

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 730**

51 Int. Cl.:

C25D 3/56 (2006.01)

C23C 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2006 E 06014519 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 1881090**

54 Título: **Composición de electrolito y procedimiento para la deposición de una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato de hierro fundido o de acero fundido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2015

73 Titular/es:

**ENTHONE, INCORPORATED (100.0%)
350 FRONTAGE ROAD
WEST HAVEN, CT 06516, US**

72 Inventor/es:

**GOLLAN, DIETER HARALD, DR.;
PATRON, GERARD;
HELDEN, THOMAS y
KIRCHHOF, ANDREAS HEINZ, DR.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 553 730 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

Composición de electrolito y procedimiento para la deposición de una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato de hierro fundido o de acero fundido

5 La presente invención se refiere a una composición de electrolito para la deposición de una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato, en particular un sustrato de hierro fundido o de acero fundido.

10 Para la mejora de las propiedades de superficie de sustratos en particular con respecto a su resistencia a la corrosión se revisten éstos con revestimientos galvánicos. Por el estado de la técnica se conocen una multiplicidad de distintos procedimientos de revestimiento para la deposición de las más diversas capas de metal sobre superficies de sustrato. Debido al hecho de que las aleaciones de zinc-níquel presentan una protección frente a la corrosión mejorada en comparación con capas de zinc puras, existe un fuerte interés en depositar aleaciones de zinc-níquel para la mejora de la resistencia a la corrosión sobre superficies de sustratos.

15 En particular para cumplir con los requerimientos de protección frente a la corrosión aumentados con respecto a superficies de hierro fundido y acero y con la renuncia a cadmio requerida por parte de la industria automovilística y aeronáutica, se han desarrollado en los últimos años distintos procedimientos para la deposición de capas de aleaciones de zinc-níquel sobre tales superficies de sustrato. El objetivo común de estos desarrollos era depositar aleaciones de zinc-níquel con una proporción de níquel definida. Con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica se depositan por regla general proporciones de níquel entre el 10 % y el 15 %, lo que ofrece una mayor protección frente a la corrosión.

20 Para depositar tales aleaciones de zinc-níquel se usan según el estado de la técnica esencialmente dos electrolitos distintos. Éstos son por un lado baños alcalinos de aleaciones de zinc-níquel y por otro lado baños que contienen cloruro de amonio ligeramente ácidos. Sin embargo, los dos tipos de baños presentan inconvenientes considerables.

25 Con el uso de baños alcalinos pueden conseguirse velocidades de deposición sólo bajas y resultan en particular dificultades en la deposición sobre sustratos de hierro fundido o acero fundido. Otro inconveniente consiste en que estos baños contienen altas concentraciones de sustancias de fuerte formación de complejos, lo que conduce a una carga de las aguas residuales con estos formadores de complejos con frecuencia orgánicos y por consiguiente requiere etapas adicionales de procesamiento del agua residual.

30 Los baños ligeramente ácidos que contienen cloruro de amonio para la deposición de capas de aleación de zinc-níquel si bien permiten la deposición de capas resistentes a la corrosión con tasas de introducción de níquel en el intervalo del 10 % al 15 % en masa, sin embargo presentan el inconveniente típico de electrolitos ácidos de generar distribuciones de metal con frecuencia irregulares en las capas. Además, los iones amonio que se encuentran en los electrolitos son relevantes para el medioambiente y cargan fuertemente las aguas residuales. La concentración de amonio en las aguas residuales empresas galvanizadoras está rigurosamente regulada y se somete a controles continuos. Para poder cumplir las especificaciones oficiales deben realizarse por tanto purificaciones de agua residual costosas y caras. Por ejemplo, por las patentes estadounidenses US 4388160 y US 4765871 se conocen electrolitos de zinc-níquel que contienen cloruro de amonio para la deposición de correspondientes capas de aleación. Además se conoce por el documento US 4832802 un electrolito que contiene cloruro de amonio a base de cloruro de níquel o sulfato de níquel como portador de sal metálica de níquel. Los electrolitos mencionados anteriormente presentan normalmente cloruro de amonio en una concentración de hasta 300 g/l, lo que hace necesario un procesamiento del agua residual costoso.

35 Debido a la distribución de espesores de capa y de elementos de aleación generalmente mala que se consiguen con el uso de tales electrolitos que contienen cloruro de amonio y la problemática del agua residual que va acompañada del uso de cloruro de amonio, se desarrollaron electrolitos de zinc-níquel que actúan de manera alcalina.

Las capas de aleación de zinc-níquel depositadas de tales electrolitos de zinc-níquel alcalinos muestran normalmente tasas de introducción del 10 % al 15 % en masa de níquel.

40 Un electrolito típico de este tipo, tal como se da a conocer también en el documento US 4765871, presenta de 6 a 17 g/l de zinc, de 0,8 a 2,3 g/l de níquel y de 112 a 186 g/l de hidróxido de sodio o de potasio.

45 Sin embargo tales electrolitos resultan poco adecuados para el revestimiento de hierro fundido o aceros altamente resistentes, tal como se usan por ejemplo como materiales de construcción para pinzasoportes en la industria automovilística. Sólo tras medidas de activación de superficie costosas y/o deposiciones de zinc antepuestas pueden revestirse tales materiales en calidad suficiente con una capa de aleación de zinc-níquel depositada a partir de un electrolito alcalino. Además de estos problemas, la baja velocidad de deposición reduce sin embargo también el resultado económico de tales procedimientos de revestimiento.

50 Por la solicitud de patente alemana DE 101 46 559 se conoce un electrolito a base de cloruro de potasio y acetato de sodio, que presenta además ácido salicílico y ácido nicotínico. Como sistema de agente formador de brillo

presenta el electrolito allí descrito un sistema que está constituido por sacarina, una sal de potasio de un naftol polialcoxilado sulfopropilado y etoxilato de octanol. Las capas de aleación de zinc-níquel depositadas a partir de esto son estables frente a la corrosión y son muy brillantes, sin embargo presentan una alta tensión interna.

5 Los documentos EP1295967 y SU524866 dan a conocer electrolitos para la deposición de aleaciones de zinc-níquel sobre superficies metálicas, conteniendo los electrolitos entre otras cosas un ácido aminoacético.

10 Por tanto, considerando lo expuesto anteriormente, el objetivo de la presente invención es poner a disposición una composición de electrolito así como un procedimiento para la deposición de una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato, en particular un sustrato de hierro fundido o de acero fundido, que pueda superar los problemas conocidos por el estado de la técnica.

15 Este objetivo se soluciona con respecto a la composición de electrolito mediante una composición de electrolito de acuerdo con la reivindicación 1 para la deposición de una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato, que está caracterizada por que la composición de electrolito presenta ácido aminoacético.

20 La adición de ácido aminoacético a un electrolito que presenta zinc y níquel conduce sorprendentemente a la deposición de capas de aleación de zinc-níquel, que presentan una proporción de níquel del 10 % al 18 % en masa y casi no tienen tensión interna.

25 Las composiciones de electrolito de acuerdo con la invención se basan en un haluro alcalino, preferentemente un haluro de potasio, de manera especialmente preferente cloruro de potasio como sal conductora y presentan además un acetato del grupo que está constituido por acetato de sodio, acetato de potasio o acetato de amonio o mezclas de los mismos.

30 La composición de electrolito de acuerdo con la invención presenta una proporción molar de acetato:ácido aminoacético de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,91.

35 Preferentemente, la composición de electrolito de acuerdo con la invención presenta ácido bórico y un sistema de agente formador de brillo que está constituido por sacarina, benzalacetona, ortoclorobenzaldehído, etoxilato de octanol así como una sal de potasio de un naftol polialcoxilado sulfopropilado.

40 Según esto puede encontrarse la concentración del ácido bórico en un intervalo entre aproximadamente 10 y 30, preferentemente entre 15 y 20 g/l.

45 El sistema de agente formador de brillo usado preferentemente presenta entre 2 y 4 g/l de sacarina sódica, de 0,025 a 0,2 g/l de benzalacetona, de 0,006 a 0,01 g/l de ortoclorobenzaldehído, de 0,8 - 1,2 g/l de etoxilato de octanol así como de 2,5 a 3,2 g/l de sal de potasio del naftol polialcoxilado sulfopropilado. Además, el sistema de agente formador de brillo puede presentar de 0,5 a 1,0 g/l de ácido piridinsulfónico.

50 El cloruro de potasio usado preferentemente como sal conductora en la composición de electrolito puede estar contenido en una concentración entre aproximadamente 190 y 220 g/l en la composición.

55 El ácido aminoacético añadido de acuerdo con la invención puede estar contenido, dependiendo del sistema de electrolito, en una concentración entre 10 y 50 g/l, preferentemente de aproximadamente 30 g/l en la composición de electrolito.

60 Con respecto al procedimiento se soluciona el objetivo mediante un procedimiento para la deposición de una capa de aleación de zinc-níquel sobre un sustrato, en particular un sustrato de hierro fundido o de acero fundido, en el que el sustrato que va a revestirse, en particular un sustrato de hierro fundido o de acero fundido, se pone en contacto con la composición de electrolito de acuerdo con la invención con aplicación de una corriente.

65 Según esto puede ascender la temperatura de la composición de electrolito a entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 60 °C, preferentemente entre 30 °C y 40 °C.

La densidad de corriente que va a ajustarse para la deposición de la capa puede ajustarse entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5 A/dm², preferentemente entre 1,0 y 3,5 A/dm².

La invención se explicará a modo de ejemplo por medio de los siguientes ejemplos de realización, sin que la invención deba limitarse sin embargo a éstos.

Ejemplo de realización 1:

Un sustrato de hierro fundido se pone en contacto a una temperatura entre 33 °C y 36 °C y con una densidad de corriente ajustada de 1,0 a 3,5 A/dm² con una composición de electrolito del siguiente tipo:

ES 2 553 730 T3

	cloruro de zinc:	60-70 g/l
	cloruro de níquel x 6 H ₂ O:	100 - 130 g/l
5	cloruro de potasio:	190 - 220 g/l
	ácido bórico:	15 - 20 g/l
10	acetato de sodio * 3H ₂ O:	25 g/l
	ácido aminoacético:	30 g/l
	sacarina sódica:	2 - 4 g/l
15	benzalacetona:	0,025 - 0,20 g/l
	ortoclorobenzaldehído:	0,006 - 0,01 g/l
20	etoxilato de octanol:	0,8 - 1,2 g/l
	sal de potasio del naftol polialcoxilado sulfopropilado:	2,5 - 3,2 g/l

El valor de pH de la composición de electrolito descrita en este caso se encuentra entre 5 y 6.

25 Ejemplo de realización 2:

Un sustrato de hierro fundido se pone en contacto a una temperatura entre 33 °C y 36 °C y con una densidad de corriente ajustada de 1,0 a 3,5 A/dm² con una composición de electrolito del siguiente tipo:

30	cloruro de zinc:	60 - 70 g/l
	cloruro de níquel x 6 H ₂ O:	100 - 130 g/l
35	cloruro de potasio:	190 - 220 g/l
	ácido bórico:	15 - 20 g/l
	acetato de sodio * 3H ₂ O:	25 g/l
40	ácido aminoacético:	30 g/l
	sacarina sódica:	2 - 4 g/l
45	benzalacetona:	0,025 - 0,050 g/l
	ácido piridinsulfónico:	0,5 - 1,0 g/l
	etoxilato de octanol:	0,8 - 1,2 g/l
50	sal de potasio del naftol polialcoxilado sulfopropilado:	2,5 - 3,2 g/l

El valor de pH de la composición de electrolito descrita en este caso se encuentra entre 5 y 6.

55 Ejemplo de realización 3:

Se pusieron en contacto sustratos de acero y sustratos de acero para la galvanización en tambor a una temperatura entre 33 °C y 35 °C con una composición de electrolito del siguiente tipo:

60	cloruro de zinc:	60 - 76 g/l
	cloruro de níquel x 6 H ₂ O:	100 - 130 g/l
	cloruro de potasio:	190 - 220 g/l
65	ácido bórico:	15 - 20 g/l

ES 2 553 730 T3

	acetato de potasio:	25 g/l
	ácido aminoacético:	30 g/l
5	sacarina sódica:	2 - 4 g/l
	benzalacetona:	0,025 - 0,050 g/l
	ortoclorobenzaldehído:	0,008 - 0,012 g/l
10	etoxilato de octanol:	0,8 - 1,2 g/l
	sal de potasio del naftol polialcoxilado sulfopropilado:	2,5 - 3,2 g/l
15	Según esto se ajustó una densidad de corriente entre 0,5 y 1,0 A/dm ² . El valor de pH de la composición de electrolito se encontraba entre 5 y 6.	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de electrolito para la deposición de una capa de aleación de zinc-níquel con una proporción de níquel del 10 % al 18 % en masa sobre un sustrato, conteniendo la composición de electrolito iones zinc e iones níquel, **caracterizada por que** la composición de electrolito presenta ácido aminoacético y un acetato del grupo que está constituido por acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de amonio o mezclas de estos en una proporción molar de acetato:ácido aminoacético de 0,35 a 0,91.
- 10 2. Composición de electrolito de acuerdo con la invención 1, que presenta además al menos un haluro alcalino, preferentemente haluro de potasio, de manera especialmente preferente cloruro de potasio.
- 15 3. Composición de electrolito de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que presenta además ácido bórico.
- 15 4. Composición de electrolito de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que presenta además un sistema de agente formador de brillo.
- 20 5. Procedimiento para la deposición de una capa de aleación de zinc-níquel con una proporción de níquel del 10 % al 18 % en masa sobre un sustrato, en particular un sustrato de hierro fundido o de acero fundido, **caracterizado por que** para la deposición se pone en contacto el sustrato con una composición de electrolito de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 con aplicación de una corriente.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** el sustrato se pone en contacto a una temperatura entre 20 °C y 60 °C, preferentemente entre 30 °C y 40 °C, con la composición de electrolito.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizado por que** para la deposición de la capa se ajusta una densidad de corriente entre 0,5 y 5 A/dm², preferentemente entre 1,0 y 3,5 A/dm².