromo (VI) en el baño de galvanoplastia de acuerdo con la presente invención varía preferentemente de 80 a 600 g/l, más preferentemente de 100 a 200 g/l.

15 Los iones sulfato presentes en el baño de galvanoplastia se añaden preferentemente en forma de ácido sulfúrico o una sal sulfato soluble en el baño de metalizado tal como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La concentración de iones sulfato en el baño de galvanoplastia varía preferentemente de 1 a 15 g/l, más preferentemente de 2 a 6 g/l.

La relación de concentración en % en peso de ácido crómico con respecto al sulfato varía preferentemente de 25 a 200, más preferentemente de 60 a 150.

20 El ácido alquil-sulfónico en el baño de galvanoplastia es el ácido metano-trisulfónico ( $\text{HC}(\text{SO}_2\text{OH})_3$ ) o bien una mezcla de ácido metano-trisulfónico y otros ácidos alquil-sulfónicos. Sus correspondientes sales tales como las sales de sodio, potasio y amonio de los ácidos sulfónicos anteriormente mencionados se pueden emplear también en lugar de los ácidos alquil-sulfónicos libres o bien en forma de una mezcla con los mismos.

25 Se puede usar un precursor del ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo, que se oxida en el baño de galvanoplastia de acuerdo con la presente invención para dar el ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo, como parte de o como única fuente de ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo.

30 La concentración de ácido metano-trisulfónico, o de una sal del mismo, en el baño de metalizado de acuerdo con la presente invención varía preferentemente de 6 a 80 mmol/l, más preferentemente de 12 a 60 mmol/l.

La concentración total de ácido metano-trisulfónico y otros ácidos alquil-sulfónicos, o sales de los anteriormente mencionados, en el caso de se emplee una mezcla de ácidos alquil-sulfónicos, varía preferentemente de 12 a 160 mmol/l, más preferentemente de 24 a 120 mmol/l.

35 Se desea un mayor número de microgrietas dentro de la capa de cromo funcional depositada ya que de este modo se consiguen una alta resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas deseables tales como una menor tensión interna. Las microgrietas, en contraste con las macrogrietas, dentro de una capa de cromo funcional no se extienden a la superficie del sustrato subyacente y, por tanto, no dan como resultado la corrosión del material del sustrato subyacente, que habitualmente es acero.

40 El ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo, o constituyente de una mezcla con otro u otros ácidos alquil-sulfónicos permite un mayor número de microgrietas deseadas en el intervalo de 200 a 1000, más preferentemente de 450 a 750 microgrietas por cm de superficie de la capa de cromo funcional, tal y como se determina con un microscopio óptico tras el decapado en una solución acuosa que contiene hidróxido sódico y  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Se cuenta el número de microgrietas a lo largo de unas líneas y se calcula después el número de microgrietas por cm con la fórmula:

$$\text{Microgrietas por cm} = (\text{número medio de grietas por línea}) : (\text{longitud de la línea en cm})$$

50 El número de microgrietas y la resistencia a la corrosión aumentan con el ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo, como catalizador comparado con la sal sódica del ácido metano-disulfónico o la sal sódica del ácido propano-1,2,3-trisulfónico como único ácido alquil-sulfónico. Esto se muestra en los Ejemplos 1 a 3.

55 Asimismo, se obtiene también un mayor número de microgrietas deseadas a densidades de corriente más altas (Ejemplo 3) mientras que el número de microgrietas disminuye a densidades de corriente más altas en el caso de los ácidos alquil-sulfónicos conocidos tales como el ácido metano-disulfónico (Ejemplo 1). Se desean valores de densidad de corriente más altos durante el metalizado ya que la velocidad de metalizado aumenta de este modo.

60 El baño de galvanoplastia de acuerdo con la presente invención opcionalmente comprende además un agente tensioactivo que reduce la formación de espuma indeseada en la parte superior del líquido de metalizado. El aditivo tensioactivo se selecciona de entre el grupo que comprende tensioactivos de sulfonato perfluorados, tensioactivos de fosfato perfluorados, tensioactivos de fosfonato perfluorados, tensioactivos de sulfonato parcialmente fluorados, tensioactivos de fosfato parcialmente fluorados, tensioactivos de fosfonato parcialmente fluorados y mezclas de los mismos.

65

La concentración del agente tensioactivo opcional varía preferentemente de 0,05 a 4 g/l, más preferentemente de 0,1 a 2,5 g/l.

5 La densidad de corriente aplicada durante el metalizado varía preferentemente de 10 a 250 A/dm<sup>2</sup>, más preferentemente de 40 a 200 A/dm<sup>2</sup>. El sustrato que se va a metalizar con una capa de cromo funcional sirve como cátodo durante la galvanoplastia.

10 La eficacia de la corriente catódica es el porcentaje de corriente que se usa realmente para la deposición del metal (cromo) en el cátodo durante la galvanoplastia de la capa de cromo funcional.

La eficacia de corriente preferida del proceso de acuerdo con la presente invención es  $\geq 22\%$  a una densidad de corriente de 50 A/dm<sup>2</sup>.

15 La temperatura del baño de galvanoplastia de acuerdo con la presente invención se mantiene durante el metalizado preferentemente en un intervalo de 10 a 80 °C, más preferentemente en un intervalo de 45 a 70 °C y lo más preferentemente de 50 a 60 °C.

Se aplican preferentemente ánodos inertes en el proceso de acuerdo con la presente invención.

20 Los ánodos inertes adecuados están hechos, por ejemplo, de titanio o una aleación de titanio recubierto con uno o más metales del grupo del platino, aleaciones de los mismos y/u óxidos de los mismos. El recubrimiento consiste preferentemente en metal de platino, óxido de iridio o una mezcla de los mismos. Tales ánodos inertes permiten densidades de corriente más altas durante la galvanoplastia y, de este modo, una velocidad de metalizado más elevada comparada con la de los ánodos de plomo.

25 El baño de metalizado de acuerdo con la presente invención también puede funcionar con ánodos de plomo convencionales.

30 Cuando se usan tales ánodos inertes se forman iones cromo (III). El ácido metano-trisulfónico y/o una sal del mismo como ácido alquil-sulfónico en un baño de galvanoplastia de cromo funcional basado en iones cromo (VI) es muy sensible a los iones cromo (III).

35 En una realización preferida de la presente invención, se añaden cationes de un metal adicional, tales como iones de plata, iones de plomo y mezclas de los mismos, al baño de galvanoplastia. De este modo, el impacto negativo de los iones cromo (III) se puede minimizar. La concentración de iones del metal adicional varía preferentemente de 0,005 a 5 g/l, más preferentemente de 0,01 a 3 g/l.

40 La presente invención proporciona un baño de galvanoplastia de cromo funcional y un proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato que tiene una resistencia a la corrosión incrementada que se obtiene también a altas densidades de corriente.

### Ejemplos

45 La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

50 El número de microgrietas se determinó con un microscopio óptico tras el decapado de la superficie de la capa de cromo en una solución acuosa que contenía hidróxido sódico y K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Se determina el número de microgrietas a lo largo de varias líneas que tienen la misma longitud, a partir del cual se calcula el número medio de microgrietas y este se divide después por la longitud de las líneas dada en cm para proporcionar el "número medio de microgrietas" en grietas/cm.

La resistencia a la corrosión de las capas de cromo funcional se determinó según la norma ISO 9227 NSS (ensayo de niebla salina neutra).

55 Se usó una solución madre para baño de galvanoplastia acuoso que contenía 250 g/l de CrO<sub>3</sub>, 3,2 g/l de iones sulfato y 2 ml/l de un agente tensioactivo a lo largo de los ejemplos 1 a 3. Se añadieron diferentes cantidades de ácidos alquil-sulfónicos a esta solución madre antes de depositar las capas de cromo funcional.

#### Ejemplo 1 (comparativo)

60 El ácido alquil-sulfónico era la sal disódica del ácido metano-disulfónico añadida a la solución madre en una concentración de 2 a 12 g/l (7,6 a 45,4 mmol/l). Este ácido alquil-sulfónico se divulga en el documento EP 0 452 471 B1.

65 La Tabla 1 resume el número medio de microgrietas determinado a diferentes concentraciones de sal disódica del ácido metano-disulfónico como único ácido alquil-sulfónico (temperatura del baño de metalizado: 58 °C,

densidad de corriente: 50 A/dm<sup>2</sup>).

Concentración de catalizador (mmol/l)	Eficacia de la corriente (%)	Número medio de microgrietas (grietas/cm)
7,6	24,6	600
15,2	24,3	820
22,7	22,2	820
30,3	19,7	660
37,9	20,3	530
45,4	18,9	440

5 Solo se obtiene un elevado número de microgrietas deseadas cuando se usa un intervalo estrecho de concentraciones del catalizador de sal disódica del ácido metano-disulfónico en la solución madre.

La Tabla 2 resume el número medio de microgrietas determinado a diferentes densidades de corriente para una composición del baño de galvanoplastia con 18,9 mmol/l (5 g/l) de la sal disódica del ácido metano-disulfónico como único ácido alquil-sulfónico.

10

Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Eficacia de la corriente (%)	Número medio de microgrietas (grietas/cm)
30	21,7	730
40	23,7	660
50	24,4	630
60	25,3	620
70	25,9	580

El número de microgrietas deseadas disminuye al aumentar la densidad de corriente.

15 La formación de óxido rojo indeseado se determinó después de 192 h de ensayo de niebla salina neutra según la norma ISO 9227 NSS (> 0,1 % del área superficial cubierta con óxido rojo después de 192 h).

Ejemplo 2 (comparativo)

20 El ácido alquil-sulfónico era la sal trisódica del ácido propano-1,2,3-trisulfónico añadida a la solución madre en una concentración de 14,3 mmol/l (5 g/l). Este ácido alquil-disulfónico se divulga en el documento DE 43 05 732 A1.

25 La eficacia de la corriente a 50 A/dm<sup>2</sup> y a una temperatura del baño de metalizado de 55 °C es del 17,4 % y el número de microgrietas en la capa de cromo depositada en estas condiciones es de 160 grietas/cm.

La formación de óxido rojo indeseado se determinó ya después de 24 h de ensayo de niebla salina neutra según la norma ISO 9227 NSS (> 0,1 % del área superficial cubierta con óxido rojo después de 24 h).

Ejemplo 3 (invención)

30 El ácido alquil-sulfónico era la sal trisódica del ácido metano-trisulfónico añadida a la solución madre en concentraciones de 6,2 a 37,2 mmol/l (2 a 12 g/l).

35 La Tabla 3 resume el número medio de microgrietas determinado a diferentes concentraciones de la sal trisódica del ácido metano-trisulfónico como único ácido alquil-sulfónico (temperatura del baño de metalizado: 58 °C, densidad de corriente: 50 A/dm<sup>2</sup>).

Concentración del catalizador (mmol/l)	Eficacia de la corriente (%)	Número medio de microgrietas (grietas/cm)
6,2	23,6	270
12,4	24,5	670
18,6	24,3	950
24,8	23,7	1020
31,0	23,8	920

37,2

22,9

1020

La Tabla 4 resume el número medio de microgrietas determinado a diferentes densidades de corriente para una composición del baño de galvanoplastia con 24,8 mmol/l (8 g/l) de la sal trisódica del ácido metano-trisulfónico como único ácido alquil-sulfónico.

5

Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Eficacia de la corriente (%)	Número medio de microgrietas (grietas/cm)
30	19,4	810
40	23,2	780
50	24,8	860
60	26,0	850
70	27,2	840

Se obtuvo un mayor número de microgrietas deseadas en todo el intervalo de densidades de corriente aplicadas.

10 La formación de óxido rojo indeseado no se determinó hasta 552 h del ensayo de niebla salina neutra según la norma ISO 9227 NSS.

**REIVINDICACIONES**

1. Un baño de galvanoplastia acuoso para depositar una capa de cromo funcional, que comprende
  - 5 (i) una fuente de iones cromo (VI),
  - (ii) una fuente de iones sulfato y
  - (iii) ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo.
- 10 2. El baño de galvanoplastia acuoso para depositar una capa de cromo funcional de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de iones cromo (VI) varía de 80 a 600 g/l.
3. El baño de galvanoplastia acuoso para depositar una capa de cromo funcional de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de iones sulfato varía de 1 a 15 g/l.
- 15 4. El baño de galvanoplastia acuoso para depositar una capa de cromo funcional de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal del ácido metano-trisulfónico se selecciona de entre las sales de sodio, potasio y amonio.
- 20 5. El baño de galvanoplastia acuoso para depositar una capa de cromo funcional de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de ácido metano-trisulfónico, o una sal del mismo, varía de 6 a 80 mmol/l.
- 25 6. El baño de galvanoplastia acuoso para depositar una capa de cromo funcional de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el baño de metalizado comprende además un agente tensioactivo que se selecciona de entre el grupo que consiste en tensioactivos de sulfonato perfluorados, tensioactivos de fosfato perfluorados, tensioactivos de fosfonato perfluorados, tensioactivos de sulfonato parcialmente fluorados, tensioactivos de fosfato parcialmente fluorados, tensioactivos de fosfonato parcialmente fluorados y mezclas de los mismos.
- 30 7. El baño de galvanoplastia acuoso para depositar una capa de cromo funcional de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la concentración del agente tensioactivo varía de 0,05 a 4 g/l.
- 35 8. Un proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato metálico que comprende, en este orden, las etapas de:
  - (i) proporcionar un sustrato metálico,
  - (ii) poner en contacto dicho sustrato con el baño de galvanoplastia acuoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y
  - 40 (iii) aplicar una corriente externa a dicho sustrato como cátodo y depositar de este modo una capa de cromo funcional sobre dicho sustrato.
- 45 9. El proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el baño de galvanoplastia acuoso se mantiene a una temperatura en el intervalo de 10 a 80 °C durante su uso.
- 50 10. El proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato metálico de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 9, en el que se aplica una densidad de corriente en el intervalo de 10 a 250 A/dm<sup>2</sup> al sustrato metálico durante su uso.
- 55 11. El proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que se usa un ánodo inerte en la etapa (iii).
12. El proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el ánodo inerte tiene una superficie seleccionada de entre el grupo que consiste en metal de platino, óxido de iridio y mezclas de los mismos.
- 60 13. El proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en el que el baño de galvanoplastia acuoso comprende además cationes de un metal adicional seleccionado de entre el grupo que consiste en plata, plomo y mezclas de los mismos.
14. El proceso para depositar una capa de cromo funcional sobre un sustrato metálico de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la concentración de los cationes de un metal adicional varía de 0,005 a 5 g/l.
- 65 15. Uso del ácido metano-trisulfónico, o de una sal del mismo, como catalizador en un baño de galvanoplastia acuoso que comprende una fuente de iones cromo (VI) e iones sulfato para depositar capas de cromo

funcional con una resistencia a la corrosión incrementada.