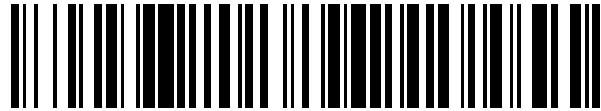


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 503**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 3/08 (2006.01)

C25D 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12717725 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2705176**

54 Título: **Baño de electrometalizado y método para producir capas de cromo oscuras**

30 Prioridad:

03.05.2011 EP 11164641

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

27.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHULZ, KLAUS-DIETER;
WACHTER, PHILIPP y
HARTMANN, PHILIP**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 578 503 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

Baño de electrometalizado y método para producir capas de cromo oscuras

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos y baños de metalizado para electrodeposición de una capa de cromo oscura. Más particularmente, la invención se refiere a métodos para emplear baños de electrometalizado de cromo trivalente que contienen compuestos de azufre. Además, la invención se refiere a depósitos de cromo oscuro y piezas a máquina que portan depósitos de cromo oscuro así como a su aplicación con fines decorativos.

Antecedentes de la invención

El interés por los depósitos de cromo oscuros ha comenzado ya con el desarrollo de depósitos de cromo procedentes de cromo hexavalente debido a su elevada resistencia frente a la corrosión y el desgaste y la elevada conductividad eléctrica y térmica. Se han usado revestimientos de cromo oscuro con fines decorativos y como revestimiento que absorbe la radiación para paneles de colectores solares.

A continuación, los depósitos de cromo que se originan a partir de cromo trivalente se convirtieron en el foco debido a su mejor tolerancia ambiental. De manera interesante, los primeros baños de electrometalizado de cromo trivalente aplicables se orientaron a la producción de revestimientos de cromo que tuvieran un color ligeramente más oscuro que los revestimientos resultantes de baños de electrometalizado de cromo hexavalente.

Pero el color de los revestimientos obtenidos a partir de cromo trivalente no fue suficientemente oscuro para cumplir las expectativas para partes decorativas o satisfacer los requisitos para colectores solares. Se desarrollaron unas cuantas estrategias para producir revestimientos de cromo oscuros a partir de cromo trivalente que están principalmente en el campo de los colectores solares.

La patente de Estados Unidos 4.196.063 de Barnes y Ward se refiere a baños de metalizado de cromo trivalente que contienen iones de cobalto o iones de hierro II e iones fosfato, alternativamente hierro III e hipofosfito, que producen depósitos de cromo negro con mejor conductividad eléctrica y térmica, mejor resistencia frente al desgaste y mejor tenacidad que los depósitos negros procedentes de baño de cromo hexavalente.

Selvam et al. (Metal Finishing, 1982, 107-112) llevaron a cabo una investigación sistemática sobre composiciones de baños de cromo trivalente y condiciones de electrometalizado de revestimientos de cromo negro a partir de estos baños para aplicación en dispositivos térmicos solares. Los depósitos negros con propiedades similares a los depósitos negros procedentes de baños de metalizado de cromo hexavalente se obtuvieron para composiciones de baños que contenían cloruro de cromo, cloruro de amonio y ácido oxálico. Además los autores mencionan las desventajas de la composición y el método de metalizado como formación de cloro, elevado consumo de ácido oxálico, control de pH crítico y depósitos negros no adherentes.

Abbot et al. (Trans Inst Met Fin, 2004, 82(1-2), 14-17) informan sobre la posibilidad de producir un revestimiento de cromo negro mediante electrodeposición a partir de un líquido iónico formado por cloruro de cromo trivalente y cloruro de colina que adicionalmente contiene cloruro de litio. Los depósitos de cromo negros son especialmente gruesos, adherentes y libres de fisuras y se asume que tienen una estructura nanocristalina.

Abdel Hamid (Surface & Coatings Technology 203, 2009, 3442-3449) presenta un depósito de cromo negro sobre acero que se metalizó a partir de una solución que contenía iones de cromo trivalentes, iones de cobalto y ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6) como agente oxidante. Las capas resultantes principalmente consistieron en cromo, óxido de cromo y óxido de cobalto. Revelaron buenas propiedades de absorbanza para energía solar y buena estabilidad térmica y, por tanto, fueron referidas como apropiadas para aplicaciones térmicas solares.

Los depósitos de cromo oscuros del estado de la técnica anteriormente mencionados presentan buenas propiedades para aplicaciones solares térmicas. Pero estos depósitos de cromo oscuros no son apropiados con fines decorativos ya que son mates, incluso cuando se depositan sobre superficies brillantes. Realmente, para los depósitos de cromo decorativos existe una demanda de revestimientos de cromo oscuros brillantes.

Se presentan diversos baños de electrometalizado de cromo trivalente que contienen compuestos de azufre.

La patente británica 1431639 de Barclay y Morgan se refiere a una solución de electrometalizado de cromo en la que la fuente de cromo comprende un complejo de cromo-tiocianato trivalente. El complejo de cromo-tiocianato conduce a la formación de una capa de cromo no fisurada, relativamente dura y brillante con buena resistencia frente a la corrosión y el proceso de metalizado tiene una mejor potencia de descarga y eficiencia de corriente que los baños convencionales de ácido crómico.

La patente de Estados Unidos 4.473.448 de Deeman se refiere a electrodeposición de cromo procedente de electrolitos que contienen iones de cromo trivalentes y bajas concentraciones de tiocianato o un espectro de otros compuestos que contienen azufre. El electrometalizado de una pieza de trabajo con estos electrolitos proporcionó electrodepósitos de cromo ligeramente coloreados.

La patente de Estados Unidos 4.448.648 de Barclay et al. divulga una solución de electrometalizado para metalizar cromo procedente de un estado hexavalente. La solución de electrometalizado contiene adicionalmente especies que contienen azufre que tienen un enlace S-S u O-O que favorece la deposición de cromo. Como resultado de ello, se requiere una baja concentración de cromo dentro del electrolito.

La solicitud de patente de Estados Unidos 2010/0243463 se refiere a un electrolito y un método para el revestimiento de cromo decorativo. El electrolito también contiene compuestos orgánicos que contienen azufre. El empleo de este electrolito da lugar a depósitos de aleación de cromo-azufre que son más resistentes frente a la corrosión especialmente en entornos que contienen cloruro de calcio.

Las solicitudes de patente de Estados Unidos US 2009/0114544 A1 y US 2007/0227895 A1 de Rousseau y Bishop divulgan un proceso y un baño de electrodeposición para generar depósitos de cromo funcionales cristalinos y nanogranulares. El baño de electrodeposición incluye cromo trivalente, una fuente de azufre divalente, y opcionalmente iones ferrosos. Los intentos de los presentes inventores para producir depósitos de cromo decorativos a partir del electrolito T7 descrito que contienen sulfato ferroso y ácido tiosalicílico no resultaron satisfactorios. Realmente, no se pudieron generar depósitos cuando se emplean valores de pH de 2,8 y 4,2 dentro del electrolito a densidades de corriente de 10, 20, 30 y 40 A/dm².

Objetivo de la invención

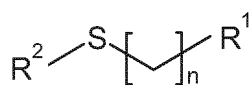
Los baños y métodos de electrodeposición del estado de la técnica para depositar capas de cromo negro muestran un número de desventajas tales como la producción de superficies opacas, empleando cobalto ambientalmente crítico, níquel, fluoruro o iones fosfato, y otras desventajas mencionadas con anterioridad. Los baños y métodos de metalizado para electrodeposición de cromo de estado trivalente con fines decorativos se destinaron a obtener capas de cromo tan ligeras como las capas procedentes de baños de cromo hexavalente. De este modo, todavía existe una demanda no satisfecha de baños de cromo trivalente y métodos para depositar capas de cromo oscuro brillantes sobre piezas a máquina con fines decorativos.

Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un baño de electrometalizado y un método para depositar capas de cromo oscuras, brillantes con fines decorativos que contrarresten las desventajas del estado de la técnica. Es otro objetivo proporcionar un baño de electrometalizado y un método de deposición de capas de cromo oscuras a partir de cromo trivalente que sean de color más oscuro que los depósitos de cromo decorativos presentados mediante el estado de la técnica. Además, es un objetivo proporcionar un baño de electrometalizado y un método de deposición de capas de cromo oscuras a partir de cromo trivalente que sean más brillantes que los depósitos de cromo negro para aplicaciones térmicas solares. Además, es un objetivo proporcionar un baño de electrometalizado y un método de deposición de capas de cromo negras a partir de cromo trivalente sin emplear la co-deposición de componentes ambientalmente críticos como cobalto, níquel, fluoruro o iones fosfato. Además, es un objetivo proporcionar un baño de electrometalizado y un método de deposición de capas de cromo oscuras a partir de cromo trivalente que son de un color oscuro uniforme.

Sumario de la invención

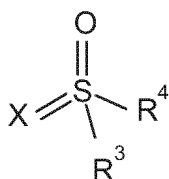
Estos objetivos se logran mediante un baño de electrodeposición de acuerdo con la reivindicación 1 y un método de acuerdo con la reivindicación 11 para depositar una capa de cromo sobre una pieza a máquina mediante aplicación de dicho baño de electrodeposición, comprendiendo dicho baño de electrodeposición:

- (A) iones de cromo trivalentes;
- (B) iones de carboxilato;
- (C) al menos una sustancia reguladora de pH; y
- (D) al menos un agente de coloreado seleccionado entre compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula (I) general



(Fórmula I)

en la que n, R¹ y R² tienen los significados que se definen a continuación, o que tienen la Fórmula (II) general



(Fórmula II)

en la que =X, R³ y R⁴ tienen los significados que se definen a continuación, o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaina; o una mezcla de compuestos de Fórmula (I) o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaina; o una mezcla de compuestos de Fórmula (II) o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaina; y una mezcla de compuestos de Fórmula (I) y (II) o sus sales, formas tautoméricas o estructuras de betaina.

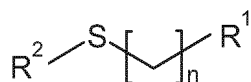
La adición del agente de coloreado seleccionado entre compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) o la Fórmula (II) al baño de electrometalizado anteriormente mencionado tiene como resultado depósitos de cromo de un color oscuro muy atractivo. La adición de más de un agente de coloreado además intensifica el color oscuro o modifica el tono del color oscuro.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un baño de electrometalizado para depositar una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina y a un método para aplicar dicho baño de electrometalizado.

El baño de electrometalizado para deposición de una capa de cromo oscuro sobre una pieza a máquina comprende:

- (A) iones de cromo trivalente;
- (B) iones de carboxilato;
- (C) al menos una sustancia de regulación de pH; y
- (D) al menos un agente de coloreado seleccionado entre compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula (I) general



(Fórmula I)

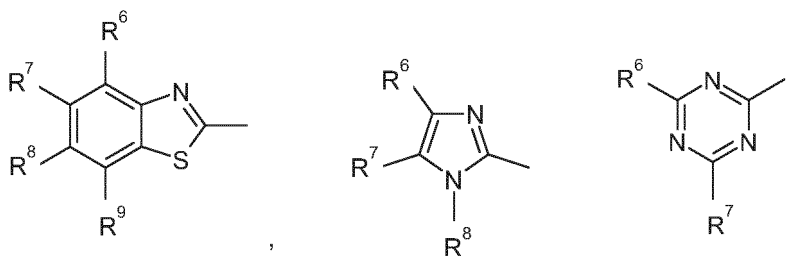
en la que

n, p, q son independientemente uno de otro números enteros de 0 a 4;

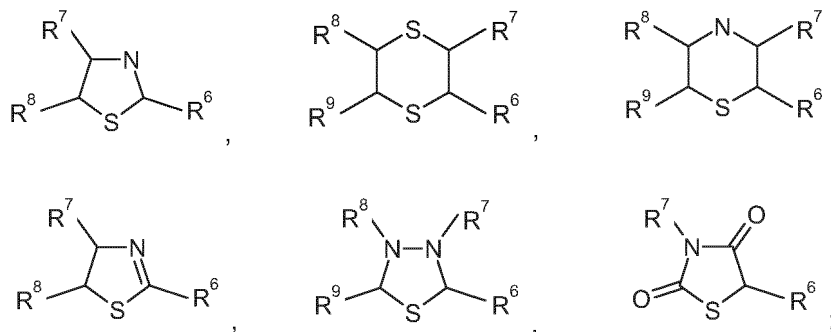
R¹ representa -H, -OH, -COOH, -COOCH₃, -CO-OCH₂-CH₃, -(OCH₂-CH₂)_m-OH, -CH(-NH₂)-COOH, -CH(-NH-CH₃)-COOH, -CH(-N(-CH₃)₂)-COOH, -CH(-NH₂)-CO-OCH₃, -CH(-NH₂)-CO-OCH₂-CH₃, -CH(-NH₂)-CH₂-OH, -CH(-NH-CH₃)-CH₂-OH, -CH(-N(CH₃)₂)-CH₂-OH, -SO₃H;

m representa un número entero de 5 a 15;

R² representa -H, -OH, -(CH₂)_p-OH, -(CH₂)_pC(-NH₂)=NH, -CH₂-CH₂-(-O-CH₂-CH₂)_m OH, -R⁵, -(CH₂)_q-COOH, -(CH₂)_q-CO-OCH₃, -(CH₂)_q-CO-OCH₂-CH₃, -(CH₂)_q-S-(CH₂)₂-OH, -CS-CH₃, -CS-CH₂-CH₃, -CS-CH₂-CH₂-CH₃, -CN,



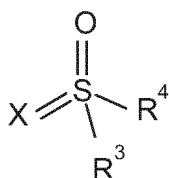
R¹ y R² juntos representan una estructura de cadena lineal con el fin de generar una de las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de la Fórmula (I)



R^5 representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃;

5 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 representan independientemente uno de otro -H, -NH₂, -SH, -OH, -CH₃, -CH₂-CH₃, -COOH, -SO₃H;

o que tienen la Fórmula (II)



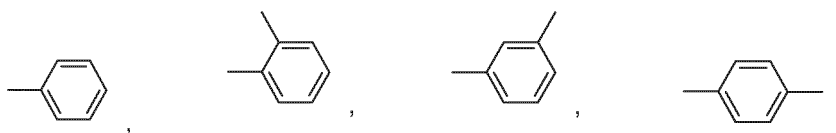
(Fórmula II)

10

en la que

=X representa =O, un par de electrones libre;

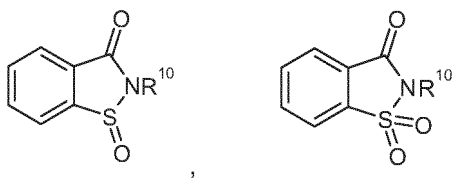
15 R^3 representa -R⁵, -CH=CH₂, -CH₂-CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CH₂-CH₂-CH=CH₂, CH₂-CH-CH-CH₃, -CH=CH-CH₂-CH₃, -C≡CH, -CH₂-C≡CH, -C≡C-CH₃, -CH₂-CH₂-C≡CH, -CH₂-C≡C-CH₃, -C≡C-CH₂-CH₃, -C(-NH₂)=NH,



20 R^4 representa -R⁵, -OR⁵, -(CH₂)_r-CH(-NH₂)-COOH, -(CH₂)_r-CH(-NH-CH₃)-COOH, -(CH₂)_r-CH(-N(CH₃)₂)-COOH, -(CH₂)_r-CH(-NH₂)-CO-OCH₃, -(CH₂)_r-CH(-NH₂)-CO-OCH₂-CH₃;

r es un número entero de 0 a 4;

25 R^3 y R^4 juntos representan una estructura de cadena lineal con el fin de generar una de las siguientes estructuras de anillo incluyendo el átomo de azufre central de Fórmula (II)



R^{10} representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-SO₃H;

30 o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína; o una mezcla de compuestos de Fórmula (I) o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína; o una mezclas de compuestos de Fórmula (II) o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína; y una mezcla de compuestos de Fórmula (I) y (II) o sus sales, formas tautoméricas o estructuras de betaína.

En una realización preferida de la presente invención el baño de electrometalizado para deposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina comprende además iones cloruro. Esta realización del baño de la invención se denomina un baño basado en cloruro o electrolito a lo largo de la presente invención. El baño de electrodeposición basado en cloruro para deposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina además puede comprender iones bromuro y/o iones ferrosos.

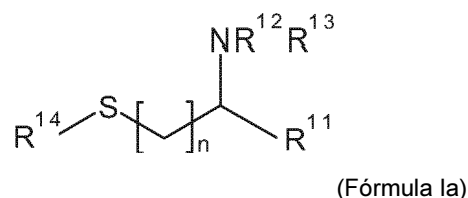
En una realización preferida adicional de la presente invención el baño de electrometalizado para deposición de una capa de cromo oscura sobre la pieza a máquina no comprende iones halogenuro, en particular no contiene iones cloruro. Esta realización del baño de la invención se denomina un baño basado en sulfato o electrolito a lo largo de toda la presente invención. El baño de electrometalizado basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina se encuentra libre de iones halogenuro, en particular iones cloruro y/o iones bromuro. El baño de electrometalizado basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza de trabajo puede comprender iones sulfato y/o iones ferrosos.

En una realización preferida de la presente invención el baño de electrometalizado basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina comprende una mezcla de compuestos de Fórmula (I) o sus sales, formas tautoméricas o estructuras de betaína. En una realización preferida de la presente invención el baño de electrometalizado basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina comprende una mezcla de compuestos de Fórmula (II) o sus sales, formas tautoméricas o estructuras de betaína.

En una realización más preferida de la presente invención, el baño de electrometalizado basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina comprende una mezcla de compuestos de Fórmulas (I) y (II) o sus sales, formas tautoméricas o estructuras de betaína.

Cuando se selecciona al menos un agente de coloreado entre compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula general (I), R^1 no es H si R^2 es H; o R^2 no es H si R^1 es H.

En una realización más preferida de la presente invención, al menos un agente de coloreado está seleccionado entre compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula general (I a):



en la que

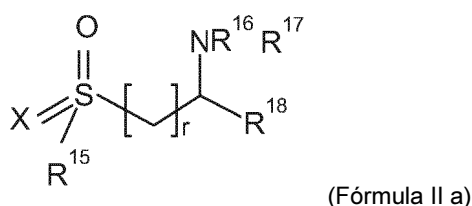
R^{11} representa -COOH, -CO-OCH₃, -CO-OCH₂-CH₃, -CH₂-OH;

R^{12} y R^{13} independientemente uno de otro representan -H, -CH₃;

R^{14} representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -(CH₂)_q-COOH;

n y q tienen los significados que se definen en la Fórmula (I).

En una realización más preferida de la presente invención, al menos un agente de coloreado está seleccionado entre compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula general (II a):



en la que

R^{15} representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃;

R^{16} y R^{17} independientemente uno de otro representan -H, -CH₃;

R^{18} representa -COOH, -CO-OCH₃, -CO-OCH₂-CH₃;

5 =X y r tienen los significados que se definen en la Fórmula (II).

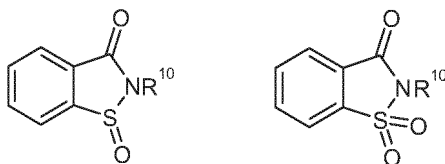
En una realización más preferida de la presente invención, al menos un agente de coloreado está seleccionado entre compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula general (I), en la que

10 R^1 es -OH, y

R^2 está seleccionado entre el grupo que consiste en -(CH₂)_q-OH, -(CH₂)_q-S-(CH₂)₂-OH; y q tiene el significado que se ha definido en la Fórmula (I).

15 En una realización más preferida de la presente invención al menos un agente de coloreado está seleccionado entre compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula general (II), en la que:

20 R^3 y R^4 representan juntos una estructura de cadena lineal con el fin de producir las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de la Fórmula (II)

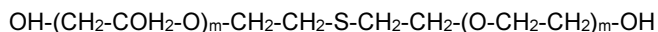


R^{10} representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃ y -CH₂-CH₂-SO₃H.

25 En la realización más preferida de la presente invención, al menos un agente de coloreado está seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen azufre que comprende:

- (1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol,
- (2) Ácido tiazolidin-2-carboxílico,
- 30 (3) Etoxilato de tiodiglicol,
- (4) Ácido 2-amino-3-etilsulfanil-propiónico,
- (5) 3-(3-Hidroxi-propilsulfanil)-propan-1-ol,
- (6) Ácido 2-amino-3-carboximetilsulfanil-propiónico,
- (7) 2-Amino-4-metilsulfanil-butan-1-ol,
- 35 (8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico,
- (9) Ácido 2-amino-4-etilsulfanil-butírico,
- (10) Ácido 3-carbamimidossulfanil-propan-1-sulfónico,
- (11) Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propiónico,
- (12) Tiomorfolina,
- 40 (13) 2-[2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol,
- (14) 4,5-Dihidro-tiazol-2-ilamina,
- (15) Ácido tiocianico,
- (16) Ácido 2-amino-4-metanosulfanil-butírico,
- (17) 1,1-Dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona,
- 45 (18) Ácido prop-2-in-1-sulfónico,
- (19) Metanosulfonilmetano, y
- (20) Ácido 2-(1,1,3-trioxi-1,3-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-2-il)-etanosulfónico.

50 El etoxilato de tiodiglicol se comercializa por parte de BASF SE con el nombre comercial de Lugalvan® HS 1000. Se prepara mediante etoxilación de tiodiglicol bajo catálisis de KOH a una temperatura de 130 °C. Se neutraliza el hidróxido de potasio mediante adición de ácido acético cuando se concluye la etoxilación. La etoxilación se conoce por parte de la persona experta en la materia. El etoxilato de tiodiglicol tiene la siguiente fórmula general:



55 El peso molecular del etoxilato de tiodiglicol es de aproximadamente 1000 g/mol y m es de aproximadamente 10 como se divulga en el documento US 2011/0232679 A1.

Dependiendo de los sustituyentes de los compuestos que contienen azufre de la presente invención, uno puede ser capaz de formar sales con ácidos o bases. De este modo, por ejemplo, si existen sustituyentes básicos o grupos en la molécula que contiene azufre, se pueden formar sales con ácidos orgánicos o inorgánicos. Los ejemplos de ácidos apropiados para dicha formación de sal de adición de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido cítrico, ácido fórmico y otros ácidos carboxílicos minerales bien conocidos por los expertos en la técnica. Las sales se preparan mediante contacto de la forma de base libre con una cantidad suficiente del ácido deseado para producir una sal de manera convencional.

Además, si existen sustituyentes ácidos o grupos en la molécula que contiene azufre, se pueden formar sales con bases orgánicas e inorgánicas tales como, por ejemplo, LiOH, NaOH, KOH, NH₄OH, hidróxido de tetraalquilamonio y similares.

En el contexto de la presente invención, se pretende que se incluyan todas las formas estereoisoméricas de los compuestos que contienen azufre de la presente invención, así como también su amina cuaternaria, solvato, estructura de betaina y formas tautoméricas, si dichas formas y estructuras son posibles para los compuestos que contienen azufre de la presente invención.

El término "esteroisómero", según se usa en la presente memoria, incluye todas las posibles formas estereoisoméricas, incluyendo todas las formas quirales, diastereoméricas, racémicas y todas las formas de isómero geométrico de un compuesto que contiene azufre.

El término "tautómero", según se usa en la presente memoria, incluye todas las formas tautoméricas posibles de los compuestos que contienen azufre de la presente invención.

La expresión "estructura de betaina", según se usa en la presente memoria, incluye un tipo específico de zwitterión, es decir, un compuesto químico neutro con grupo funcional catiónico cargado, tal como un ión de amonio cuaternario que no porta un átomo de hidrógeno, y con un grupo funcional cargado negativamente, tal como un grupo carboxilato, que puede no estar en posición adyacente al sitio catiónico.

La concentración de al menos un agente de coloreado de acuerdo con las Fórmula (I) o (II) en los baños de electrometalizado de la invención es de al menos 0,01 g/l, preferentemente al menos 0,05 g/l, más preferentemente al menos 0,1 g/l, incluso más preferentemente 0,5 g/l y del modo más preferido 1 g/l. La concentración de al menos un agente de coloreado de acuerdo con las Fórmulas (I) o (II) en los baños de electrometalizado de la invención es como máximo de 100 g/l, preferentemente como máximo 50 g/l, más preferentemente como máximo 25 g/l, incluso más preferentemente como máximo 10 g/l y del modo más preferido como máximo 5 g/l.

La adición del agente de coloreado seleccionado entre compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) o la Fórmula (II) o la adición de una mezcla de agente de coloreado seleccionados entre compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y/o la Fórmula (II) para los baños de electrometalizado mencionados anteriormente tiene como resultado depósitos de cromo de color oscuro muy atractivo.

Dependiendo del compuesto que contiene azufre o la mezcla de compuestos que contienen azufre empleados con los baños de electrometalizado de la invención o mediante el método de electrodeposición de la invención, el color oscuro del depósito de cromo resultante varía en cuanto a oscuridad o ausencia de luz y tono. El color oscuro del depósito de cromo resultante se midió mediante un colorímetro y el color se describe mediante el sistema de espacio de color L*a*b* (introducido en 1976 por la Commission Internationale de l'Eclairage). El valor L* indica ausencia de luz y a* y b* indican direcciones de color. Un valor positivo de a* indica un color rojo mientras que un valor negativo de a* significa un color verde. Un valor positivo de b* indica un color amarillo y un valor negativo de b* indica un color azul. Cuando los valores absolutos de a* y b* aumentan, la saturación de colores también aumenta. El valor de L* varía de cero a 100, en el que cero indica negro y 100 significa blanco. De este modo, para los depósitos de cromo de la presente invención se desea un valor bajo de L*.

Los valores de L* de los depósitos de cromo procedentes de baños convencionales de cromo hexavalente sobre la parte superior de una capa de níquel brillante se midieron hasta un intervalo entre 88 y 87. Los valores L* de los depósitos de cromo procedentes de baños convencionales de cromo trivalente que contenían por debajo de 120 ppm de iones de hierro II sobre la parte superior de una capa de níquel brillante se determinaron en un intervalo entre 84 y 80. Los valores de L* de depósitos de cromo procedentes de baños de cromo trivalente que contenían entre 120 y 450 ppm de iones de hierro II de una capa de níquel brillante se cuantificaron en un intervalo entre 82 y 78.

Los valores de L* de los depósitos de cromo oscuros de la presente invención varían de < 78 a 50, preferentemente de 75 a 55, más preferentemente de 70 a 60, incluso más preferentemente de 65 a 55, y del modo más preferido de 60 a 50. De este modo, el color oscuro de los depósitos de cromo oscuros de la presente invención varía de negro grisáceo a gris oscuro.

Los valores de b^* de los depósitos de cromo oscuro de la presente invención están dentro del intervalo de -7,0 a +7,0, preferentemente dentro del intervalo de -5,0 a +5,0, y más preferentemente dentro del intervalo de -3,0 a +3,0. De este modo, el tono del color oscuro de los depósitos de cromo oscuros de la presente invención varía de amarillento o marrónáceo a azulado o grisáceo.

Los valores de a^* de los depósitos de cromo oscuros de la presente invención están dentro del intervalo de -2,0 a +2,0. De este modo, la tonalidad de color oscuro de los depósitos de cromo oscuros de la presente invención apenas se ve afectada por el valor de a^* y las pequeñas desviaciones de a^* dentro del color de los depósitos de cromo oscuros no son visibles por el ojo humano. Los valores de L^* , a^* y b^* para los depósitos de cromo producidos con un baño de electrometalizado y mediante un método de la presente invención se muestran para un espectro de agentes de coloreado individuales en la Tabla 1.

Los valores de L^* para revestimientos de cromo obtenidos con los baños de electrometalizado de la invención que contienen únicamente un agente de coloreado, están siempre por debajo de 78. De este modo, los revestimientos de cromo obtenidos con los baños de electrometalizado de la invención que contienen un agente de coloreado son siempre más oscuros que el revestimiento de cromo resultante del baño de electrometalizado sin ninguno de los agentes de coloreado de la presente invención. Además de los revestimientos de cromo obtenidos con los baños de electrometalizado de la invención que contienen un agente de coloreado también son más oscuros que los revestimientos resultantes de los baños convencionales de cromo trivalente o hexavalente o de los baños de cromo que contienen iones de hierro II mencionados con anterioridad.

El color oscuro de los depósitos de cromo oscuros que son el resultado de baños de electrodeposición que contienen más de un agente de coloreado son siempre más oscuros que los depósitos de cromo obtenidos con un baño de electrodeposición que contiene únicamente un agente de coloreado, cuando se aplica en concentraciones similares.

En una realización más preferida de la presente invención los baños de electrometalizado comprenden mezclas de dos o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I). Se prefieren mezclas de dos o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I), en la que al menos un agente de coloreado está seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen azufre: (1), (7), (8), (9), (10), (13), (14) y (15). Las más preferidas son mezclas de dos o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I), en la que al menos un agente de coloreado está seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen azufre: (1), (8), (13) y (15).

En una realización más preferida de la presente invención los baños de electrometalizado comprenden mezclas de dos o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (II). Se prefieren más mezclas de dos o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (II), en la que al menos un agente de coloreado está seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen azufre: (16), (17) y (20). Del modo más preferido, son mezclas de dos o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (II), en las que al menos un agente de coloreado está seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen azufre: (16) y (17).

En una realización más preferida de la presente invención el baño de electrometalizado comprende mezclas de uno o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) con uno o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (II). Se prefieren más las mezclas de dos o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II), en los que al menos un agente de coloreado está seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen azufre: (1), (7), (8), (9), (10), (13), (14) y (15). Además, se prefieren más mezclas de dos o más agentes de coloreado seleccionados entre el grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II), en los que al menos un agente de coloreado está seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen azufre: (16), (17) y (20). Incluso se prefieren más las mezclas de compuestos (1), (7), (8), (9), (10), (13), (14) y (15) con cualquiera de los compuestos (16), (17) y (20). Del modo más preferido, mezclas de compuestos (1) y/o (8) con (15) y/o (17).

La adición de más de un agente de coloreado, es decir, una mezcla de agentes de coloreado, seleccionados entre compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y/o la Fórmula (II) a los baños de electrometalizado anteriormente mencionados también tiene como resultado depósitos de cromo de color oscuro muy atractivo. Si la mezcla de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y/o la Fórmula (II) está presente en los baños de electrometalizado de la invención, el color oscuro de los depósitos de cromo de la invención es incluso más oscuro o se ve modificado en cuanto a tono en comparación con los baños de electrometalizado de la invención que contienen únicamente un agente de coloreado.

Los valores de L^* , a^* y b^* para los depósitos de cromo producidos con un baño de electrometalizado basado en cloruro y mediante un método de la presente invención que usa mezclas de agentes de coloreado se proporcionan

en las Tablas 2, 5 y 7.

Los valores de L*, a* y b* para los depósitos de cromo producidos con un baño de electrometalizado basado en sulfato y mediante un método de la presente invención que usa mezclas de agentes de coloreado se proporcionan en el Ejemplo 8 y la Tabla 8.

Además, la deposición de cromo mediante baños de electrometalizado y el método de electrometalizado de la presente invención tiene como resultado una distribución uniforme del color oscuro sobre las piezas de máquina metalizadas planas así como sobre las piezas a máquina con una superficie con estructura compleja. Esto se muestra en el Ejemplo 5 y la Tabla 5.

Además, la estructura, es decir, el aspecto de brillo o mate, de la superficie de la pieza a máquina o de al menos una capa de metal que se deposita sobre la parte superior de la superficie de la pieza a máquina y bajo la capa de cromo oscuro de la invención se conserva mediante el empleo de los constituyentes de los baños de electrometalizado de la invención y el método de electrometalizado de la invención dentro de determinados intervalos de concentración como se describe en la presente memoria. De este modo, los baños de electrometalizado y el método de electrometalizado de la presente invención también se adaptan para producir capas de cromo oscuras sobre piezas a máquina, en las que las capas de cromo oscuras presentan diferentes grados de aspecto de brillo o mate. Preferentemente, los baños de electrometalizado y el método de electrometalizado de la presente invención se emplean para generar una capa de cromo oscuro brillante sobre las piezas a máquina.

Los baños de electrometalizado de la invención además comprenden iones de cromo trivalente. La concentración de los iones de cromo trivalente en los baños de electrometalizado varía de 5 g/l a 25 g/l, más preferentemente de 5 g/l a 20 g/l y del modo más preferido de 8 g/l a 20 g/l. La concentración de los iones de cromo trivalente en los baños de electrometalizado basados en cloruro varía de 15 g/l a 25 g/l, más preferentemente de 18 g/l a 22 g/l y del modo más preferido es de 20 g/l. La concentración de los iones de cromo trivalente en los baños de electrometalizado basados en sulfato varía de 5 g/l a 20 g/l, más preferentemente de 5 g/l a 15 g/l, y del modo más preferido de 8 g/l a 20 g/l. Los iones de cromo trivalente se pueden introducir en forma de cualquier sal compatible y soluble en el baño tal como cloruro de cromo hexahidratado, sulfato de cromo, formiato de cromo, acetato de cromo, sulfato de cromo básico ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), cromo alum ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) y similares. Preferentemente, los iones de cromo se introducen en forma de sulfato de cromo básico.

Preferentemente, los baños de electrometalizado están sustancialmente libres de cromo hexavalente, y preferentemente el cromo de la solución está sustancialmente presente como cromo trivalente antes del metalizado.

El baño de electrometalizado de la invención comprende iones de carboxilato. Los iones de carboxilato actúan como un agente de formación de complejos de los iones de cromo presentes manteniéndolos en solución. Los iones de carboxilato comprenden iones de formiato, iones de acetato, iones de citrato, iones de malato o sus mezclas, de los cuales se prefieren el ión de formiato o el ión de malato. En los baños de electrometalizado basados en cloruro los iones de carboxilato comprenden iones de formiato, iones de acetato, iones de citrato, o sus mezclas, de los cuales se prefieren los iones de formiato. En los baños de electrometalizado basados en sulfato los iones de carboxilato comprenden iones de citrato, iones de malato y sus mezclas, de los cuales se prefiere el ión de malato. Los iones de carboxilato se emplean en concentraciones que varían de 5 g/l a 35 g/l, más preferentemente de 8 g/l a 30 g/l, del modo más preferido de 8 g/l a 25 g/l. En los baños de electrometalizado basados en cloruro los iones de carboxilato se emplean en concentraciones que varían de 15 g/l a 35 g/l, más preferentemente de 20 g/l a 30 g/l. En los baños de electrometalizado basados en sulfato los iones de carboxilato se emplean en concentraciones que varían de 5 g/l a 35 g/l, más preferentemente de 8 g/l a 20 g/l. Una relación molar de grupos carboxilato con respecto a iones de cromo de 1:1 a 1,5:1 se usa con relaciones de 1,1:1 a 1,2:1 preferidas. También se pueden emplear aminoácidos tales como glicina o ácido aspártico como agentes de formación de complejos.

Los baños de electrometalizado de la invención además comprenden al menos una sustancia de regulación de pH. Al menos una sustancia reguladora de pH en los baños de electrometalizado puede ser cualquier sustancia que exhiba propiedades de regulación de pH, tal como ácido bórico, borato de sodio, un ácido carboxílico, un agente de formación de complejos, un amino ácido, un sulfato de aluminio, más preferentemente ácido bórico o borato de sodio. La concentración de la sustancia reguladora de pH en el baño de electrometalizado varía de 50 g/l a 250 g/l, más preferentemente de 50 g/l a 150 g/l. En el caso de ácido bórico o borato de sodio la concentración de iones de borato varía de 50 g/l a 70 g/l, más preferentemente de 55 g/l a 65 g/l.

En una realización más preferida de la presente invención, el baño de electrometalizado basado en cloruro además comprende iones de cloruro. La cantidad puede variar hasta la máxima permitida por las consideraciones de solubilidad. Generalmente, se introduce el cloruro en el baño como el anión de la sal de conductividad, por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio; como cloruro de cromo que puede opcionalmente usarse para complementar al menos parte del requisito de cromo, y/o como ácido clorhídrico, que es un medio apropiado para ajustar el pH del baño. El contenido de cloruro varía de 50 g/l a 200 g/l, más preferentemente de 100 g/l a 150 g/l.

En una realización más preferida de la presente invención, el baño de electrometalizado basado en cloruro además comprende iones de bromuro. La concentración de iones de bromuro en el baño de electrometalizado varía de 5 g/l a 20 g/l, más preferentemente de 10 g/l a 15 g/l. Los iones de bromuro se pueden introducir en cualquiera sal soluble en el baño, tal como bromuro de amonio, bromuro de potasio y bromuro de sodio.

Los baños de electrometalizado comprenden además iones ferrosos. La concentración de iones ferrosos en el baño de electrometalizado varía de 40 mg/l a 280 mg/l. Los iones ferrosos se pueden introducir en forma de cualquier sal soluble en el baño, tal como sulfato ferroso. Los iones ferrosos se usan preferentemente en baños de electrometalizado de cromo trivalente basados en cloruro de la presente invención.

Los iones ferrosos tienen diversos efectos beneficiosos sobre el rendimiento de metalizado y sobre los depósitos de cromo logrados mediante los baños de electrometalizado de la invención.

Si el electrolito de la invención contiene adicionalmente iones ferrosos, se mejora la velocidad de deposición del cromo. Esto se muestra en el Ejemplo 6 en el que se usó el electrolito de base del Ejemplo 1 (basado en cloruro) que contiene adicionalmente el agente de coloreado (17). El espesor de cada capa de cromo resultante y su contenido de hierro co-depositado se midieron mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X (espectrometría XRF), que se conoce bien por parte de las personas expertas en la técnica. Los detalles de las mediciones de espectrometría XRF se describen en el Ejemplo 6.

Si el electrolito no contiene iones ferrosos, la capa de cromo lograda tuvo un espesor de únicamente 0,06 μm (Tabla 6). Si el electrolito contuvo 200 mg/l de iones ferrosos pero sin agente de coloreado, la capa de cromo lograda tuvo un espesor mucho mejor de 0,88 μm . De manera interesante, si el electrolito presentó la misma cantidad de iones ferrosos más agente de coloreado (17), la capa de cromo lograda también tuvo un espesor mayor (0,21 μm) que sin iones ferrosos. De este modo, parece que el agente de coloreado reduce la velocidad de deposición de cromo. Por el contrario, los iones ferrosos mejoran la velocidad de deposición y este efecto está todavía activo en presencia de un agente de coloreado. De este modo, los iones ferrosos contrarrestan de manera beneficiosa y hacen caso omiso del efecto del agente de coloreado sobre la velocidad de deposición.

Además, la presencia de iones ferrosos en el electrolito de la invención tiene efectos beneficiosos sobre las capas de cromo depositadas. Si el electrolito de la invención, en particular el electrolito basado en cloruro, contiene adicionalmente iones ferrosos se evitan diversos defectos de las capas de cromo, tales como turbidez blanca en áreas de elevada densidad de corriente y aspecto rayado o manchado de las capas de cromo. En lugar de ello, las capas de cromo se depositan uniformemente con una buena potencia de descarga y muestran un color y tono uniformes.

Adicionalmente, los iones ferrosos presentes en los electrolitos de la invención contribuyen al color oscuro de los depósitos de cromo. Ya se ha mencionado que los valores de L^* de los depósitos de cromo procedentes de baños de cromo trivalente que contienen iones ferrosos en la parte superior de la capa de níquel brillante varían entre 84 y 78. En el Ejemplo 7 el electrolito de base del Ejemplo 1 se usó con diferentes concentraciones de iones ferrosos mientras que la concentración de uno o más agentes de coloreado se mantuvo constante. Además, se depositaron las capas a partir del electrolito de base del Ejemplo 1 que no tenía ni agentes de coloreado ni iones ferrosos como ejemplo comparativo. Los valores de L^* , a^* y b^* de las capas de cromo depositadas a partir de estos electrolitos se midieron (Tabla 7). El valor de L^* para el ejemplo comparativo fue de 82,6. Los valores de L^* de los depósitos procedentes del electrolito que contenía uno o más agentes de coloreado (iones no ferrosos) son normalmente de aproximadamente 10 unidades o incluso menos que el valor L^* del experimento de control. De este modo, los depósitos de cromo resultantes de los electrolitos que contienen agentes de coloreado pero no iones ferrosos son ya mucho más oscuros que el ejemplo comparativo. Los valores de L^* de los depósitos procedentes del electrolito que contiene iones ferrosos además de agentes de coloreado muestran que los depósitos de cromo se vuelven más oscuros con concentraciones crecientes de iones ferrosos. De este modo, los iones ferrosos contribuyen al color oscuro de los depósitos de cromo, incluso en presencia de agentes de coloreado.

Esto viene apoyado de forma adicional por los descubrimientos presentados en el Ejemplo 6 (véase anteriormente). En este Ejemplo también se midió el contenido de hierro co-depositado en las capas de cromo. Las capas de cromo depositadas a partir del electrolito que contiene 200 mg/l de iones ferrosos pero sin agente de coloreado mostraron un contenido de hierro entre un 7,5 y un 7,8 %. El mismo electrolito que contenía un agente de coloreado además de iones ferrosos dio como resultado un depósito de cromo que contenía aproximadamente 3 veces de hierro. Este aumento elevado e inesperado de la codeposición de hierro en una depósito de cromo cuando está presente un agente de coloreado de la presente invención en el electrolito contribuye adicionalmente al color oscuro de los depósitos de cromo de la presente invención.

De este modo, la contribución de los iones ferrosos al color más oscuro de los depósitos de cromo de la presente invención no solo se debe al efecto ya conocido de los iones ferrosos para producir un tono más oscuro en los depósitos de cromo. El color oscuro del depósito de cromo de la presente invención se basa también en un efecto sinérgico entre los iones ferrosos y los agentes de coloreado dentro de un baño de la presente invención dando como resultado una cantidad considerablemente más elevada de hierro codepositado.

Los efectos beneficiosos de los iones ferrosos en los baños de electrometalizado de la presente invención se observan principalmente cuando los iones ferrosos están en el intervalo de concentración anteriormente dado. La deposición de las capas de cromo oscuras a partir del electrolito de la invención también es posible sin iones ferrosos o con iones ferrosos por debajo o por encima del intervalo de concentración descrito. Pero en el caso de los electrolitos basados en cloruro, las capas de cromo resultantes con frecuencia muestran los defectos descritos con anterioridad.

Adicionalmente, el baño de electrometalizado además comprende cantidades controladas de sales de conductividad que normalmente comprenden sales de metal alcalino o metal alcalino térreo y ácidos fuertes tales como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Entre las sales de conductividad apropiadas están sulfatos de potasio y sodio y cloruros así como también cloruro amónico y sulfato amónico. Las sales de conductividad se emplean normalmente en cantidades que varían de 1 g/l a 300 g/l o más para obtener la conductividad de requisito.

El baño de electrometalizado puede comprender además al menos un tensioactivo. Al menos un tensioactivo usado en el baño de electrometalizado es normalmente catiónico o preferentemente aniónico, por ejemplo, sulfosuccinatos tales como diamil sulfosuccinato de sodio, sulfonatos de alquilo benceno que tienen de 8 a 20 átomos de carbono alifáticos, tales como dodecil benceno sulfonato de sodio; sulfatos de alquilo que tienen de 8 a 20 átomos de carbono, tales como lauril sulfato de sodio; sulfatos de éter de alquilo, tales como lauril polietoxi sulfatos de sodio; y alcoholes grasos tales como alcohol octílico. No obstante, se ha determinado que la naturaleza exacta del tensioactivo no resulta crítica para el rendimiento del baño de metalizado de la presente invención. La concentración de tensioactivo en el baño de electrometalizado se emplea en cantidades que varían de 0,001 g/l a 0,05 g/l, más preferentemente de 0,005 g/l a 0,01 g/l.

El valor de pH del baño de electrometalizado está entre 2,0 - 4,0. Si el baño de electrometalizado está libre de iones halogenuro, en particular de iones de cloruro, el valor de pH está preferentemente entre 3,0 y 4,0, más preferentemente entre 3,4 - 3,6. Si el baño de electrometalizado de la invención también contiene iones de cloruro, el valor de pH es preferentemente de entre 2,5 - 3,2, más preferentemente entre 2,6 - 3,1. El valor de pH del baño de electrometalizado se ajusta con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

Los baños de electrometalizado de la presente invención no comprenden cobalto, níquel, fluoruro o iones de fosfato. Los baños de electrometalizado de la invención tampoco comprenden compuestos que contienen flúor o fósforo. Los depósitos de cromo oscuros de la presente invención únicamente se obtienen mediante los baños de electrometalizado de la invención que comprenden los agentes de coloreado de acuerdo con las Fórmulas (I) y (II) y opcionalmente los iones ferrosos. No se requieren compuestos que contengan níquel, cobalto, flúor ni fósforo para obtener los depósitos de cromo mediante los baños de electrometalizado y el método de la presente invención.

Los componentes descritos anteriormente de los baños de electrometalizado de la invención se disuelven en agua.

Los baños de electrometalizado pueden estar formados mediante disolución de sales solubles en agua de las especies requeridas en agua en una cantidad suficiente para proporcionar la concentración deseada. Las especies catiónicas pueden añadirse, si se desea, de forma total o parcial como bases tales como, por ejemplo, amoníaco acuoso. Las especies aniónicas se pueden añadir, al menos en parte, como ácidos, por ejemplo, ácido clorhídrico, sulfúrico, bórico, fórmico, acético, málico o cítrico. El baño se puede preparar a temperatura elevada.

En una realización más preferida de la presente invención los baños de electrometalizado están formados como se muestra a continuación. En primer lugar, se disuelve la sustancia reguladora de pH en 2/3 partes del agua requerida a 60 °C. Después, se añaden las sales de conductividad y la sal de cromo al tiempo que se enfría la solución por debajo de 35 °C. Después, se añaden el ácido carboxílico, opcionalmente la sal de hierro y el tensioactivos y se ajusta el pH hasta el intervalo entre 2,6 y 3,2, para el baño de electrometalizado basado en cloruro y a un valor de 3,0 a 4,0 para el baño de electrometalizado basado en sulfato. El electrolito se encuentra listo para su uso tras la adición del compuesto que contiene azufre o los compuestos que contienen azufre y el ajuste posterior de pH en los intervalos proporcionados con anterioridad.

La presente invención se refiere además a un método para electrodepositar dicha pieza a máquina con un baño de electrometalizado como se ha definido con anterioridad. El método para electrodepositar la capa de cromo oscura genera capas de cromo oscuras sobre piezas a máquina con valores de L*, b* y a* como se ha descrito con anterioridad.

Con más detalle, el método de la invención para electrodepositar una capa de cromo oscuro comprende las etapas de

- (i) proporcionar una pieza a máquina,
- (ii) poner en contacto la pieza a máquina con el baño de electrometalizado como se ha definido con anterioridad,
- y
- (iii) electrificar catódicamente la pieza a máquina.

El método de electrodeposición de una capa de cromo oscura también puede comprender las etapas adicionales tal como limpieza de la pieza a máquina, un pre-tratamiento para la activación, un pre-tratamiento para proporcionar al menos una capa de metal adicional sobre la pieza a máquina, un pos-tratamiento del depósito de cromo oscuro con el fin de mejorar la resistencia frente a la corrosión.

5 De este modo, el método de la invención para electrodepositar la capa de cromo oscura puede comprender las etapas de

- 10 (i) proporcionar una pieza a máquina,
- (ii) revestir la pieza a máquina con al menos una capa de metal adicional gracias a un medio electrolítico o no electrolítico,
- (iii) poner en contacto la pieza a máquina con el baño de electrometalizado de la invención como se ha definido anteriormente, y
- 15 (iv) electrificar catódicamente la pieza a máquina.

La etapa (ii) se puede repetir de acuerdo con el número deseado de capas de metal adicionales revestidas sobre la pieza a máquina antes de electrodepositar la capa de cromo oscura de la invención.

20 La pieza a máquina se puede limpiar mediante desengrasado electrolítico.

Alternativamente, la pieza de trabajo se puede exponer a un ácido sulfúrico de 10 % en volumen para activación antes de la puesta en contacto con el baño de electrometalizado de acuerdo con la invención.

25 Las piezas a máquina objeto de electrodeposición para depositar la capa de cromo oscura se someten a pre-tratamientos convencionales de acuerdo con las prácticas bien conocidas de la técnica anterior. El pre-tratamiento puede comprender revestir la pieza a máquina con al menos una capa de metal adicional, es decir, una capa de metal o una secuencia de diversas capas de metal diferentes, gracias a un medio electrolítico o no electrolítico. Al menos una capa de metal adicional puede comprender cromo, paladio, plata, estaño, cobre, cinc, hierro, cobalto o níquel o una de sus aleaciones; preferentemente níquel. La superficie de al menos una capa de metal adicional puede exhibir diferentes aspectos o estructuras, tales como brillante; mate, o áspera, micro porosa o micro fisurada. El aspecto o la estructura de al menos una capa de metal adicional se conserva mediante la capa de cromo oscura obtenida mediante el baño de electrometalizado de la invención y el método de electrometalizado de la invención. La última capa de metal adicional es una que se dispone directamente sobre la parte superior de la superficie de la pieza a máquina o sobre la parte superior de la pila de diversas capas de metal adicionales ya revestida sobre la pieza a máquina, y por debajo de la capa de cromo oscura de la invención. Si se deposita la capa de cromo oscura de la invención sobre la superficie de la pieza a máquina o la superficie de al menos una capa de metal adicional que tiene estructura o aspecto mate, la capa de cromo oscura de la invención conserva la estructura o aspecto mate de la capa subyacente. Los ejemplos de la última capa de metal adicional que tiene una estructura o aspecto mate son una capa de níquel mate o una capa de cobre mate. Si se deposita la capa de cromo oscura de la invención sobre la superficie de la pieza a máquina de la superficie de la última capa de metal adicional que tiene estructura o aspecto brillante, la capa de cromo oscura de la invención conserva la estructura o el aspecto brillante de la superficie subyacente.

45 El baño y el método de electrometalizado de la presente invención son particularmente eficaces para electrodepositar capas de cromo oscuras sobre piezas a máquina que se han sometido a al menos una operación de metalizado de níquel anterior. El baño y método de electrometalizado de la presente invención son especialmente efectivos para electrodepositar capas de cromo oscuras brillantes sobre piezas a máquina que se han sometido a una operación de metalizado de níquel brillante anterior.

50 De este modo, la pieza a máquina se puede someter a un pre-tratamiento apropiado de acuerdo con técnicas bien conocidas para proporcionar al menos una capa de níquel gracias a un método electrolítico o no electrolítico antes del contacto con el baño de electrometalizado de acuerdo con la invención. Opcionalmente, el depósito de cromo oscuro se pre-trata con una pos inmersión y se seca posteriormente para mejorar la resistencia frente a la corrosión.

55 El aclarado con agua entre cada etapa del proceso se sigue de forma apropiada por un secado tras el último aclarado.

60 La pieza a máquina puede comprender diferentes sustratos, por ejemplo, sustratos eléctricamente conductores o sustratos no conductores. El método de la presente invención se puede emplear para electrodepositar capas de cromo oscuras sobre sustratos de níquel o ferrosos convencionales, aceros inoxidable así como también sustratos no ferrosos tales como cobre, níquel, aluminio, cinc o sus aleaciones. El método de la presente invención también se puede emplear para electrodepositar capas de cromo oscuras sobre sustratos de plástico que se han sometido a un pretratamiento apropiado de acuerdo con técnicas bien conocidas, para proporcionar un revestimiento eléctricamente conductor sobre el mismo, tal como una capa de níquel o una capa de cobre. Algunos plásticos incluyen ABS, poliolefina, PVC y polímeros de fenol-formaldehído.

65

La pieza a máquina se pone en contacto con los baños de electrometalizado de acuerdo con la presente invención mediante inmersión del sustrato en el baño de electrometalizado.

5 La pieza a máquina se electrifica catódicamente para electrodeponer las capas de cromo oscuras y la electrodeposición se continúa hasta obtener el color oscuro deseado y/o hasta obtener el espesor deseado. Esto se obtiene poniendo en contacto la pieza a máquina con un baño de electrometalizado de la invención y electrificación catódica de la pieza a máquina durante 2 minutos a 7 minutos, preferentemente de 3 minutos a 5 minutos.

10 El espesor de las capas de cromo oscuras resultantes varía de 0,05 μm a 1 μm , preferentemente de 0,1 μm a 0,7 μm , y más preferentemente de 0,15 μm a 0,3 μm , e incluso más preferentemente de 0,3 μm a 0,5 μm .

15 Las densidades de corriente del cátodo durante la electrodeposición de las capas de cromo oscuras pueden variar de 5 a 25 amperios por decímetro cuadrado (A/dm^2), preferentemente las densidades de corriente varían de 5 A/dm^2 a 20 A/dm^2 . Las densidades de corriente de cátodo durante la electrodeposición de las capas de cromo oscuras a partir de los baños de electrometalizado basados en cloruro pueden variar de 5 a 25 A/dm^2 , preferentemente de 10 A/dm^2 a 20 A/dm^2 . Las densidades de corriente de cátodo durante la electrodeposición de las capas de cromo oscuras a partir de baños de electrometalizado basados en sulfato pueden variar de 5 a 10 A/dm^2 .

20 Los ánodos que normalmente se emplean para electrodeponer capas de cromo oscuras son ánodos inertes tales como grafito, titanio platinizado, platino, o ánodos de titanio revestidos de óxido de platino u óxido de iridio. Los ánodos normalmente empleados para electrodeponer las capas de cromo oscuras a partir de los baños de electrodeposición basados en cloruro son grafito, titanio platinizado o ánodos de platino. Los ánodos que normalmente se emplean para electrodeponer capas de cromo oscuras a partir de baños de electrometalizado basados en sulfato son ánodos de titanio platinizado o ánodos de titanio revestidos con óxido de platino u óxido de iridio.

30 Se mantiene la temperatura del baño de electrometalizado durante el electrometalizado en un intervalo de 30 °C a 60 °C, preferentemente de 30 °C a 40 °C, y preferentemente de 50 °C a 60 °C. La temperatura del baño de electrometalizado basado en cloruro se mantiene durante el electrometalizado en un intervalo de 30 °C a 40 °C, preferentemente de 30 °C a 35 °C. La temperatura del baño de electrometalizado basado en sulfato se mantiene durante el electrometalizado dentro de un intervalo de 50 °C a 60 °C, preferentemente de 53 °C a 57 °C.

35 Se entiende que aquí y en cualquier otro punto de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el intervalo y los límites de relación se pueden combinar.

La presente invención además se refiere a una pieza a máquina que se puede obtener mediante un método de electrodeposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina como se ha descrito con anterioridad.

40 La presente invención se refiere también a una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina que se puede obtener mediante un método de electrodeposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina como se ha descrito con anterioridad.

45 La presente invención además se refiere a una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina, en la que la capa de cromo oscura tiene un color oscuro con un valor de L^* que varía de < 78 a 50, un valor b^* que varía de -7,0 a +7,0, y un valor de a^* que varía de -2,0 a +2,0.

50 Además, la invención se refiere a depósitos de cromo oscuros y piezas a máquina que portan depósitos de cromo oscuros así como también a su aplicación con fines decorativos. Las aplicaciones de los depósitos de cromo oscuros y las piezas a máquina que portan los depósitos de cromo oscuros de la presente invención incluyen equipamientos comerciales, equipamientos sanitarios (tales como llaves, machos y fijaciones para ducha), partes de automóviles (tales como parachoques, tiradores para puertas, rejillas de aire y otros revestimientos decorativos), mobiliario doméstico, soportes físicos, joyería, componentes de audio y video, herramientas manuales, instrumentos musicales y similares.

55 Con el fin de ilustrar la composición y el proceso de la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos específicos. Se entiende que se proporcionan los ejemplos con fines ilustrativos y no se pretende limitar la invención como se divulga en la presente memoria y se explica en las reivindicaciones adjuntas.

60 Ejemplos

Ejemplo 1

Deposición de capas de cromo oscuras mediante baños de electrometalizado basados en cloruro que contienen un agente de coloreado cada uno.

65 Se usaron paneles de cobre (99 mm x 70 mm) como piezas a máquina.

Limpieza:

5 En primer lugar, se limpiaron los paneles de cobre mediante desengrasado electrolítico con Uniclean® 279 (producto de Atotech Deutschland GmbH), 100 g/l a temperatura ambiente (TA). A continuación, se decaparon los paneles de cobre con H₂SO₄ al 10 % en volumen y se aclararon con agua.

Metalizado de níquel:

10 Se metalizaron los paneles de cobre limpios con una capa de níquel brillante durante 10 minutos a 4 A/dm² con electrolito Makrolux® NF (producto de Atotech Deutschland GmbH).

Deposición de capa de cromo oscuro brillante:

15 Se preparó un baño de electrometalizado de base que consistía en los siguientes ingredientes:

60 g/l Acido bórico
 12 g/l Bromuro de aluminio
 100 g/l Cloruro de amonio
 110 g/l Cloruro de potasio
 20 128 g/l Sulfato de cromo básico
 22 g/l Ácido fórmico
 0,1 g/l Diamil sulfosuccinato de sodio
 0,43 g/l Fe SO₄ · 7H₂O

25 Se ajustó el valor de pH a 2,7 con ácido clorhídrico al 32 % o amoníaco al 33 %.

Se añadió un agente de coloreado de la presente invención al baño de electrometalizado de base a una concentración como se muestra en la Tabla 1.

30 Se introdujo el baño de electrometalizado que contenía un agente de coloreado en una célula de Hull que tenía un ánodo de grafito y se instaló un panel de cobre metalizado con níquel como cátodo. Se hizo pasar una corriente de metalizado de 5A a través de la solución durante 3 minutos a 35 °C. Se depositó cromo oscuro de aproximadamente 10 A/dm² sobre la parte superior del panel de cobre metalizado con níquel. Posteriormente, se aclararon los paneles revestidos con cromo con agua.

35 A modo de ejemplo comparativo, se depositó una capa de cromo sobre el panel de cobre metalizado con níquel usando las mismas condiciones que se han descrito anteriormente pero en ausencia de ningún agente de coloreado.

40 Se midió el color de las capas de cromo obtenidas sobre los paneles de cobre metalizado con níquel mediante un colorímetro (Dr. Lange LUCI 100). Se llevó a cabo la calibración con un patrón negro y blanco. Se llevó a cabo la medición de color en una zona en el centro de los paneles. El área de medición recae sobre el panel a una distancia de 2 cm a 3 cm desde el borde inferior y a una distancia de 3 cm a 4 cm desde el borde del panel que se encuentra a continuación del ánodo. El centro de los paneles corresponde al área de densidad de corriente media (MCD) de los paneles. Los valores de L*, a* y b* resultantes se muestran en la Tabla 1.

45 Tabla 1: Color de la capa de cromo oscura obtenida para cada agente de coloreado presente en el baño de electrometalizado de la invención.

N.º	Agente de Coloreado	Concentración g/l	Color L* a* b*
(1)	2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	23,6 g/l	76,5 0,0 0,8
(2)	Ácido tiazolidin-2-carboxílico	0,3 g/l	78,0 0,0 0,8
(3)	Etoxilato de tiodiglicol	5 g/l	71,2 0,2 2,4
(4)	Ácido 2-amino-3-etilsulfanil-propiónico	2 g/l	70,6 -0,2 0,8

(5)	3-(3-hidroxi-propilsulfanil)-propan-1-ol	4,8 g/l	71,8 -0,2 0,6
(6)	Ácido 2-amino-3-carboximetilsulfanil-propiónico	0,2 g/l	78,0 -0,0 0,6
(7)	2-amino-4-metilsulfanil-butan-1-ol	1,8 g/l	75,9 0,0 1,0
(8)	Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	4,1 g/l	69,3 0,0 0,1
(9)	Ácido 2-amino-4-etilsulfanil-butírico	1,0 g/l	72,8 0,0 0,7
(10)	Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propano-1-sulfónico	0,2 g/l	73,0 0,3 2,3
(11)	Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propiónico	0,5 g/l	69,8 0,3 2,7
(12)	Tiormorfolina	3 g/l	73,7 0,1 1,1
(13)	2-[2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2 g/l	71,3 0,0 1,5
(14)	4,5-Dihidro-tiazol-2-ilamina	0,1 g/l	76,3 0,1 1,3
(15)	Tiocianato de sodio	1,5 g/l	65,5 0,6 4,3
(16)	Ácido 2-amino-4-metanosulfinil-butírico	2,0 g/l	74,6 0,0 0,8
(17)	1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona	2 g/l	72,4 0,4 2,9
(18)	Prop2-in-1-sulfonato de sodio	0,5 g/l	73,8 0,1 1,3
(19)	Metanosulfinilmetano	1,5 g/l	76,7 0,1 1,5
(20)	Ácido 2-(1,1,3-trioxi-1,3-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-2-il)-etanosulfónico	3 g/l	73,6 0,4 2,0
	Ejemplo Comparativo	---	82,8 0,1 0,8

La capa de cromo obtenida con el baño de electrometalizado que no contiene agente de coloreado como ejemplo comparativo tiene un valor de L* de 82,8. El valor de L* para los revestimientos de cromo obtenidos con el baño de electrometalizado de la invención que contienen un agente de coloreado es siempre menor de 78. De este modo, los revestimientos de cromo obtenidos con el baño de electrometalizado que contiene un agente de coloreado son siempre más oscuros que el resultante del ejemplo comparativo. Además de los revestimientos de cromo obtenidos con el baño de electrometalizado de la invención que contiene un agente de coloreado también son más oscuros que los revestimientos resultantes de los baños de cromo trivalente o hexavalente convencionales o de los baños de cromo que contiene iones de hierro II como se ha descrito en la página 15.

Los revestimientos obtenidos con el baño de electrometalizado de la invención que contiene un agente de coloreado son también brillantes.

Ejemplo 2:

5 Deposición de las capas de cromo oscuras mediante baños de electrometalizado que contienen una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I).

10 Se añadieron mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) (Tabla 2) al baño de electrometalizado de base como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del baño de electrometalizado de base descrito en el Ejemplo 1, el baño de electrometalizado de este Ejemplo 2 contenía 1,1 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se usaron los baños resultantes para depositar la capa de cromo oscuro brillante sobre paneles de cobre metalizado con níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1. Los valores de L^* , a^* y b^* medidos para los depósitos de cromo oscuros brillantes obtenidos y el área MCD de los paneles se muestran en la Tabla 2.

15 Tabla 2: Color de la capa de cromo oscura obtenida para una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) presente en el baño de electrometalizado de la invención.

Mezcla	Agente de Coloreado	Concentración g/l	Color L^* a^* b^*
A	(13) 2-[2(2-hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2	67,9 0,0 0,7
	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	
B	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	11,8	63,7 0,2
	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	10,0	2,5

Los valores de L^* de capas de cromo obtenidas con baños de electrometalizado que contienen una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) están bien por debajo de 70. De este modo, las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I), son siempre más oscuras que la capa de cromo resultante del ejemplo comparativo. Adicionalmente, las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) son mucho más oscuras que los depósitos de cromo obtenidos con los baños de electrometalizado de la invención que contienen únicamente un agente de coloreado.

20 Además de las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) también son brillantes.

Ejemplo 3:

25 Deposición de capas de cromo oscuras mediante baños de electrometalizado basados en cloruro que contienen una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II)

30 Se añadieron mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II) (Tabla 3) al baño de electrometalizado de base como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del baño de electrometalizado de base descrito en el Ejemplo 1, el baño de electrometalizado de este Ejemplo contenía 1,1 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se usaron los baños resultantes para depositar la capa de cromo oscuro brillante sobre paneles de cobre metalizado con níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1. Los valores de L^* , a^* y b^* medidos para los depósitos de cromo oscuros brillantes obtenidos y el área MCD de los paneles se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Color de la capa de cromo oscura obtenida para una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II) presente en el baño de electrometalizado de la invención.

Mezcla	Agente de Coloreado	Concentración g/l	Color L* a* b*
C	(16) Ácido 2-amino-4-metanosulfinil-butírico	3,0	67,3 0,3
	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	2,1	2,8
D	(16) Ácido 2-amino-4-metanosulfinil-butírico	3,0	66,5 0,6
	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	2,1	3,8
	(15) Tiocianato de sodio	1,0	

Los valores de L* de capas de cromo obtenidas con baños de electrometalizado que contienen una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II) están bien por debajo de 70. De este modo, las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II), son siempre más oscuras que la capa de cromo resultante del ejemplo comparativo. Adicionalmente, las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II) son mucho más oscuras que los depósitos de cromo obtenidos con los baños de electrometalizado de la invención que contienen únicamente un agente de coloreado.

5 Además de las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II) también son brillantes.

Ejemplo 4:

10 Deposición de capas de cromo oscuras mediante baños de electrometalizado basados en cloruro que contienen una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II)

15 Se añadieron mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) (Tabla 4) al baño de electrometalizado de base como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del baño de electrometalizado de base descrito en el Ejemplo 1, el baño de electrometalizado de este Ejemplo contenía 1,1 g/l de FeSO₄ · 7H₂O. Se usaron los baños resultantes para depositar una capa de cromo oscura brillante sobre paneles de cobre metalizado con níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1. Los valores de L*, a* y b* medidos para los depósitos de cromo oscuros brillantes obtenidos y el área MCD de los paneles se muestran en la Tabla 4.

20 Tabla 4: Color de capas de cromo oscuras obtenidas para una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) presente en el baño de electrometalizado de la invención.

Mezcla	Fórmula	Agente de Coloreado	Concentración g/l	Color L* a* b*
E	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	66,0 0,1
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	1,5	1,4
F	(I)	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	11,8	66,8 0,2
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	2,1
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	1,0	

G	(I)	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	4,0	61,0 0,3 2,7
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	10,0	
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	2,7	
H	(I)	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	4,0	59,7 0,6 4,1
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	10,0	
	(I)	(15) Tiocianato de sodio	1,72	
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	2,7	
Los valores de L* de capas de cromo obtenidas con baños de electrometalizado que contienen una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) están bien por debajo de 70. De este modo, las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II), son siempre más oscuras que la capa de cromo resultante del ejemplo comparativo. Adicionalmente, las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) son mucho más oscuras que los depósitos de cromo obtenidos con los baños de electrometalizado de la invención que contienen únicamente un agente de coloreado.				

Además, los experimentos de deposición muestran que cuanto más oscuros se volvieron los depósitos de cromo mayor cantidad de agentes de coloreado diferentes están presentes en el baño de electrometalizado. Aunque las mezclas E y F que contienen dos o tres agentes de coloreado respectivamente provocaron valores de L* de aproximadamente 66, la mezcla H que contenía 4 agentes de coloreado conduce a un depósito de cromo con un valor de L* de 59,5, que está incluso por debajo de 60 y, de este modo, muy oscuro.

Además, la concentración o la relación de agentes de coloreado dentro del baño de electrometalizado tiene también un efecto de oscuridad de las capas de cromo resultantes. Las mezclas F y G contienen los mismos agentes de coloreado pero la concentración de agentes de coloreado difiere de una mezcla a otra. Mientras que el valor de L* obtenido mediante la mezcla F también es de aproximadamente 66, la mezcla G conduce a un depósito de cromo con un valor de L* de 61, que es también muy oscuro.

Las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) son también brillantes.

Ejemplo 5:

Distribución del color oscuro sobre la superficie de las piezas a máquina metalizadas

Se añadieron uno agente de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) o la Fórmula (II) o mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y (II) (Tabla 5), al baño de electrometalizado de base (basado en cloruro) como se describe en el Ejemplo 1. El baño de electrometalizado de base de este Ejemplo que contiene mezclas de agentes de coloreado contenía 1,1 g/l de FeSO₄ · 7H₂O. Se usaron los baños resultantes para depositar una capa de cromo oscura brillante sobre paneles de cobre metalizado con níquel de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1.

Se llevó a cabo la medición de color en un área en el borde de los paneles que está a continuación del ánodo y se llevó a cabo en un área en el centro de los paneles. El área de medición en el borde del panel cae de 2 cm a 3 cm de distancia del borde inferior y de 0,5 cm a 1,5 cm del borde del panel que está a continuación del ánodo. El área de medición en el centro del panel cae de 2 cm a 3 cm del borde inferior y de 3 cm a 4 cm del borde del panel que está a continuación del ánodo. El borde de los paneles que está a continuación del ánodo corresponde al área de densidad de corriente elevada (HCD) del panel. El centro de los paneles corresponde al área de densidad de corriente media (MCD) del panel. Los valores de L*, a* y b* medidos para los depósitos de cromo oscuros y brillantes obtenidos en las áreas de HCD y MCD se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Color de capas de cromo oscuras obtenidas en el área de HCD y MCD de los paneles obtenidos para un agente de coloreado individual o una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y/o la Fórmula (II) presentes en el baño de electrometalizado de la invención

Mezcla	Fórmula	Agente de Coloreado	Concentración g/l	Color, HCD L* a* b*	Color, MCD L* a* b*
--	(I)	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	23,6	76,6 0,0 0,7	76,5 0,0 0,8
--	(I)	(12) tiomorfolina	3,0	73,9 0,0 0,7	73,7 0,1 1,1
--	(I)	(15) Tiocianato de sodio	1,5	65,8 0,6 4,2	65,5 0,6 4,3
--	(II)	(16) Acido 2-amino-4-metanosulfonil-butírico	2,0	74,5 0,0 0,7	74,6 0,0 0,8
--	(II)	(18) Prop-2-in-1-sulfonato de sodio	0,5	73,5 0,2 2,2	73,8 0,5 3,1
A	(I)	(13) 2-[2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2	67,9 0,0 1,0	67,9 0,0 0,7
E	(I)	(8) Acido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	66,1 0,2 1,5	66,0 0,1 1,4
	(I)	(8) Acido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5		
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona .2H ₂ O	1,5		
F	(I)	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	11,8	66,3 0,3 2,9	66,8 0,2 2,1
	(I)	(8) Acido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5		
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona .2H ₂ O	1,0		

Los valores de L* de las capas de cromo determinados en el área HCD y MCD de los paneles únicamente muestran una ligera variación. De este modo, el baño de electrometalizado y el método de electrometalizado dan lugar a una distribución del color oscuro en un amplio intervalo de densidad de corriente. El baño de electrometalizado de la invención y el método de electrometalizado de la invención son, por tanto, muy apropiados para generar depósitos de cromo coloreado oscuros y uniformes sobre piezas a máquina metalizadas así como también sobre piezas a máquina con una superficie estructurada y compleja.

Ejemplo 6

Deposición de capas de cromo oscuras mediante baños de electrometalizado de base que contienen diferentes concentraciones de iones ferrosos

Se añadió un agente de coloreado de acuerdo con la Fórmula (II) al baño de electrometalizado de base (basado en cloruro) como se describe en el Ejemplo 1. El baño de electrometalizado de base de este Ejemplo difirió del Ejemplo 1 en que contenía diferentes concentraciones de iones ferrosos. Se usaron los baños resultantes para depositar una capa de cromo oscura y brillante sobre paneles de cobre metalizados con níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1.

Se añadieron iones ferrosos al baño de electrometalizado de base en forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Las concentraciones de los iones ferrosos estuvieron dentro del intervalo marcado en la Tabla 6.

Se ajustó el valor de pH a 2,7 con ácido clorhídrico al 32 % o amoníaco al 33 %.

Se añadió el agente de coloreado (17) 1,1-dioxi-1,2-dihidro-6- λ -benzo[d]isotiazol-3-ona de la presente invención al baño de electrometalizado de base a una concentración de 2,1 g/l.

Como experimento de control, se depositó una capa de cromo sobre el panel de cobre metalizado con níquel usando las mismas condiciones descritas anteriormente pero en ausencia del agente de coloreado.

Se midieron el espesor de cada capa de cromo resultante y su contenido de hierro co-depositado mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X (espectrometría XRF) en un espectrómetro XDAL de rayos-X de Fischer. La espectrometría XRF se basa en el fenómeno de que el material que se ha excitado mediante bombardeo con rayos-X de alta energía o rayos gamma emite rayos-X "secundarios" (o fluorescentes) característicos. Esta fluorescencia de rayos-X se puede usar para el análisis del material. En este caso, se analizaron las capas de cromo resultantes. Los puntos de medición estuvieron en el área MCD de los paneles como se describe en el Ejemplo 1 para las áreas de medición de color. Se examinó cada punto de medición dos veces y se calculó el valor medio. Se ajustó el colimador al tamaño más grande, se fijaron los tiempos de medición en 30 segundos y la radiación de rayos-X tuvo una energía de 50 kV. Se analizó la fluorescencia de rayos-X generados mediante el método de parámetro fundamental. Los datos resultantes de espesor y contenido de hierro de las capas de cromo se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Espesor de las capas de cromo y contenido de hierro.

Concentración de Fe^{2+} / mg/l	Agente de coloreado (17)	Espesor de la capa de cromo / μm	Contenido de hierro en la capa de cromo / %
200	---	0,88, 0,87	7,8, 7,5
280	+	0,27, 0,27	30,5, 31,3
200	+	0,21, 0,21	27,4, 27,5
80	+	0,11, 0,11	18,3, 21,1
0	+	0,06, 0,06	0,14, 0,21
"---" significa que no hay agente de coloreado presente; "+" significa agente de coloreado presente			

Si el electrolito no contiene iones ferrosos, la capa de cromo lograda tuvo un espesor de únicamente 0,06 μm (Tabla 6). Si el electrolito contenía 200 mg/l de iones ferrosos pero sin agente de coloreado, la capa de cromo logró un espesor mucho mayor de 0,88 μm . De manera interesante, si el electrolito contenía la misma cantidad de iones ferrosos más el agente de coloreado (17), la capa de cromo lograda también tuvo un espesor mayor (0,21 μm) que sin iones ferrosos. De este modo, el agente de coloreado parece que reduce la velocidad de deposición de cromo. Por el contrario, los iones ferrosos mejoran la velocidad de deposición y este efecto está todavía activo en presencia de un agente de coloreado, contrarrestando, de este modo, de manera beneficiosa y haciendo caso omiso del efecto del agente de coloreado sobre la velocidad de deposición.

En este Ejemplo también se midió el contenido de hierro codepositado en las capas de cromo. Las capas de cromo depositadas a partir del electrolito que contenía 200 mg/l de iones ferrosos pero sin agente de coloreado mostraron un contenido de hierro entre un 7,5 y un 7,8 %. El mismo electrolito que contenía un agente de coloreado además de iones ferrosos dio como resultado un depósito de cromo que contenía más de 3 veces de hierro (27,5 %). Esto es un aumento elevado inesperado de la codeposición de hierro en un depósito de cromo cuando el agente de coloreado de la presente invención está presente en el electrolito.

Ejemplo 7

Deposición de capas de cromo oscuras mediante baños de electrometalizado basados en cloruro que contienen diferentes concentraciones de iones ferrosos.

5 Se añadieron un agente de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) o mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con las Fórmulas (I) y (II) (Tabla 5) al baño de electrometalizado de base (basado en cloruro) como se describe en el Ejemplo 1. El baño de electrometalizado de base de este Ejemplo difirió del Ejemplo 1 en que contenía diferentes concentraciones de iones ferrosos. Se usaron los baños resultantes para depositar una capa de cromo oscura y brillante sobre paneles de cobre metalizados con níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1.

10 Se añadieron los iones ferrosos al baño de electrometalizado de base en forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Las concentraciones de iones ferrosos en el intervalo se establecen en la Tabla 7.

15 Se ajustó el valor de pH a 2,8 con ácido clorhídrico al 32 % o amoníaco al 33 %.

Se añadieron un agente de coloreado individual o mezcla de agentes de coloreado de la presente invención al baño de electrometalizado de base a una concentración como se destaca en la Tabla 7.

20 Como ejemplo comparativo, se depositó una capa de cromo sobre el panel de cobre metalizado con níquel usando las mismas condiciones que se han descrito anteriormente pero en ausencia de un agente de coloreado y un ausencia de iones ferrosos.

25 Se midieron los colores de las capas de cromo obtenidas en paneles de cobre metalizados con níquel en las áreas de MCD como se describe en el Ejemplo 1. Los valores de L^* , a^* y b^* resultantes se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Color de la capa de cromo oscura obtenida para capas de cromo depositadas a partir del baño de metalizado de la invención que contenía concentraciones diferentes de iones ferrosos

Mezcla	Fórmula	Agente de coloreado	Concentración g/l	Concentración de Fe^{2+} mg/l	MCD, Color L^* a^* b^*
---	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	4,1	0	72,84 0,07 0,50
				40	72,67 0,20 0,24
				120	70,51 0,02 0,22
				200	69,00 -0,05 0,00
----	(I)	(13) 2-[2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2	0	73,38 0,08 0,88
				40	71,98 0,06 0,81
				120	71,22 0,05 0,70
				200	70,61 0,02 0,53

----	(I)	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	23,7	0	73,23 0,05 1,20
				40	72,99 0,03 1,03
				120	71,94 0,00 0,64
				200	70,67 -0,01 0,74
J	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,7	0	69,41 0,12 1,16
	(I)	(13) 2-[2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2	40	68,82 0,04 0,78
				120	67,73 0,01 0,51
				200	66,94 0,02 0,57
K	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	3,0	0	67,39 0,48 3,37
	(II)	(17) 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1λ ⁶ -benzo[d]isotiazol-3-ona	2,1	40	65,99 0,41 3,29
	(I)	(15) Tiocianato de sodio	1 g/l	120	65,04 0,49 3,55
				200	63,58 0,52 3,9
---	---	Ejemplo Comparativo	ninguno	ninguno	82,61 0,08 0,65

- 5 Una capa de cromo depositada a partir de un electrolito libre de agente de coloreado y libre de iones ferrosos da lugar a un valor de L⁺ de 82,6 (ejemplo comparativo). Los valores de L^{*} de los depósitos procedentes del electrolito que únicamente contiene uno o más agentes de coloreado (sin iones ferrosos) normalmente estuvieron aproximadamente 10 unidades o incluso más por debajo del valor de L^{*} del experimento de control. De este modo, los depósitos de cromo procedentes de electrolitos que contenían únicamente agentes de coloreado pero no iones ferrosos son ya mucho más oscuros que el experimento de control. Los valores de L^{*} de los depósitos procedentes de 10 del electrolito que contenía iones ferrosos además de agentes de coloreado muestran que los depósitos de cromo se vuelven más oscuros con una concentración creciente de iones ferrosos.

Ejemplo 8

- 15 Deposición de capas de cromo mediante baños de electrometalizado basados en sulfato que contienen mezclas de agentes de coloreado

Se usaron paneles de cobre (99 mm x 70 mm) como piezas a máquina.

- 20 Limpieza:

En primer lugar, se limpiaron los paneles de cobre mediante desengrasado electrolítico con Uniclean® (producto de Atotech Deutschland GmbH), 100 g/l a temperatura ambiente (TA). A continuación, se decaparon los paneles de

cobre con H₂SO₄ al 10 % en volumen y se aclararon con agua.

Metalizado de níquel:

- 5 Se metalizaron los paneles de cobre limpios con una capa de níquel brillante durante 10 minutos a 4 A/dm² con electrolito Makrolux® NF (producto de Atotech Deutschland GmbH).

Deposición de capa de cromo oscuro brillante:

- 10 Se preparó un baño de electrometalizado de base que consistía en los siguientes ingredientes:

56 g/l	Ácido bórico
67,2 g/l	Sulfato de sodio
156,8 g/l	Sulfato de potasio
15	10 g/l Ácido málico
0,13 g/l	Vinil sulfonato de sodio
54 g/l	Sulfato de cromo básico

Se ajustó el valor de pH a 3,5 con ácido sulfúrico al 25 % o solución de hidróxido de sodio al 25 %.

- 20 Se añadió un agente de coloreado de la presente invención al baño de electrometalizado de base a una concentración como se muestra en la Tabla 8.

- 25 Se introdujo el baño de electrometalizado que contenía un agente de coloreado en una célula de Hull que tenía un ánodo de titanio platinizado y se instaló un panel de cobre metalizado con níquel como cátodo. Se hizo pasar una corriente de metalizado de 2A a través de la solución durante 5 minutos a 55 °C. Se depositó cromo oscuro de aproximadamente 4 A/dm² sobre la parte superior del panel de cobre metalizado con níquel. Posteriormente, se aclararon los paneles metalizados con cromo con agua. Se midió el color de las capas de cromo obtenidas sobre los paneles de cobre metalizado con níquel mediante un colorímetro (Dr. Lange LUCI 100). Se llevó a cabo la calibración con un patrón negro y blanco. Se llevó a cabo la medición de color en una zona en el centro de los paneles. El área de medición recae sobre el panel a una distancia de 2 cm a 3 cm desde el borde inferior y a una distancia de 3 cm a 4 cm desde el borde del panel que se encuentra a continuación del ánodo. El centro de los paneles corresponde al área de densidad de corriente media (MCD) de los paneles. Los valores de L*, a* y b* resultantes se muestran en la Tabla 8.

35 Tabla 8: Color de la capa de cromo oscura obtenida para las mezclas de agentes de coloreado presentes en el baño de electrometalizado.

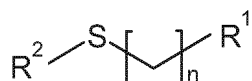
Mezcla	Fórmula	Agente de Coloreado	Concentración g/l	Color MCD L* a* b*
L	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	2,9	67,3 -0,4 -0,3
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	11,0	
M	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	4,3	67,9 0,6 4,1
	(I)	(15) Tiocianato de potasio	5,9	
	(I)	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	11,0	
N	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H ₂ O	3,94	65,7 0,4 2,8
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	5,5	
	(I)	(15) Tiocianato de potasio	4,4	
	(I)	(1) 2-(2-hidroxi-etilsulfanil)-etanol	8,25	

Los valores de L* de capas de cromo obtenidas con baños de electrometalizado basados en sulfato que contienen una mezcla de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) están bien por debajo de 70. De este modo, las capas de cromo obtenidas con el baño de electrometalizado de la invención que contiene mezclas de agentes de coloreado de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II), son siempre más oscuras que las capas de cromo resultantes de los baños de cromo convencionales hexavalente o trivalentes o de los baños de cromo que contienen iones de hierro II como se describe en la página 15.

REIVINDICACIONES

1. Un baño de electrodepositado para deposición de una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina, comprendiendo el baño de electrodepositado:

- (A) iones de cromo trivalente;
- (B) iones de carboxilato;
- (C) al menos una sustancia de regulación del pH; y
- (D) al menos un agente de coloreado seleccionado entre compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula (I) general



(Fórmula I)

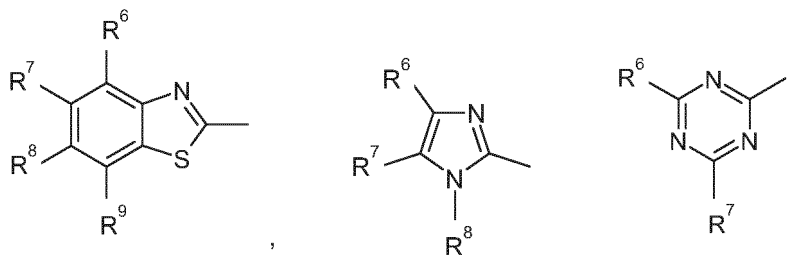
en la que

n, p, q son independientemente uno de otro números enteros de 0 a 4;

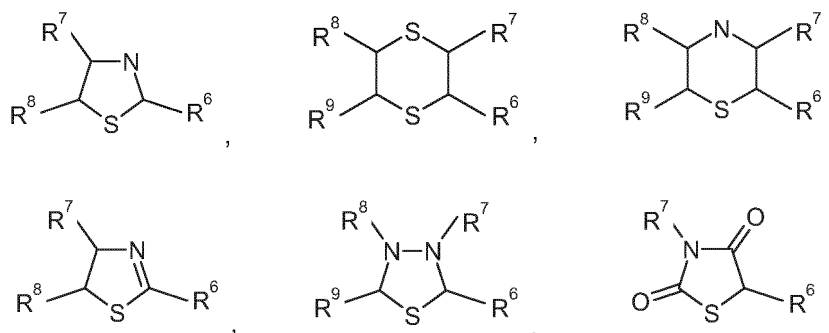
R¹ representa -H, -OH, -COOH, -CO-OCH₃, -CO-OCH₂-CH₃, -(O-CH₂-CH₂)_m-OH, -CH(-NH₂)-COOH, -CH(-NH-CH₃)-COOH, -CH(-N(CH₃)₂)-COOH, -CH(-NH₂)-CO-OCH₃, -CH(-NH₂)-CO-OCH₂-CH₃, -CH(-NH₂)-CH₂-OH, -CH(-NH-CH₃)-CH₂-OH, -CH(-N(CH₃)₂)-CH₂-OH, -SO₃H;

m representa un número entero de 5 a 15;

R² representa -H, -OH, -(CH₂)_p-OH, -(CH₂)_pC(-NH₂)=NH, -CH₂-CH₂-(O-CH₂-CH₂)_m-OH, -R⁵, -(CH₂)_q-COOH, -(CH₂)_q-CO-OCH₃, -(CH₂)_q-CO-OCH₂-CH₃, -(CH₂)_q-S-(CH₂)₂-OH, -CS-CH₃, -CS-CH₂-CH₃, -CS-CH₂-CH₂-CH₃, -CN,



R¹ y **R²** juntos representan una estructura de cadena lineal con el fin de producir una de las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de la Fórmula (I)



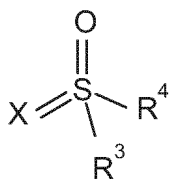
R⁵ representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃;

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ representan independientemente uno de otro -H, -NH₂, -SH, -OH, -CH₃, -CH₂-CH₃, -COOH, -SO₃H;

y

en la que **R¹** no es H si **R²** es H o **R²** no es H si **R¹** es H;

o que tienen la Fórmula (II)

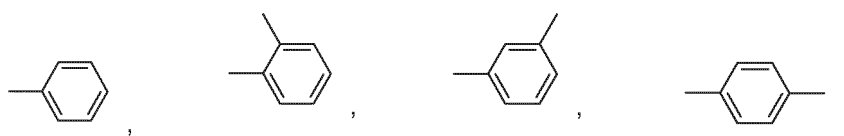


(Fórmula II)

en la que

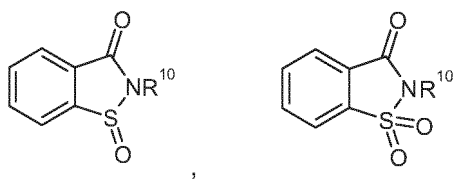
5 **=X** representa =O, un par de electrones libre;
R³ representa -R⁵, -CH=CH₂, -CH₂-CH=CH₂, -CH=CH-CH₃, -CH₂-CH₂-CH=CH₂, CH₂-CH=CH-CH₃,
 -CH=CH-CH₂-CH₃, -C=CH, -CH₂-C=CH, -C=C-CH₃, -CH₂-CH₂-C=CH, -CH₂-C=C-CH₃, -C=C-CH₂-CH₃,
 -C(-NH₂)=NH,

10



R⁴ representa -R⁵, -OR⁵, -(CH₂)_r-CH(-NH₂)-COOH, -(CH₂)_r-CH(-NH-CH₃)-COOH, -(CH₂)_r-CH(-N(CH₃)₂)-
 COOH, -(CH₂)_r-CH(-NH₂)-CO-OCH₃, -(CH₂)_r-CH(-NH₂)-CO-OCH₂-CH₃;
r es un número entero de 0 a 4;

15 **R³** y **R⁴** juntos representan una estructura de cadena lineal con el fin de producir una de las siguientes estructuras de anillo incluyendo el átomo de azufre central de Fórmula (II)

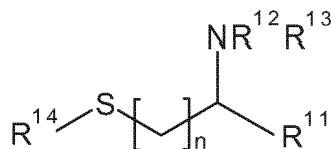


20 **R¹⁰** representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-SO₃H;
 o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaina; o una mezcla de compuestos de Fórmula (I) o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaina; o una mezcla de compuestos de Fórmula (II) o sus sales, formas tautoméricas, estructuras de betaina; y una mezcla de compuestos de Fórmulas (I) y (II) o sus sales, formas tautoméricas o estructuras de betaina y

25 () iones ferrosos, en donde la concentración de los iones ferrosos varía de 40 mg/l a 280 mg/l.

2. El baño de electrometalizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de coloreado tiene la Fórmula general (I a) en lugar de la Fórmula (I):

30



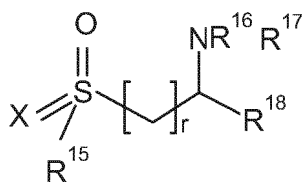
(Fórmula I a)

en la que

35 **R¹¹** representa -COOH, -CO-OCH₃, -CO-OCH₂-CH₃, -CH₂-OH;
R¹² y **R¹³** independientemente uno de otro representan -H, -CH₃;
R¹⁴ representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -(CH₂)_q-COOH;
n y **q** tienen los significados que se definen en la Fórmula (I).

40

3. El baño de electrometalizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de coloreado tiene la Fórmula general (II a) en lugar de la Fórmula (II):



(Fórmula II a)

5 en la que

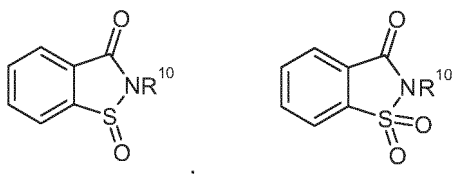
- R¹⁵** representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃;
R¹⁶ y **R¹⁷** independientemente uno de otro representan -H, -CH₃;
R¹⁸ representa -COOH, -CO-OCH₃, -CO-OCH₂-CH₃;
=X y **r** tienen los significados que se definen en la reivindicación 1.

4. El baño de electrometalizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

- R¹** es -OH, y
R² está seleccionado entre el grupo que consiste en -(CH₂)_q-OH y -(CH₂)_q-S-(CH₂)₂-OH; y
q tiene el significado que se define en la reivindicación 1.

5. El baño de electrometalizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

- R³** y **R⁴** juntos representan una estructura de cadena lineal con el fin de producir una de las siguientes estructuras que incluyen el átomo central de azufre de Fórmula (II)



- 25 **R¹⁰** representa -H, -CH₃, -CH₂-CH₃ y -CH₂-CH₂-SO₃H.

6. El baño de electrometalizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de coloreado está seleccionado entre el grupo de compuestos que contienen azufre, que comprende:

- 30 (1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol,
 (2) Ácido tiazolidin-2-carboxílico,
 (3) Etoxilato de tiodiglicol,
 (4) Ácido 2-amino-3-etilsulfanil-propiónico,
 35 (5) 3-(3-Hidroxi-propilsulfanil)-propan-1-ol,
 (6) Ácido 2-amino-3-carboximetilsulfanil-propiónico,
 (7) 2-Amino-4-metilsulfanil-butan-1-ol,
 (8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico,
 (9) Ácido 2-amino-4-etilsulfanil-butírico,
 40 (10) Ácido 3-carbamimidossulfanil-propan-1-sulfónico,
 (11) Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propiónico,
 (12) Tiomorfolina,
 (13) 2-[2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol,
 (14) 4,5-Dihidro-tiazol-2-ilamina,
 (15) Ácido tociánico,
 45 (16) Ácido 2-amino-4-metanosulfinil-butírico,
 (17) 1,1-Dioxo-1,2-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona,
 (18) Ácido prop-2-in-1-sulfónico,
 (19) Metanosulfinilmetano y
 50 (20) Ácido 2-(1,1,3-trioxi-1,3-dihidro-1-lambda*6*-benzo[d]isotiazol-2-il)-etanosulfónico.

7. El baño de electrometalizado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende iones cloruro.

8. El baño de electrometalizado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende iones bromuro.
- 5 9. El baño de electrometalizado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la concentración del agente de coloreado de acuerdo con las Fórmulas generales (I) o (II) varía de 0,01 g/l a 100 g/l.
10. Un método para electrodepositar una capa de cromo oscura sobre una pieza a máquina que comprende someter a electrometalizado dicha pieza a máquina con el baño de electrometalizado que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.