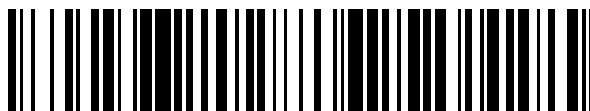


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 384**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/18** (2006.01)

**C25D 3/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2014 PCT/EP2014/055649**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180595**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2014 E 14711278 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2852698**

54 Título: **Baño galvánico de electrodeposición de níquel o aleación de níquel para depositar un níquel semibrillante o aleación de níquel, método de electrodeposición y uso de tal baño y compuestos para el mismo**

30 Prioridad:

**08.05.2013 EP 13167074**

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

**20.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHULZ, KLAUS-DIETER;  
HARTMANN, PHILIP;  
WACHTER, PHILIPP;  
BRIESE, MIKE;  
BRUNNER, HEIKO;  
RICHTER, RICHARD y  
KOHLMANN, LARS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 609 384 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).

**DESCRIPCION**

Baño galvánico de electrodeposición de níquel o aleación de níquel para depositar un níquel semibrillante o aleación de níquel, método de electrodeposición y uso de tal baño y compuestos para el mismo

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un baño galvánico de electrodeposición de níquel o aleación de níquel para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o de aleación de níquel sobre una pieza de trabajo conductora de la electricidad; y por tanto a un método. La invención se dirige además de un modo general al uso de tal baño galvánico de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel para depositar un revestimiento de níquel  
10 brillante o de aleación de níquel llevando a cabo el método de la presente invención. Adicionalmente, la presente invención reivindica la protección absoluta de compuesto para los compuestos químicos que tienen las fórmulas (II), (III) y (IV).

**Antecedentes de la invención**

15 Los baños de deposición de níquel brillante se utilizan en la industria de la automoción, eléctrica, de accesorios, herramientas y otras industrias. Las funciones más importantes de la deposición de níquel brillante son como capa de imprimación para el cromado, ayudando a los acabadores a lograr un acabado brillante suave y proporcionando una cuantía significativa de protección contra la corrosión.

20 Para piezas chapadas decorativas que necesitan un elevado nivel de protección contra la corrosión del metal de base, generalmente se usan depósitos de níquel semibrillante junto con subsiguientes depósitos de níquel brillante y cromo. El depósito de níquel semibrillante es típicamente entre aproximadamente el 60 y el 70 por ciento del níquel total depositado sobre la pieza, lo que ofrece el nivel más alto de protección contra la corrosión del metal de base con un espesor de níquel total más bajo y un mejor aspecto.

25 El baño de deposición de níquel más común es un baño de sulfato conocido como baño de Watts. Además, para conseguir una apariencia brillante y lustrosa del depósito de níquel, frecuentemente se añaden al electrolito agentes orgánicos e inorgánicos (abrillantadores). Los tipos de abrillantadores añadidos y sus concentraciones determinan la apariencia del depósito de níquel, es decir, radiante, brillante, semibrillante, satinado, etc.

30 Tradicionalmente se ha utilizado la cumarina para obtener un depósito de níquel de alta nivelación, dúctil, semibrillante y libre de azufre, a partir de un baño de níquel de Watts. Sin embargo, ahora se dispone de soluciones sin cumarina. Un acabado semibrillante de níquel es semilustroso, como su nombre indica, pero fue desarrollado específicamente por su facilidad de pulido y abrillatado. En la alternativa, si el níquel brillante es posteriormente chapado, puede eliminarse el pulido. El brillo y la suavidad dependen de las condiciones de trabajo.

35 Una de las razones por las que los acabados de níquel semibrillantes son pulimentados y/o pulidos tan fácilmente es que la estructura del depósito es en columna, mientras que la estructura de un acabado de níquel brillante es de tipo placa (lamelar). Sin embargo, la estructura del depósito puede ser cambiada con varios aditivos, un cambio del pH, la densidad de corriente o un aumento de la agitación de la solución, lo cual no es un problema a menos que afecte a las propiedades del depósito, tales como la tensión interna.

40 La tensión interna del depósito de níquel chapado puede ser de compresión o de tracción. La tensión de compresión es donde el depósito se expande para aliviar la tensión. Por el contrario, la tensión de tracción es donde el depósito se contrae. Los depósitos con compresión elevada pueden dar como resultado ampollas o alabeo, o hacer que el depósito se separe del sustrato, mientras que los depósitos con elevada tensión de tracción pueden causar también deformaciones además de la rotura y la reducción de resistencia a la fatiga.

45 El uso de cumarina como aditivo en los baños de electrodeposición de níquel, especialmente procesos de níquel semibrillante, para producir depósitos dúctiles brillantes con una nivelación excelente, es bien conocido. Las concentraciones elevadas de cumarina en el baño da los mejores resultados de nivelación, por una parte, pero tales concentraciones elevadas de cumarina también dan como resultado, por otra parte, la formación de una alta tasa de rotura o de productos de degradación perjudiciales. Estos productos de degradación son inaceptables por cuanto pueden causar zonas grises apagadas irregulares que no son fácilmente abrillantadas por un depósito de níquel brillante posterior, pueden reducir la nivelación obtenida de una concentración dada de cumarina en el baño de chapado, y pueden reducir las propiedades físicas beneficiosas de los depósitos de níquel.

50 El uso de diversos aditivos, tales como el formaldehído y el hidrato de cloral, ha sido también sugerido para contribuir a superar los efectos indeseables de los productos de degradación de la cumarina. Sin embargo, el uso de tales aditivos tiene ciertas limitaciones porque incluso unas concentraciones moderadas de estos materiales no sólo aumentan la tensión de tracción de los electrodepósitos de níquel, sino que también reducen significativamente la acción de nivelación de la cumarina.

Aun cuando desde hace décadas los proveedores de chapados han propuesto muchas formulaciones del baño que reivindicaban la nivelación, así como un baño de cumarina, hasta ahora ninguna de estas formulaciones de baños ha satisfecho todos los criterios necesarios.

5 Como se explicó anteriormente, aunque la nivelación de la cumarina es excepcional, la cumarina tiene un olor desagradable, se descompone y forma productos de degradación nocivos, y estos productos de degradación pueden ser eliminados solamente por los tratamientos por tandas con carbono del baño de chapado. Estos tratamientos son costosos y requieren tiempo, y normalmente se deben hacer por lo menos una vez al mes y, en algunos casos, incluso semanalmente.

10 El documento DE 196 10 361 A1 describe un procedimiento para la deposición galvánica de revestimientos de níquel semibrillante sobre un sustrato, en el que dicho sustrato ha sido tratado mediante un baño galvánico acuoso ácido que comprende un compuesto cíclico de N-alil o N-vinil amonio, en particular basado en piridinio, como aditivo abrillantador.

El documento US 3.432.509 A describe cierto número de sales cuaternarias de N-propargil piridinio y su uso como abrillantadores primarios en la electrodeposición de níquel.

15 El documento FR 2 292 057 A1 describe un baño de electrodeposición de níquel brillante, que contiene compuestos de piridinio como abrillantador primario para depósitos de nivel dúctiles.

El documento DE 16 21 157 A1 describe un baño galvánico ácido de níquel que comprende sales de betaína de ácidos amonio-N-alkil-iso-sulfónicos, en los que sus átomos de nitrógeno están comprendidos en un sistema heterocíclico de anillos.

20 Sin embargo, nada de la técnica anterior conocida sugiere una forma de lograr la combinación deseada del complejo de buenas propiedades del depósito de un revestimiento de níquel semibrillante o aleación de níquel que tiene buenas propiedades refulgentes sin generar valores elevados de tensión interna. Los baños de la técnica anterior han tenido éxito solamente logrando revestimientos de níquel semibrillante o aleación de níquel que muestran algunas buenas propiedades, mientras que otras propiedades se han mantenido malas o se han convertido en  
25 malas, tal como las combinaciones de buena refulgencia y tensión interna elevada; o de la mala refulgencia y baja tensión interna.

### Objetivo de la presente invención

30 A la vista de la técnica anterior, era por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un baño galvánico modificado de electrodeposición de níquel o níquel semibrillante para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o aleación de níquel sobre un sustrato, que no manifieste los inconvenientes anteriormente mencionados de los baños de deposición de níquel conocidos de la técnica anterior.

En particular, era un objeto de la presente invención proporcionar un baño galvánico modificado de electrodeposición de níquel o de aleación de níquel que sea capaz de depositar un revestimiento de níquel semibrillante o de aleación de níquel sobre una diversidad de tipos de sustratos diferentes.

35 Por consiguiente, lo que se necesita es una forma de depositar revestimientos de níquel semibrillante o aleación de níquel que posean buenas propiedades de refulgencia y una buena nivelación.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un baño de chapado de níquel semibrillante o aleación de níquel libre de cumarina que se acerca a las características de nivelación de un baño de cumarina, o incluso las iguala.

40 Además, era un objeto proporcionar revestimientos de níquel semibrillante o aleación de níquel que poseen baja tensión interna, en particular en combinación con unas buenas propiedades de refulgencia.

Adicionalmente, era especialmente un objeto de la presente invención proporcionar revestimientos de níquel semibrillante o aleación de níquel que poseen solamente un mínimo de grietas y poros con el fin de evitar la corrosión no deseada de las superficies metálicas si el sustrato a revestir comprende metal, por ejemplo acero.

45 Es otro objeto más de la presente invención proporcionar un baño de chapado con níquel semibrillante o aleación de níquel que proporciona una buena estabilidad durante la vida útil del baño.

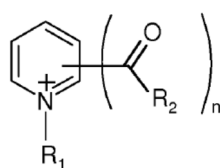
Además, era un objeto de la presente invención proporcionar un baño galvánico modificado de electrodeposición de níquel o de aleación de níquel, que sea también adecuado para ser utilizado para depositar revestimientos de níquel o aleación de níquel brillante.

50 Además, era un objeto de la presente invención proporcionar un baño galvánico modificado de electrodeposición de níquel o de aleación de níquel que comprende una composición de baño en general lo más simple posible, preferiblemente con productos químicos tan baratos como sea posible.

**Sumario de la invención**

Estos objetos, así como otros que no están mencionados explícitamente pero que son inmediatamente derivables o discernibles de las conexiones discutidas en el presente texto a título de introducción, se consiguen mediante un baño galvánico que tiene todas las características de la reivindicación 1ª. Las modificaciones apropiadas del baño galvánico de la invención están protegidas en las reivindicaciones dependientes 2ª a 12ª. Además, la reivindicación 13ª comprende un método para depositar tal revestimiento de níquel semibrillante o aleación de níquel sobre una pieza de trabajo conductora de la electricidad, mientras que la reivindicación 14ª comprende el uso de tal baño galvánico de electrodeposición con níquel semibrillante o aleación de níquel para depositar un revestimiento de níquel brillante o de aleación de níquel mediante la realización de tal método. La reivindicación 15ª comprende la protección absoluta de compuesto químico para los compuestos que tienen las fórmulas (II), (III), y (IV).

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona un baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o aleación de níquel caracterizado porque el baño galvánico comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I)



(I)

en la que  $R_1$  = un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con un grupo  $SO_3^-$ , un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con un grupo carboxílico, o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con un al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático;

$R_2$  = un resto  $NR_3R_4$ , un resto  $OR_5$ , o un resto cíclico  $NR_6$ , en donde

$R_3, R_4, R_5$  = hidrógeno o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático, en donde  $R_3, R_4$  y  $R_5$  son iguales o diferentes;

$R_6$  = un resto de hidrocarburo  $C_3 - C_8$  o un resto de hidrocarburo  $C_3 - C_8$ , en el que al menos un átomo de carbono está sustituido por un heteroátomo; y

$n = 1 - 3$ .

Así pues, es posible de una manera impredecible proporcionar un baño galvánico modificado de electrodeposición con níquel o aleación de níquel, para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o de aleación de níquel sobre un sustrato, que no muestra los inconvenientes anteriormente mencionados de los baños de electrodeposición con níquel conocidos de la técnica anterior.

En particular, el baño galvánico modificado de electrodeposición con níquel o aleación de níquel es adecuado para depositar un revestimiento de aleación de níquel o níquel semibrillante en una diversidad de tipos diferentes de sustratos.

La presente invención proporciona un baño de chapado de níquel semibrillante o aleación de níquel, libre de cumarina, que al menos se acerca a las características de nivelación de un baño de cumarina.

Los revestimientos de níquel semibrillante o aleación de níquel obtenidos poseen buenas propiedades de refulgencia y una buena nivelación.

Además, los revestimientos de níquel semibrillante o aleación de níquel resultantes poseen baja tensión interna, en particular en combinación con buenas propiedades de refulgencia.

Además, la presente invención proporciona un baño de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel que proporciona una buena estabilidad a lo largo de la vida útil del baño.

Adicionalmente, los revestimientos de níquel semibrillante o aleación de níquel obtenidos poseen solamente un mínimo de grietas y poros, con lo que se puede evitar con éxito cualquier corrosión no deseada de una superficie de metal si el sustrato a revestir comprende metal, por ejemplo acero.

Además, el baño galvánico mejorado de electrodeposición con níquel o aleación de níquel comprende una composición del baño general muy simple, con productos químicos individuales en su mayoría baratos.

**Breve descripción de las tablas**

Los objetos, características y ventajas de la presente invención se harán también evidentes tras la lectura de la siguiente descripción junto con las tablas, en las que:

5 La Tabla 1 muestra experimentos de revestimientos de níquel semibrillante, de acuerdo con realizaciones de la presente invención.

La Tabla 2 muestra experimentos para revestimientos de níquel semibrillante, de acuerdo con formas de realización comparativos fuera de la presente invención.

La Tabla 3 muestra experimentos para el uso de aditivos semibrillantes, de acuerdo con formas de realización de la presente invención para revestimientos de níquel brillantes.

**10 Descripción detallada de la invención**

Como se utiliza en el presente texto, la expresión "baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel", cuando se aplica para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o de aleación de níquel de acuerdo con la presente invención, se refiere a un baño galvánico de níquel, que se basa en el denominado "baño electrolítico de Watts", que tiene la siguiente composición general:

15	240 - 550 g/l	sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ o $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ),
	30 - 150 g/l	cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), y
	30 - 55 g/l	ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

20 La gran cantidad de sulfato de níquel proporciona la concentración necesaria de iones de níquel, mientras que el cloruro de níquel mejora la corrosión del ánodo y aumenta la conductividad. El ácido bórico se utiliza como tampón débil para mantener el valor del pH.

En la presente invención, los baños galvánicos de electrodeposición de níquel y aleación de níquel tienen un contenido de cloruro en el intervalo de 10 a 50 g/l, preferiblemente en el intervalo de 15 a 40 g/l, y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 30 g/l.

El cloruro de níquel se puede reemplazar parcial o totalmente por cloruro sódico.

25 Además, el cloruro del electrolito puede reemplazarse parcial o totalmente por cantidades equivalentes de bromuro.

Además, el baño galvánico de níquel puede comprender en ciertas realizaciones de la presente invención, al menos un agente humectante, tal como las sales sódicas de sulfosuccinato de dihexilo, sulfosuccinato de diamilo y/o 2-etilhexilsulfato, en donde la concentración de tal agente humectante, si se usa, está comprendida entre 5 y 500 mg/l, preferiblemente de 10 a 350 mg/l, y más preferiblemente de 20 a 250 mg/l.

30 La densidad de corriente catódica alcanza valores que están en el intervalo de 1 a 10 A/dm<sup>2</sup>, preferiblemente en el intervalo de 2 a 7 A/dm<sup>2</sup>, y más preferiblemente en el intervalo de 3 a 5 A/dm<sup>2</sup>.

35 El baño galvánico de electrodeposición de níquel o aleación de níquel de la presente invención puede ser depositado sobre una diversidad de tipos diferentes de sustratos basados en un metal y/o aleación de metal, en particular acero, cobre, latón y/o fundición a presión de zinc; o en sustratos "POP". Los sustratos "POP" significan, en el sentido de la invención, chapado sobre plásticos. Así pues, los POP comprenden un sustrato sintético, preferiblemente basado en al menos un compuesto polimérico, más preferiblemente basado en acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamida, polipropileno o ABS/PC (policarbonato).

40 La expresión n = 1 - 3, 1 o 2, o 1 en la fórmula general (I) de la presente invención define el número de sustituyentes en el sistema de anillos de la fórmula general (I). Así pues, si n = 3, el sistema de anillos de la fórmula general (I) comprende tres sustituyentes, que pueden estar dispuestos en posición orto, meta y/o para en relación con el átomo de nitrógeno del sistema de anillos siguiendo así las reglas de sustitución generales conocidas de la química orgánica. En conclusión, si n = 2, hay dos de estos sustituyentes, mientras que si n = 1 hay sólo uno de tales sustituyentes en el sistema de anillos presente.

45 Los electrolitos para obtener depósitos de níquel mate o de aleación de níquel, en cambio, no forman parte de esta invención.

En una realización, el baño de electrodeposición comprende además un benzoato de metal alcalino, preferiblemente sodio, en una concentración en el intervalo de 0,005 a 5 g/l, preferiblemente de 0,02 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 g/l. Tales compuestos aditivos ayudan a reducir la tensión interna de los revestimientos depositados.

En una realización, el baño de electrodeposición comprende además ácido salicílico a una concentración en el intervalo de 0,1 a 10 g/l, preferiblemente de 0,3 a 6 g/l, más preferiblemente de 0,5 a 3,5 g/l. Tal aditivo afecta positivamente a la dureza, la durabilidad y las propiedades ópticas de los revestimientos conseguidos.

- 5 En una realización preferida, el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), en la que

$R_1$  = un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con un grupo  $SO_3^-$ , un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con un grupo carboxílico o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático;

$R_2$  = un resto  $NR_3R_4$ , un resto  $OR_5$ , o un resto cíclico  $NR_6$ , en donde

- 10  $R_3, R_4, R_5$  = hidrógeno o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático, en el que  $R_3, R_4$  y  $R_5$  son iguales o diferentes;

$R_6$  = un resto de hidrocarburo  $C_4 - C_8$  o un resto de hidrocarburo  $C_3 - C_8$ , en el que al menos un átomo de carbono está sustituido por un heteroátomo; y

$n = 1$  o  $2$ .

- 15 En otra realización preferida, el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), en la que

$R_1$  = un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con un grupo  $SO_3^-$ , un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con un grupo carboxílico o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático;

- 20  $R_2$  = un resto  $NR_3R_4$ , un resto  $OR_5$ , o un resto cíclico  $NR_6$ , en donde

$R_3, R_4, R_5$  = hidrógeno o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático, en el que  $R_3, R_4$  y  $R_5$  son iguales o diferentes;

- 25  $R_6$  = un resto de hidrocarburo  $C_4$  o  $C_5$  o un resto de hidrocarburo  $C_4 - C_5$ , en el que al menos un átomo de carbono está sustituido por un átomo de azufre o de oxígeno; y

$n = 1$ .

En una realización más preferida, el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), en la que

- 30  $R_1$  = un resto n-etil- $SO_3^-$ , n-propil- $SO_3^-$ , n-butil- $SO_3^-$ , bencilo,  $CH_2-COOH$  o una sal del mismo, preferiblemente la sal de sodio  $CH_2-COONa$ ;

$R_2$  = un resto  $NH_2$ ,  $N(\text{etilo})_2$ ,  $O(\text{etilo})$ ,  $OH$ , o un resto cíclico  $NR_6$ , en donde

$R_6$  = un resto de hidrocarburo  $C_4$  o  $C_5$  o resto de hidrocarburo  $C_4 - C_5$  en el que al menos un átomo de carbono está sustituido por un átomo de azufre o un átomo de oxígeno; y

$n = 1$ .

- 35 En una forma de realización, el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), en la que  $R_1$  no es hidrógeno.

En una realización, la temperatura de trabajo está en el intervalo de  $40^\circ C$  a  $70^\circ C$ , preferiblemente de  $45^\circ C$  a  $65^\circ C$ , más preferiblemente de  $50^\circ C$  a  $60^\circ C$ .

- 40 En una realización, el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I) en una concentración que está en el intervalo de 0,005 a 10 g/l, preferiblemente de 0,008 a 5 g/l, más preferiblemente de 0,01 a 1 g/l.

En una realización, el al menos un resto  $C(O)R_2$  está en posición orto, meta y/o para en el anillo aromático.

- 45 En una realización, el baño de electrodeposición comprende además hidrato de cloral en una concentración que está en el intervalo de 0,005 a 5 g/l, preferiblemente de 0,02 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 g/l. Tal aditivo ayuda a ajustar el potencial y sirve además para modificar las propiedades de refulgencia y el poder de penetración de los revestimientos depositados.

En una realización, el baño de electrodeposición comprende además al menos un compuesto elegido entre abrillantadores, agentes de nivelación, reductores de la tensión interna, y agentes humectantes, en particular a una concentración que está en el intervalo de 0,005 a 5 g/l, preferiblemente de 0,02 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 g/l.

- 5 En una realización, el pH del baño de electrodeposición se encuentra en el intervalo de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 5, más preferiblemente de 3,5 a 4,6.

En una realización, el baño de electrodeposición comprende adicionalmente al menos un aditivo de níquel brillante, preferiblemente PPS y/o PPS-OH, que es, si se usa sin al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), inadecuado para depositar depósitos de níquel semibrillante. La relación de concentración entre el al menos un aditivo de níquel brillante adicional, tal como PPS y/o PPS-OH y el al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I) es menor que 10:1, preferiblemente menor que 5:1, y más preferiblemente menor que 3:1; en donde cada uno de los al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I) y el al menos un aditivo de níquel brillante adicional, tiene una concentración que está en el intervalo de 0,005 a 10 g/l, preferiblemente de 0,008 a 5 g/l, y más preferiblemente de 0,01 a 1 g/l.

- 10  
15 Esto ofrece una enorme ventaja al poder sustituir grandes cantidades de compuestos caros que tienen la fórmula (I) por aditivos de níquel brillante conocidos baratos, tales como PPS y/o PPS-OH, sin que tengan lugar los inconvenientes conocidos de PPS y PPS-OH.

Además, el objeto de la presente invención se resuelve también mediante un método para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o de aleación de níquel sobre una pieza de trabajo conductora de la electricidad, que comprende las siguientes etapas del método:

- 20  
25  
30 i) Poner en contacto la pieza de trabajo con un baño de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel de acuerdo con la presente invención;  
ii) Poner en contacto al menos un ánodo con el baño de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel;  
iii) Aplicar un voltaje a través de la pieza de trabajo y el al menos un ánodo; y  
iv) Electrodepositar un revestimiento de níquel semibrillante o de aleación de níquel en la pieza de trabajo.

Además, el objeto de la presente invención se resuelve también haciendo uso de tal baño de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel para depositar un revestimiento de níquel brillante o aleación de níquel llevando a cabo dicho método, en donde se añade adicionalmente un abrillantador primario al baño de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel.

Tal abrillantador primario puede comprender ácidos sulfónicos insaturados, en la mayoría de los casos aromáticos, sulfonamidas, sulfimidas, N-sulfonilcarboxamidas, sulfinatos, diarilsulfonas o las sales de los mismos, en particular las sales de sodio o de potasio.

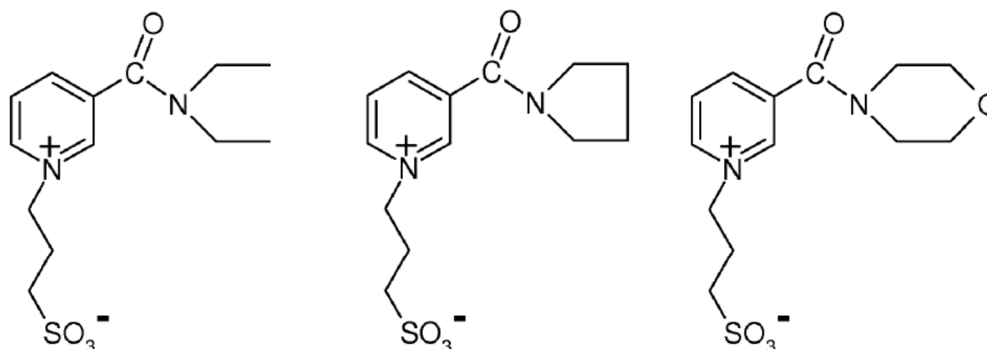
- 35 Los compuestos más habituales son por ejemplo ácido m-bencenodisulfónico, sulfimida de ácido benzoico (sacarina), 1,3,6-naftaleno trisulfonato trisódico, benceno monosulfonato sódico, dibenceno sulfonamida, benceno monosulfonato sódico, ácido vinil sulfónico, ácido alil sulfónico, sal sódica de ácido alil sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, p-tolueno sulfonamida, propargil sulfonato sódico, sulfimida de ácido benzoico, ácido 1,3,6-naftalenotrisulfónico y benzoil benceno sulfonamida.

Además, tal abrillantador primario puede comprender alcohol propargílico y/o sus derivados.

- 40 Los abrillantadores primarios pueden emplearse y añadirse al baño de electrolito en una concentración en el intervalo de 0,001 a 8 g/l, preferiblemente de 0,01 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,02 a 1 g/l. También es posible utilizar varios abrillantadores primarios al mismo tiempo.

Sorprendentemente en el contexto de la presente invención se ha encontrado que podrían ser sintetizados compuestos químicos nuevos e innovadores, que eran absolutamente desconocidos hasta ahora.

- 45 Además, la presente invención reivindica la protección absoluta del compuesto para los compuestos químicos que tienen las siguientes fórmulas (II), (III) y (IV):



(II)

(III)

(IV)

Con el fin de realizar una descripción suficiente de estos absolutamente nuevos compuestos químicos, se dan a continuación sus procedimientos de síntesis:

Propano-1-sulfonato de 3-(3-(dietilcarbamoyl) piridinio-1-ilo) (II)

- 5 Se disuelven 10 g (0,0555 moles) de dietilamida del ácido nicotínico (99%) se disuelven en 50 ml de etanol. A continuación se añaden 6,78 g (0,0555 moles) de 1,3-propano sulfona. Después, la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 48 horas a 78°C.

10 Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se enfría antes de añadir 100 ml de dietil éter a temperatura ambiente. El sólido blanco resultante se filtra a 4°C, se lava con 100 ml más de dietil éter, y finalmente se seca a vacío.

Se obtienen 9,00 g de un sólido blanco (54% del teórico).

Propano-1-sulfonato de 3-(3-(pirrolidin-1-carbonil) piridinio-1-ilo) (III)

- 15 Se disuelven 10 g (0,056747 moles) de 3-(pirrolidin-1-carbonil) piridina en 50 ml de etanol. A continuación se añaden 6,93 g (0,056747 moles) de 1,3-propano sulfona. A continuación, la mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 48 horas a 78°C.

Una vez acabada reacción, la mezcla de reacción se enfría antes de añadir a temperatura ambiente 100 ml de dietil éter. El sólido blanco resultante se filtra a 4°C, se lava con 100 ml más de dietil éter, y finalmente se seca bajo vacío.

Se obtienen 8,635 g de un sólido blanco (51% del teórico).

Propano-1-sulfonato de 3-(3-(morfolin-4-carbonil) piridinio-1-ilo) (IV).

- 20 Se disuelven 10 g (0,05206 moles) de 3-(morfolina-1-carbonil) piridina en 50 ml de etanol. A continuación se añaden 6,36 g (0,05206 moles) de 1,3-propano sulfona. Después la mezcla de reacción se calienta bajo reflujo durante 48 horas a 78 ° C.

25 Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se enfría antes de añadir 100 ml de dietil éter a temperatura ambiente. El sólido blanco resultante se filtra a 4°C, se lava con 100 ml más de dietil éter, y finalmente se seca bajo vacío.

Se obtienen 8,10 g de un sólido blanco (49,5% del teórico).

30 Así pues, la presente invención se enfoca sobre el problema de proporcionar un baño galvánico modificado de electrodeposición de níquel o aleación de níquel, para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o aleación de níquel sobre una diversidad de tipos de sustratos diferentes. El baño electrolítico de la invención ofrece una manera de lograr revestimientos de níquel semibrillante o aleación de níquel que tienen una buena y única combinación de propiedades deseadas, tales como refulgencia, nivelación, ductilidad, etc., mientras que los baños conocidos de la técnica anterior pueden proporcionar únicamente algunas de estas propiedades, en donde está presente al menos un grave inconveniente en forma de una mala propiedad en el lado inferior. Los baños de la invención ofrecen por ejemplo sobre el acero la combinación de propiedades deseada, como tener una buena



nivelación, una baja dureza y una elevada ductilidad; y en POPs la combinación de una buena refulgencia y al mismo tiempo valores bajos de tensión interna.

5 Los ejemplos no limitantes que siguen se proporcionan para ilustrar una realización de la presente invención y para facilitar la comprensión de la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la invención, que se define por las reivindicaciones adjuntas.

En general, se ha de mencionar que todos los experimentos que comprenden los experimentos de acuerdo con la presente invención, así como las formas de realización comparativas fuera de la presente invención, se han realizado utilizando el denominado "baño electrolítico de Watts" que tiene la siguiente composición:

	280 g/l	sulfato de níquel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ),
10	35 g/l	cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ),
	35 g/l	ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), y
	50 mg/l	dihexil sulfosuccinato sódico.

Además, se añadió al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I) de la presente invención al baño electrolítico Watts básico citado anteriormente.

15 La deposición de níquel tuvo lugar en una celda de Hull, en la que se aplicaron 2,5 amperios durante 10 minutos a una temperatura de  $55^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ . Además, se introducen 3 litros/min de aire a presión durante la deposición del níquel.

Los sustratos han sido tratados previamente de la siguiente manera antes de su uso para la deposición de níquel:

- i) Desengrasado por limpieza en remojo en caliente
- 20 ii) Desengrasado electrolítico
- iii) Aclarado.
- iv) Inmersión en ácido con ácido sulfúrico al 10% en vol.

25 Sustratos de muestra, hechos de cobre y latón, han sido raspados para realizar un dictamen óptico subjetivo acerca de la nivelación. La refulgencia de los depósitos de níquel resultantes sobre los sustratos se ha dictaminado también ópticamente.

Todos los resultados mostrados en las tablas 1, 2 y 3 para la nivelación, la refulgencia y la tensión interna se clasificaron cualitativamente con los siguientes sinónimos:

	+++	Excelente
	++	Buena
30	+	Mediana
	-	Mala

En el caso de una tensión interna excelente, esto significa una tensión muy baja o, en el caso ideal, ninguna tensión interna.

35 Todas las concentraciones dadas en las Tablas 1, 2 y 3 para el compuesto que tiene la fórmula (I), así como para los otros diferentes componentes del baño, se expresan en mg/l, si no se indica otra cosa. Los componentes básicos del baño electrolítico (baño de Watts) se han listado anteriormente y no se repetirán en las tablas, incluso aunque estén comprendidos. El Golpanol BMP (2-butino-1,4-diol propoxilato) es un abrillantador disponible comercialmente.

Los experimentos dados en las Tablas 1, 2 y 3 están numerados por orden consecutivo en donde el segundo número entre paréntesis es un número de experimento interno del solicitante.

40 La expresión  $n = 1$  (meta) en la columna "Aditivo" por ejemplo significa que hay un sustituyente  $\text{C}(\text{O})\text{R}_2$  en el sistema de anillos, que se pone en posición meta en relación con el átomo de nitrógeno del sistema de anillos.

Volviendo ahora a las Tablas, la Tabla 1 muestra experimentos llevados a cabo para revestimientos de níquel semibrillante, de acuerdo con formas de realización de la presente invención.

Tabla 1: Experimentos para revestimientos de níquel semibrillante.

Exp.	Aditivo	Conc	Baño	Nivelación	Refulgencia	Tensión
1 (37)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	No hay otros aditivos	+++	+	+++
2 (37)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	75 Hidrato de cloral	+++	++	+++
3 (38)	n = 1 (para) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	75 Hidrato de cloral	+++	++	+++
4 (39)	n = 1 (orto) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	75 Hidrato de cloral	+++	+++	++
5 (54)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = NH <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	75 Hidrato de cloral 300 benzoato de Na	+++	++	+++
6 (46)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = OH R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	75 Hidrato de cloral 300 benzoato de Na	++	+	+++
7 (27)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = NH <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> COONa	100	75 Hidrato de cloral 200 benzoato de Na	++	++	+++
8 (53)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = OH R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> COONa y Cl <sup>-</sup>	200	75 Hidrato de cloral 300 benzoato de Na	+	+	++
9 (34)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = bencilo y Cl <sup>-</sup>	20	75 Hidrato de cloral	++	+	++
10 (57)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na y Br <sup>-</sup>	200	75 Hidrato de cloral 300 benzoato de Na	+++	++	+++
11 (58)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	75 Hidrato de cloral 300 benzoato de Na	+++	++	+++
12 (59-1)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = O-etilo R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	75 Hidrato de cloral 300 benzoato de Na	+	+	++
13 (59-2)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = O-etilo R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	400	75 Hidrato de cloral 300 benzoato de Na	+++	++	++
14 (37)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100	75 Hidrato de cloral, 100 PPS, 300 benzoato de Na	+++	++	++

Exp.	Aditivo	Conc	Baño	Nivelación	Refulgencia	Tensión
15 (37)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80	260 Hidrato de cloral, 34 butanodiol, 2500 ácido salicílico, 140 hexindiol, 12 Golpanol BMP	++	++	++
16 (166)	Fórmula (IV) [véase la reivindicación 15 <sup>a</sup> ]	100	75 Hidrato de cloral	++	++	++
17 (167)	Fórmula (III) [véase la reivindicación 15 <sup>a</sup> ]	100	75 Hidrato de cloral	++	++	+

La Tabla 2 expone los experimentos para revestimientos de níquel semibrillante, de acuerdo con formas de realización comparativas fuera de la presente invención, en donde se han elegido ejemplos conocidos de los revestimientos de níquel semibrillante, tales como PPS y PPS-OH (experimentos 19 y 20).

- 5 Los experimentos comparativos muestran con frecuencia buenos resultados debido a la tensión interna y la nivelación, pero al mismo tiempo los valores de la refulgencia son malos. Esta discrepancia es típica para sistemas de la técnica anterior conocidos en la industria del revestimiento con níquel semibrillante como se ha descrito anteriormente.

Tabla 2: Experimentos comparativos para revestimientos de níquel semibrillante.

Exp.	Aditivo	Conc	Baño	Nivelación	Refulgencia	Tensión
18	Ninguno	---	260 Hidrato de cloral, 34 butanodiol, 2500 ácido salicílico, 140 Hexindiol, 12 Golpanol BMP	-	-	-
19 (55)	Ningún sustituyente PPS R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	75 Hidrato de cloral, 300 benzoato de Na	+	-	+++
20 (56)	Ningún sustituyente PPS-OH R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	75 Hidrato de cloral 300 benzoato de Na	+	-	++
21 (18)	Ningún sustituyente R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> COOH y Cl <sup>-</sup>	100	75 Hidrato de cloral	++	-	-
22 (30)	Ningún sustituyente R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> CH(OH) CH <sub>2</sub> OH y Cl <sup>-</sup>	100	75 Hidrato de cloral	++	-	++
23 (31)	Ningún sustituyente R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -COOH	100	75 Hidrato de cloral	+	-	++
24	Cloruro de N-alil piridinio DE 19610361A1	100	75 Hidrato de cloral	-	-	-

- 10 Un efecto especialmente sorprendente de una forma de realización preferida de la presente invención será resumido comparando directamente los experimentos 2, 14 y 19, en donde en el experimento 19 no se ha añadido ningún aditivo de la invención mientras que en los experimentos 2 y 14 se ha añadido el mismo aditivo de la invención, una vez sin PPS adicional (experimento 2) y una vez con PPS adicional en combinación (experimento 14). Pero los revestimientos de níquel conseguidos tienen calidades similares como puede verse fácilmente más arriba, incluso si el PPS solo (experimento 19) no es adecuado para conseguir buenos revestimientos de níquel semibrillante. Esto
- 15 hace resaltar la capacidad de los aditivos de la invención que tienen la fórmula general (I) que son no solamente capaces de generar buenos revestimientos de níquel semibrillante, sino que también pueden mezclarse y/o sustituirse al menos parcialmente por aditivos conocidos de níquel brillante baratos, tales como PPS y/o PPS-OH, sin perder sus calidades de revestimiento brillante. Esto hace aún más prometedora una posible aplicación comercial. El mismo efecto innovador se muestra mediante la comparación de los experimentos 15 y 18, en donde el
- 20 ácido salicílico se ha utilizado como aditivo conocido para los baños de níquel brillante.

La Tabla 3 muestra experimentos para el uso innovador de aditivos semibrillantes de la presente invención para la generación de revestimientos de níquel brillante.

Tabla 3: Experimentos para el uso de aditivos semibrillantes de la presente invención para revestimientos de níquel brillantes.

Exp.	Aditivo	Conc	Baño	Nivelación	Refulgencia	Tensión
25 (37)	n = 1 (meta) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	10 alcohol propargílico 10 Na-propargilsulfonato 800 Na-alilsulfonato 4 g/l Na-sacarina	+++	+++	+++
26 (38)	n = 1 (para) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	10 alcohol propargílico 10 Na-propargilsulfonato 800 Na-alilsulfonato 4 g/l Na-sacarina	+++	+++	+++
27 (39)	n = 1 (orto) R <sub>2</sub> = N (etil) <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	10 alcohol propargílico 10 Na-propargilsulfonato 800 Na-alilsulfonato 4 g/l Na-sacarina	+++	+++	+++

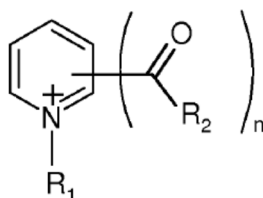
5 Así pues, los aditivos de la invención pueden ser también usados con éxito para generar revestimientos de níquel brillante añadiendo abrillantadores primarios y/o usando otros componentes del baño típicos de la técnica anterior para revestimientos de níquel brillante. Los revestimientos brillantes de los experimentos 18, 19 y 20 mostraron una refulgencia que se encuentra en el intervalo de 0 (HCD) a 9,5 cm (LCD).

10 Aunque los principios de la invención se han explicado en relación con ciertas formas de realización particulares, y se proporcionan con fines de ilustración, se ha de entender que diversas modificaciones de la misma serán evidentes para los expertos en la técnica tras la lectura de la memoria descriptiva. Por consiguiente, ha de entenderse que la invención descrita en el presente texto pretende incluir tales modificaciones como cae dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. El alcance de la invención está limitado solamente por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

15

## REIVINDICACIONES

1. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o aleación de níquel caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I)



(I)

5

en la que  $R_1$  = un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con un grupo  $SO_3^-$ , un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con un grupo carboxílico, o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con un al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático;

$R_2$  = un resto  $NR_3R_4$ , un resto  $OR_5$ , o un resto cíclico  $NR_6$ , en donde

10  $R_3, R_4, R_5$  = hidrógeno o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático, en donde  $R_3, R_4$  y  $R_5$  son iguales o diferentes;

$R_6$  = un resto de hidrocarburo  $C_3 - C_8$  o un resto de hidrocarburo  $C_3 - C_8$  en el que al menos un átomo de carbono está sustituido por un heteroátomo; y

$n = 1 - 3$ .

15 2. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende además un benzoato de metal alcalino, preferiblemente sodio, o de amonio en una concentración que está en el intervalo de 0,005 a 5 g/l, preferiblemente de 0,02 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 g/l.

20 3. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según la reivindicación 1ª o 2ª caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), en la que

$R_1$  = un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con un grupo  $SO_3^-$ , un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con un grupo carboxílico o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático;

25  $R_2$  = un resto  $NR_3R_4$ , un resto  $OR_5$ , o un resto cíclico  $NR_6$ , en donde

$R_3, R_4, R_5$  = hidrógeno o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_{18}$  sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático, en donde  $R_3, R_4$  y  $R_5$  son iguales o diferentes;

$R_6$  = un resto de hidrocarburo  $C_4 - C_8$  o un resto de hidrocarburo  $C_3 - C_8$ , en el que al menos un átomo de carbono está sustituido por un heteroátomo; y

30  $n = 1$  o  $2$ .

4. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), en la que

35  $R_1$  = un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con un grupo  $SO_3^-$ , un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con un grupo carboxílico o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático;

$R_2$  = un resto  $NR_3R_4$ , un resto  $OR_5$ , o un resto cíclico  $NR_6$ , en donde

40  $R_3, R_4, R_5$  = hidrógeno o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , o un resto de hidrocarburo  $C_1 - C_8$ , preferiblemente  $C_1 - C_4$ , sustituido con al menos un grupo aromático y/o un grupo heteroaromático, en el que  $R_3, R_4$  y  $R_5$  son iguales o diferentes;

R<sub>6</sub> = un resto de hidrocarburo C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub> o un resto de hidrocarburo C<sub>4</sub> - C<sub>5</sub> en el que al menos un átomo de carbono está sustituido por un átomo de azufre o de oxígeno; y

n = 1.

5. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), en la que

R<sub>1</sub> = n-etil-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, n-propil-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, n-butil-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, bencilo, un resto CH<sub>2</sub>-COOH o una sal del mismo, preferiblemente la sal sódica CH<sub>2</sub>-COONa;

R<sub>2</sub> = un resto NH<sub>2</sub>, N(etilo)<sub>2</sub>, O(etilo), OH, o un resto cíclico NR<sub>6</sub>, en donde

10. R<sub>6</sub> = un resto de hidrocarburo C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub> o un resto de hidrocarburo C<sub>4</sub> - C<sub>5</sub> en el que al menos un átomo de carbono está sustituido por un átomo de azufre o un átomo de oxígeno; y

n = 1.

15. 6. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), en la que R<sub>1</sub> no es hidrógeno.

7. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la temperatura de trabajo está en el intervalo de 40°C a 70°C, preferiblemente de 45°C a 65°C, más preferiblemente de 50°C a 60°C, y/o porque el pH del baño de electrodeposición se encuentra en el intervalo de 2 a 6, preferiblemente de 3 a 5, más preferiblemente de 3,5 a 4,5.

20. 8. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende el al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I) a una concentración que está en el intervalo de 0,005 a 10 g/l, preferiblemente de 0,008 a 5 g/l, y más preferiblemente de 0,01 a 1 g/l.

25. 9. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el al menos un resto C(O)R<sub>2</sub> está en posición orto, meta y/o para en el anillo aromático.

30. 10. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende además hidrato de cloral en una concentración que está en el intervalo de 0,005 a 5 g/l, preferiblemente de 0,02 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,05 a 0,5 g/l.

35. 11. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende además al menos un compuesto elegido entre abrillantadores, agentes de nivelación, reductores de la tensión interna, y agentes humectantes, en particular a una concentración que está en el intervalo de 0,001 a 8 g/l, preferiblemente de 0,01 a 2 g/l, más preferiblemente de 0,02 a 1 g/l.

12. Baño galvánico de electrodeposición con níquel o aleación de níquel según una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el baño de electrodeposición comprende además al menos un aditivo de níquel brillante, preferiblemente PPS y/o PPS-OH, que, si se usa sin al menos un compuesto que tiene la fórmula general (I), es inadecuado para depositar depósitos de níquel semibrillante.

40. 13. Método para depositar un revestimiento de níquel semibrillante o aleación de níquel sobre una pieza de trabajo conductora de la electricidad que comprende las siguientes etapas del método:

i) Poner en contacto la pieza de trabajo con un baño de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 12<sup>a</sup>;

45. ii) Poner en contacto al menos un ánodo con el baño de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel;

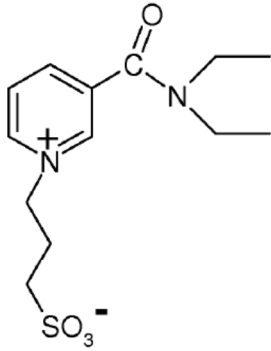
iii) Aplicar un voltaje a través de la pieza de trabajo y el al menos un ánodo; y

iv) Electrodepositar un revestimiento de níquel semibrillante o de aleación de níquel en la pieza de trabajo.

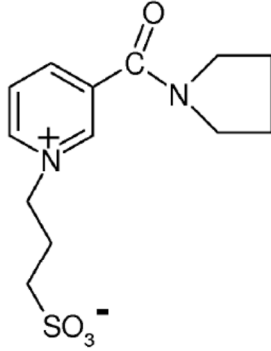
14. Uso de un baño galvánico de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel según una de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 12<sup>a</sup> precedentes para depositar un revestimiento de níquel brillante o aleación de níquel

llevando a cabo un método según las reivindicaciones 13ª o 14ª, en donde adicionalmente se añade un abrillantador primario al baño de electrodeposición de níquel semibrillante o aleación de níquel.

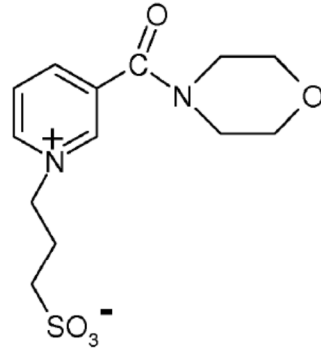
15. Compuestos químicos que tienen las fórmulas (II), (III) y (IV) siguientes:



(II)



(III)



(IV)