

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 337**

51 Int. Cl.:

C25D 3/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2008** E 08012262 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** EP 2143828

54 Título: **Electrolito y método para depositar una capa metálica mate**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KÖNIGSHOFEN, ANDREAS;
ELBICK, DANICA y
STARKE, HELMUT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 615 337 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

Electrolito y método para depositar una capa metálica mate

5 La presente invención se refiere a un electrolito, así como a un método para depositar una capa de metal mate sobre la superficie de un sustrato. En particular, la invención se refiere a un electrolito que tiene una baja concentración del metal de depósito y un método para depositar una capa de metal mate mediante el uso de dichos electrolitos.

10 En general, cuando se depositan capas de metal sobre las superficies de un sustrato se pretende obtener una capa de metal brillante sobre la superficie del sustrato. La capa de metal depositada puede tener propiedades funcionales, dichas propiedades pueden optimizar la superficie del sustrato para la última propuesta, o se pueden tener efectos decorativos. Dependiendo del uso previsto del sustrato, a veces se prefiere tener una capa de metal no brillante, mate, o lo que se denomina pearlrite, sobre la superficie del sustrato. Por una parte, esta intención se puede basar en el aspecto óptico del depósito, por otra parte, los depósitos mate, también denominados pearlrite, tienen propiedades técnicas específicas, como, por ejemplo, no tener brillos, dichas propiedades pueden ser deseables para uso decorativo o técnico. El área de aplicación de dichas capas de metal mate o pearlrite es, por ejemplo, industria de la joyería, industrias auxiliares de automoción, industria del automóvil, así como industria óptica o de mecánica de precisión. Especialmente en estas zonas, se desean capas metálicas sin brillo. En el campo de la industria de la joyería, se requiere la deposición de capas de metal mate o pearlrite de metales no alérgicos o poco alérgicos. Lo mismo se requiere para la aplicación de capas de metal mate o pearlrite en el campo de la maquinaria de cocina y accesorios de cocina.

25 En el campo de las industrias óptica o de mecánica de precisión, en la deposición de capas de metal mate o pearlrite de diferentes metales es de interés debido a las diferentes características que comunican los diferentes metales, de esta forma, la superficie del sustrato se puede adaptar al uso técnico posterior. A este respecto, por ejemplo, la ductilidad, la dureza, la resistencia a la corrosión, o propiedades mecánicas comparables de la superficie del sustrato, se pueden optimizar de esta forma.

30 La solicitud de patente internacional WO 2007/076898 divulga un electrolito, así como un método para la deposición de capas de metal mate, especialmente de los metales vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, rutenio, rodio, paladio, plata, indio, estaño, antimonio, telurio, renio, platino, oro, talio, bismuto, o aleaciones de los mismos. Para el depósito de dichos metales sobre la superficie de un sustrato, de acuerdo con el documento WO 2007/076898, se forma una emulsión y/o dispersión en el electrolito mediante la adición de un agente de emulsión y/o un agente de dispersión, o un agente humectante.

35 Se pueden encontrar algunos documentos más en la bibliografía de patentes que están relacionados con las capas de metal depositado de forma electrolítica a partir de baños que comprenden, entre otro, óxidos de alquileo, por ejemplo, los documentos US 3928149 A, US 03100137 A2, GB 1236811 A, US 4119502 A, DE 2522130 B1, EP 1001054 A2, JP 2005120425 A, US 3700570 A, US 2006283715 A1, D10 WO 0068464A2 y US 3839165 A.

40 Un inconveniente tanto del electrolito como del método conocido del estado de la técnica es que a veces es difícil conseguir depósitos sobre la superficie del sustrato. De esta manera, es un objetivo de la presente invención optimizar tanto el electrolito como el método conocidos del estado de la técnica.

45 Este objetivo se consigue mediante un electrolito para la deposición de una capa de metal mate de un metal del grupo que consiste en Co, Ni, Cu, Sn, o una aleación de estos metales sobre la superficie de un sustrato, en donde el electrolito comprende un poli(óxido de alquileo) sustituido o no sustituido o un derivado de un poli(óxido de alquileo) sustituido o no sustituido, o un agente humectante, en donde el agente humectante está fluorado o perfluorado, o es un compuesto de amonio cuaternario sustituido con un poli(óxido de alquileo), para preparar una emulsión y/o dispersión en el electrolito, caracterizado por que el electrolito comprende al menos un halogenuro, sulfato, o sulfonato de un elemento del grupo que consiste de sodio, potasio, aluminio, magnesio, o boro. En una realización, un metanosulfonato de sodio, potasio, o y magnesio son los preferidos. En otra realización, se prefiere el sulfato de aluminio y/o tetrafluoruro de boro.

55 Se ha descubierto sorprendentemente que la adición de compuestos solubles de cationes pesados, especialmente un halogenuro de alquilo o un halogenuro de metal alcalinotérreo, un sulfato alcalino o sulfato alcalinotérreo, o un sulfonato alcalino o sulfonato alcalinotérreo, así como un sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, o tetrafluoruro de boro, solo o en combinación, puede superar los inconvenientes conocidos del estado de la técnica. Estos compuestos se pueden usar para aumentar la densidad del electrolito en la forma inventiva.

60 Al aumentar la densidad del electrolito, el punto de turbidez se supera, cuyo efecto se debe evitar mediante los electrolitos de revestimiento metálico normal, pero esto conduce al efecto mate deseado de la capa de metal depositado. La adición de los compuestos inertes mencionados que no comprenden ningún catión metálico depositable aumenta la densidad, de forma que se deposita una capa de metal mate incluso a una concentración muy baja de revestimiento metálico.

65

De acuerdo con la invención, el electrolito comprende un compuesto que aumenta la densidad con una concentración en el intervalo del 20 % al 100 % en peso de la concentración del metal a depositar. Preferentemente, el compuesto alcalino o el compuesto alcalinotérreo está comprendido en el electrolito inventivo en un intervalo entre el 20 % y 60 % en peso de la concentración del metal a depositar.

5 Adicionalmente, se ha descubierto sorprendentemente que es posible la adición de un agente tensioactivo humectante al electrolito inventivo. La adición de un agente tensioactivo humectante respalda el depósito uniforme de capas metálicas adicionales. No es posible añadir agentes tensioactivos humectantes a los electrolitos conocidos del estado de la técnica, ya que dichos agentes tensioactivos humectantes afectarían la formación de una emulsión y/o dispersión en el electrolito, afectando de esta forma al efecto mate o pearlbrite del electrolito. Si se añadieran agentes tensioactivos humectantes a los electrolitos conocidos del estado de la técnica, las capas de metal depositado se vuelven brillantes en lugar de sin brillos.

15 En el electrolito inventivo, la adición de los agentes tensioactivos humectantes es posible sin alterar el efecto mate del electrolito.

El agente tensioactivo humectante que se puede añadir al tensioactivo humectante puede ser un agente humectante del grupo que consiste en sulfatos de alquilo, ácido sulfosuccínico y betainas.

20 El agente tensioactivo humectante puede estar incluido en el electrolito inventivo en una concentración comprendida entre 0,01 mol/l y 100 mol/l, preferentemente entre 0,1 mol/l y 10 mol/l.

En una realización preferida, el compuesto que aumenta la densidad del electrolito inventivo es sulfato de sodio, sulfato de magnesio, o sulfato de aluminio.

25 En términos del método, el objetivo de la invención se consigue por un método para deposición electrolítica de una capa de metal mate sobre la superficie de un sustrato, donde la capa de metal mate se deposita desde un electrodo que forma una emulsión y/o dispersión mediante la conducción de una corriente entre la superficie de un sustrato en contacto catódico y un ánodo, método que se caracteriza porque de 10 al 50 % en peso del metal a depositar incluido en el electrolito se sustituye por al menos un compuesto que aumenta la densidad de halogenuro, sulfato, o sulfonato de un elemento del grupo que consiste en sodio, potasio, aluminio, magnesio, o boro.

35 Es la idea de la invención sustituir parte de la concentración del metal a depositar en el electrolito por un compuesto que aumenta la densidad, reduciendo de esta forma la concentración del metal a depositar y aumentando la densidad del electrolito.

40 Cuando se hace esto, por una parte, debido a la menor cantidad de metal a depositar en el electrodo, se obtiene un beneficio económico, ya que se debe usar menos metal de depósito para formular el electrolito. Por otra parte, debido a la adición de un compuesto alcalino y/o un compuesto alcalinotérreo, se aumenta la densidad del electrodo, que conduce a un depósito más uniforme del metal sobre la superficie del sustrato. Adicionalmente, se descubrió que, debido a la mayor densidad del electrolito, la adición de un agente tensioactivo humectante es posible sin alterar el aspecto mate del metal depositado de una forma no intencionada.

45 La invención se describe adicionalmente en términos de ejemplos, aunque la materia sujeto de la invención no está limitada a dichos ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

50 A partir de un electrolito de tipo Watts que comprende:

- 190 g/l de sulfato de níquel 6 ac.
- 40 g/l de ácido bórico
- 55 30 g/l de cloruro de níquel 6ac
- 5 g/l de sacarina de sodio y
- 300 g/l de sulfato de magnesio 7ac
- 3 mg/l de PEG 10.000

60 se depositó una capa de níquel mate en 10 minutos a una temperatura de 52° C y una densidad de corriente de 5 A/dm². El valor de pH del electrolito fue de aproximadamente 4,2. El sustrato a revestir con metal se desplazó a través del electrolito a una velocidad de 2 m/min. La estructura de la capa de níquel mate depositada fue idéntica a la estructura de una capa de níquel mate desde un electrolito que comprende 3 mg/l de un polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 g/mol, electrodo que comprende:

65

- 5 440 g/l de sulfato de níquel 6 ac.
40 g/l de ácido bórico
30 g/l de cloruro de níquel 6 ac.
5 g/l de sacarina de sodio y
3 mg/l de PEG 10.000

Ejemplo 2:

A partir de un electrolito de tipo Watts que comprende:

- 10 190 g/l de sulfato de níquel 6 ac.
40 g/l de ácido bórico
30 g/l de cloruro de níquel 6 ac.
5 g/l de sacarina de sodio y
15 300 g/l de sulfato de magnesio 7ac
3 mg/l de PEG 10.000

20 se depositó una capa de níquel mate en 10 minutos a una temperatura de 52° C y una densidad de corriente de 5 A/dm². El valor de pH del electrolito fue de aproximadamente 4,2. El sustrato a revestir con metal se desplazó a través del electrolito a una velocidad de 2 m/min. La estructura de la capa de níquel mate depositada fue idéntica a la estructura de una capa de níquel mate desde un electrolito que comprende 3 mg/l de un polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 g/mol, electrodo que comprende:

- 25 440 g/l de sulfato de níquel 6 ac.
40 g/l de ácido bórico
30 g/l de cloruro de níquel 6 ac.
5 g/l de sacarina de sodio y
3 mg/l de PEG 10.000

30 Ejemplo 3:

A partir de un electrolito de tipo Sn/Co que comprende:

- 35 120 g/l de gluconato de sodio
50 g/l sulfato de cobalto (II) 7 ac.
25 g/l sulfato de estaño (II)
260 g/l de sulfato de sodio y
1 mg/l de PEG 35.000

40 en 5 minutos a una temperatura de 45 °C y una densidad de corriente de 0,5 A/dm², se depositó una capa mate muy fina de aleación de estaño-cobalto. El valor de pH del electrolito fue de aproximadamente 8,4 y el sustrato a revestir con metal se desplazó a través del electrolito a una velocidad de 2 m/min. La capa mate muy fina depositada fue idéntica a una capa depositada desde un electrodo que comprende

- 45 120 g/l de gluconato de sodio
100 g/l sulfato de cobalto (II) 7 ac.
50 g/l de sulfato de estaño (II) y
1 mg/l de PEG 35.000.

50 Las realizaciones anteriores muestran claramente que la adición inventiva de un compuesto alcalino o compuesto alcalinotérreo a una composición de electrolito conocida del estado de la técnica permite la reducción de la concentración de metal de revestimiento metálico en el electrolito, sin alterar el resultado del revestimiento metálico.
55 Esto permite que los electrodos de revestimiento metálico que tienen una concentración muy baja de metal de revestimiento metálico proporcionen un importante beneficio económico.

Ejemplo 4:

60 A partir de un electrolito de Ni que comprende:

- 65 225 g/l de sulfato de níquel 7ac
50 g/l de cloruro de níquel
40 g/l de ácido bórico
225 g/l de sulfato de magnesio 7ac
2,6 g/l de sulfonimida del ácido benzoico

1,5 mg/l de polietilenglicol-dimetil éter y
1,8 mg/l de 2-propenosulfonato de sodio

- 5 sobre una superficie de sustrato, se depositó una capa de níquel mate en 10 min a una densidad de corriente de 5 A/dm² y una temperatura de 55 °C, dicha capa tiene las mismas propiedades que una capa depositada en las mismas condiciones desde un electrolito que comprenden 550 g/l de sulfato de níquel y sin sulfato de magnesio.

Ejemplo 5:

- 10 A partir de un electrolito de tipo Sn/Co que comprende:

120 g/l de gluconato de sodio
50 g/l sulfato de cobalto (II) 7 ac.
25 g/l sulfato de estaño (II)
15 120 g/l sulfato de magnesio y
1 mg/l de PEG 35.000

- 20 en 5 minutos a una temperatura de 45 °C y una densidad de corriente de 0,5 A/dm², se depositó una capa mate muy fina de aleación de estaño-cobalto. El valor de pH del electrolito fue de aproximadamente 8,4 y el sustrato a revestir con metal se desplazó a través del electrolito a una velocidad de 2 m/min. La capa mate muy fina depositada fue idéntica a una capa depositada desde un electrodo que comprende

120 g/l de gluconato de sodio
100 g/l sulfato de cobalto (II) 7 ac.
25 50 g/l sulfato de estaño (II)
1 mg/l de PEG 35.000.

- 30 Las realizaciones anteriores muestran claramente que la adición inventiva de un compuesto que aumenta la densidad a una composición de electrolito conocida del estado de la técnica permite la reducción de la concentración de metal de revestimiento metálico en el electrolito, sin alterar el resultado del revestimiento metálico. Esto permite que los electrodos de revestimiento metálico que tienen una concentración muy baja de metal de revestimiento metálico proporcionen un importante beneficio económico.

REIVINDICACIONES

1. Método para depositar electrolíticamente una capa de metal mate de un metal del grupo que consiste en Co, Ni, Cu, Sn o una aleación de estos metales sobre una superficie de sustrato desde un electrolito que forma una emulsión y/o una dispersión, mediante aplicación de una corriente entre un sustrato puesto en contacto con un cátodo y un ánodo, comprendiendo el método las etapas de
- 5
- a) seleccionar una primera composición de un electrolito capaz de depositar una capa de metal mate de un metal del grupo anteriormente mencionado sobre la superficie del sustrato, teniendo dicha composición una concentración del metal a depositar y en donde la composición comprende un poli(óxido de alquileno) sustituido o no sustituido o un derivado de un poli(óxido de alquileno) sustituido o no sustituido o un agente humectante para formar una emulsión y/o una dispersión, en donde el agente humectante es un agente humectante fluorado o perfluorado o un compuesto de amonio cuaternario sustituido con el poli(óxido de alquileno);
- 10
- b) preparar un electrolito para revestimiento metálico basado en la primera composición, en el que del 10 al 50 % en peso del metal a depositar de acuerdo con la primera composición se sustituye por al menos un compuesto que aumenta la densidad de halogenuro, sulfato o sulfonato de un elemento del grupo que consiste en sodio, potasio, aluminio, magnesio o boro, para reducir la concentración del metal a depositar en comparación con la primera composición y en donde la concentración del compuesto que aumenta la densidad está en el intervalo comprendido entre el 20 % y el 100 % en peso de la concentración del metal a depositar;
- 15
- c) poner en contacto la superficie del sustrato con el electrolito de revestimiento metálico resultante de la etapa b) y aplicar la corriente.
- 20
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición seleccionada en la etapa a) comprende un agente tensioactivo humectante en una concentración en el intervalo de 0,01 mol/l y 100 mol/l, dicho agente tensioactivo humectante se selecciona entre el grupo que consiste en sulfatos de alquilo, ácido sulfosuccínico y betainas.
- 25
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el electrolito de acuerdo con la etapa b) comprende al menos un compuesto del grupo que consiste en metanosulfonato de sodio, metanosulfonato de potasio, metanosulfonato de magnesio, sulfato de aluminio o tetrafluoruro de boro.
- 30