

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 115**

51 Int. Cl.:

C25D 3/56 (2006.01)

C22C 19/03 (2006.01)

C25D 3/58 (2006.01)

C22C 9/06 (2006.01)

C22C 19/05 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2013 PCT/JP2013/061667**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013 WO2013157639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2013 E 13779037 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2840169**

54 Título: **Baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel y método de chapado**

30 Prioridad:

19.04.2012 JP 2012095956

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

27.06.2017

73 Titular/es:

**DIPSOL CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
7-12 Yaesu 2-chome Chuo-ku
Tokyo 104-0028, JP**

72 Inventor/es:

**INOUE, MANABU;
YUASA, SATOSHI y
SAKURAI, HITOSHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 620 115 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 galvanoplastia de aleación de cobre-níquel y método de chapado

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un baño de galvanoplastia de aleación cobre-níquel y un método de revestimiento. Más específicamente, la presente invención se refiere a un baño de chapado que tiene una excelente estabilidad al baño y un método de chapado que son capaces de obtener un revestimiento chapado que tiene una composición uniforme de cobre y níquel en cualquier relación de aleación sobre una pieza de trabajo.

Antecedentes de la técnica

- 10 En general, las aleaciones de cobre-níquel presentan excelentes propiedades de resistencia a la corrosión, ductilidad, procesabilidad y alta temperatura al cambiar la relación de cobre y níquel, y también tienen naturalazas características tales como resistividad eléctrica, coeficiente de resistividad térmica, fuerza electromotriz térmica y coeficiente de expansión térmica. Por lo tanto, se han realizado estudios del pasado en el pasado para obtener tales propiedades de aleaciones cobre-níquel por galvanoplastia. Se han estudiado numerosos baños como un baño de cian, un baño de ácido cítrico, un baño de ácido acético, un baño de ácido tartárico, un baño de ácido tiosulfúrico, un baño de amoníaco y un baño de ácido pirofosfórico, como el baño de aleación de cobre-níquel que se ha intentado convencionalmente; sin embargo, ninguno se ha puesto en uso práctico. Las razones por las que no se ha utilizado prácticamente ningún chapado de aleación cobre-níquel incluyen: (i) el cobre y el níquel difieren entre sí en el potencial de deposición en aproximadamente 0,6 V, de manera que el cobre con preferencia se deposita; (ii) tal baño de chapado es inestable, de manera que se forma un compuesto insoluble tal como hidróxido metálico; similares.
- 15 Los ejemplos baños de chapados de aleación de cobre-níquel informados hasta ahora incluyen los siguientes.

(1) JP-A Sho 49-90234:

Un baño de galvanoplastia que contiene cobre, níquel, y ácido bórico a un pH de aproximadamente 1, con el cual se obtiene un chapado que tiene un contenido de cobre de 25%.

(2) JP-A Sho 52-024133:

- 25 Un baño que contiene una mezcla de cobre, níquel, ácido cítrico, y agua amoniacal, con el cual se obtiene un chapado que tiene cualquier composición de aleación.

(3) JP-A Sho 58-133391:

Un baño a base de ácido pirofosfórico que contiene pirofosfato cuya concentración se define, a la cual se añaden aditivos primarios y secundarios para obtener de este modo un chapado brillante.

- 30 4) JP-A Hei 2-285091:

Un baño que contiene sulfato de níquel, cloruro de níquel, sulfato de cobre, citrato de sodio, ácido bórico, y además borato de sodio añadido al mismo, y que tiene un pH de 4 a 7.

(5) JP-A Hei 5-98488:

- 35 Un baño de ácido débil que contiene cobre, níquel, tetraborato de sodio, sacarina, y un ácido carboxílico tal como ácido málico, ácido glucónico y ácido salicílico, con el cual se obtiene un chapado que tiene un contenido de cobre de 20 a 60% y un color cuproníquel.

(6) JP-A Hei 6-173075:

Un baño de ácido débil que contiene cobre, níquel, un ácido aminocarboxílico, y heptonato de sodio, con el cual se obtiene un chapado que tiene un contenido de cobre de 18 a 64% y un color cuproníquel.

- 40 **Compendio de la invención**

Los revestimientos de la aleación deseada se obtienen usando los baños de chapado con aleación de cobre-níquel descriptos anteriormente.

Sin embargo, existen algunos problemas que se deben resolver para obtener de forma estable que tiene revestimientos que tienen una composición uniforme a nivel industrial.

- 45 (1) JP-A Sho 49-90234:

El baño es un baño de pH bajo (pH: aproximadamente 1) que no contiene agente complejante, y la composición se obtiene mediante la adición de una pequeña cantidad de cobre a una gran cantidad de níquel. La deposición preferencial de cobre no puede ser suprimida.

Por consiguiente, existe un problema de que la composición de un revestimiento está fuertemente influenciada por la densidad de corriente.

(2) JP-A Sho 52-024133:

5 Debido a que el baño contiene amoníaco, el pH varía mucho. El baño es tal que si el pH es bajo (en un rango ácido), es probable que cobre se deposite, y si el pH es alto (en un rango alcalino), es probable que se deposite níquel. El baño tiene un problema que, como el pH del baño varía, la composición de un revestimiento galvanizado varía. Además, existe otro problema, debido a que el efecto de supresión de la deposición de cobre preferencial es débil, la composición de un revestimiento chapado es pobre en uniformidad debido a la influencia de la densidad de la corriente del cátodo.

10 (3) JP-A Sho 58-133391:

El baño de ácido pirofosfórico requiere pirofosfato en una cantidad molar dos veces o más que la concentración de metal en el baño. La concentración de metal níquel en el baño está restringida a 30 g/L o menos. En consecuencia, existen problemas de que la eficiencia de deposición es baja y que el rango en el que se obtiene el brillo es estrecho.

15 (4) JP-A Hei 2-285091:

Debido a que la concentración de níquel y la concentración de cobre en el baño son altas, la acción de suprimir la deposición preferencial de cobre es débil. Existe el problema de que si la densidad de la corriente del cátodo está en un rango bajo, el cobre se deposita preferentemente. Además, debido a que la concentración de níquel y la concentración de citrato de sodio en el baño son altas, esto provoca un problema de que el citrato de níquel insoluble precipita con el tiempo.

20

(5) JP-A Hei 5-98488:

La estabilidad en el tiempo del baño se mejora mediante la incorporación de un ácido carboxílico tal como ácido málico, ácido glucónico y ácido salicílico, y se mejora el aspecto del revestimiento mediante la adición de sacarina. Sin embargo, el baño tiene problemas de que el efecto de suprimir la deposición preferencial de cobre es insuficiente y que la agitación o similares provoca la deposición de cobre preferencial.

25

(6) JP-A Hei 6-173075:

El baño de ácido débil contiene cobre, níquel, un ácido aminocarboxílico y heptonato de sodio, con lo que se obtiene un chapado que tiene un contenido de cobre de 18 a 64% y un color cuproníquel. Sin embargo, existe el problema de que a medida que las concentraciones de cobre y níquel en el baño varían, la composición de un revestimiento galvanizado también varía mucho. Esto hace difícil obtener un revestimiento que tiene una composición estable.

30

Además, existen problemas de que la agitación reduce la acción de supresión de la deposición de cobre preferencial y que la composición del revestimiento depositado está fuertemente influenciada por la densidad de la corriente del cátodo.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un baño de chapado con aleación cobre-níquel y un método de chapado que resuelvan los problemas descritos anteriormente de los baños de chapado convencionales y que sean capaces de obtener establemente un chapado que tenga cualquier composición deseada sin precipitación y similares, es menos probable que la composición del revestimiento chapado sea influenciada por la densidad de la corriente catódica.

35

La presente invención proporciona un baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel que comprende: (a) una sal de cobre y una sal de níquel; (b) un agente de complejación de metal; (c) una pluralidad de sales que proporcionan conductividad difieren entre sí, en el que las sales que proporcionan conductividad (c) incluyen una sal de haluro inorgánico y una sal seleccionada del grupo que consiste en sulfatos inorgánicos y alcanosulfonatos inferiores;

40

(d) a compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos disulfuro, aminoácidos que contiene azufre, y sus sales;

45

(e) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de ácido sulfónico, compuestos de sulfimida, compuestos de ácido sulfámico, sulfonamidas, y sus sales; y (f) un producto de reacción entre un glicidil éter y un alcohol polivalente, en el que el baño tiene un pH de 3 a 8.

Además, la presente invención proporciona un método para galvanoplastia de un sustrato con una aleación cobre-níquel, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en sustratos metálicos de cobre, hierro, níquel, plata, oro y sus aleaciones, y sustratos de vidrio, cerámica y plástico cuyas superficies se modifican con cualquiera de los metales y aleaciones, el método que comprende la galvanoplastia mediante el uso del baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

50

La presente invención hace posible proporcionar un baño de chapado con la aleación de cobre-níquel y un método de chapado que son capaces de obtener de modo estable un chapado que tenga cualquier composición sin precipitación y similares, es menos probable que la composición del revestimiento chapado sea influenciada por la densidad de corriente catódica.

5 Descripción de las formas de realización

Un baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de la presente invención contiene (a) una sal de cobre y una sal de níquel, (b) un agente de complejación de metal, (c) múltiples sales que proporcionan conductividad diferente entre sí, en el que las sales que proporcionan conductividad (c) incluyen una sal de haluro inorgánico y una sal seleccionada del grupo que consiste en sulfatos inorgánicos y alcanosulfonatos inferiores, (d) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos disulfuro, aminoácidos que contiene azufre, y sus sales, (e) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de ácido sulfónico, compuestos de sulfimida, compuestos de ácido sulfámico, sulfonamidas, y sus sales, y (f) un producto de reacción entre un glicidil éter y un alcohol polivalente.

(a) Sal de cobre y sal de níquel

La sal de cobre incluye sulfato de cobre, haluros de cobre(II), sulfamatos de cobre, metansulfonato de cobre, acetato de cobre(II), carbonato de cobre básico, y similares, pero no se limita a estos. Estas sales de cobre se pueden usar solos, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos. La sal de níquel incluye sulfato de níquel, haluros de níquel, carbonato de níquel básico, sulfamato de níquel, acetato de níquel, metansulfonato de níquel, y similares, pero no se limita a estos. Estas sales de níquel se pueden usar solas, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos. La concentración de la sal de cobre y la sal de níquel en el baño de chapado se debe seleccionar de varias maneras de acuerdo con la composición de un revestimiento chapado que se obtiene, pero es 0,5 a 40 g/L, preferentemente 2 a 30 g/L para ion cobre y 0,25 a 80 g/L, preferentemente 0,5 a 50 g/L para ion níquel.

(b) Agente de complejación de metal

El agente de complejación de metal estabiliza los metales cobre y níquel. El agente de complejación de metal incluyen ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos oxicarboxílicos, ácidos ceto-carboxílicos, aminoácidos, ácidos aminocarboxílicos, sus sales, y similares, pero no se limita a estos. En forma específica, el agente de complejación de metal incluye ácido malónico, ácido maleico, ácido succínico, ácido tricarbálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido glucónico, ácido 2-sulfoetilimino-N, N-diacético, ácido iminodiacético, ácido nitrilotriacético, EDTA, ácido trietilendiaminotetraacético, ácido hidroxietiliminodiacético, ácido glutámico, ácido aspártico, ácido β-alanina-N,N- diacético, y similares. Entre estos, son preferibles ácido malónico, ácido cítrico, ácido málico, ácido glucónico, EDTA, ácido nitrilotriacético y ácido glutámico. Además, las sales de estos ácidos carboxílicos incluyen sales de magnesio, sales de sodio, sales de potasio, sales de amonio, y similares, pero no se limita a estos. Estos agentes de complejación de metales se pueden usar solos, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos. La concentración del el agente de complejación de metal en el baño de chapado es preferentemente 0,6 a 2 veces, más preferentemente 0,7 a 1,5 veces, la concentración del ion metálico) en el baño.

(c) Sales que proporcionan conductividad

Las sales que proporcionan conductividad proporcionan el baño de galvanoplastia con aleación cobre-níquel con conductividad eléctrica. En la presente invención, las sales que proporcionan conductividad usada para tener múltiples sales que proporcionan conductividad y diferentes entre sí. Las sales que proporcionan conductividad incluyen una sal de haluro inorgánico y una sal seleccionada del grupo que consiste en sulfatos inorgánicos y alcanosulfonatos inferiores.

La sal de haluro inorgánico incluye sales de cloruro, sales de bromuro, sales de yoduro de magnesio, sodio, potasio, y amonio, y similares, pero no se limita a estos. Estas sales de haluro inorgánico se pueden usar solas, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos. La concentración de la sal de haluro inorgánico en el baño de chapado es preferentemente 0,1 a 2,0 mol/L, más preferentemente 0,2 a 1,0 mol/L.

Los sulfatos inorgánicos incluyen sulfato de magnesio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, sulfato de amonio, y similares, pero no se limita a estos. Estos sulfatos inorgánicos se pueden usar solos, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos.

Los alcanosulfonatos inferiores incluyen sales de magnesio, sales de sodio, sales de potasio, sales de amonio, y similares, y más específicamente incluye sales de magnesio, sodio, potasio, y amonio de ácido metansulfónico o ácido 2-hidroxipropansulfónico, y similares, pero no se limita a estos. Estos sulfonatos se pueden usar solos, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos.

La concentración del sulfato y/o el sulfonato en el baño de chapado es preferentemente 0,25 a 1,5 mol/L, más preferentemente 0,5 a 1,25 mol/L.

(d) Compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos disulfuro, aminoácidos que contiene azufre, y sus sales

El compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos disulfuro, aminoácidos que contiene azufre, y sus sales incluye, pero sin limitación, compuestos disulfuro representados por una fórmula general (I), y similares:

5 A-R¹-S-S-R²-A (I)

donde R¹ y R² representan un grupo hidrocarbonado, y A representa un SO₃Na, un grupo SO₃H, un grupo OH, un grupo NH₂ o un grupo NO₂.

El grupo hidrocarbonado es preferentemente un grupo alqueno, más preferentemente un grupo alqueno que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de los compuestos disulfuro incluyen sulfoetil disulfuro de bis-sodio, sulfopropil disulfuro de bis-sodio, sulfopentil disulfuro bis-sodio, sulfohexil disulfuro bis-sodio, bis-sulfoetil disulfuro, bis-sulfopropil disulfuro, bis-sulfopentil disulfuro, bis-aminoetil disulfuro, bis-aminopropil disulfuro, bis-aminobutil disulfuro, bis-aminopentil disulfuro, bis-hidroxietil disulfuro, bis-hidroxiopropil disulfuro, bis-hidroxibutil disulfuro, bis-hidroxipentil disulfuro, bis-nitroetil disulfuro, bis-nitropropil disulfuro, bis-nitrobutil disulfuro, sulfoetil propil disulfuro de sodio, sulfobutil propil disulfuro, y similares, pero no se limita a estos. Entre estos compuesto disulfuro, sulfopropil disulfuro bis-sodio, sulfobutil disulfuro bis-sodio, bis-aminopropil disulfuro son preferible.

Los aminoácidos que contiene azufre incluyen, pero sin limitación, aminoácidos que contiene azufre representado por una fórmula general (II), y similares:

R-S-(CH₂)_nCHNHCOOH (II)

donde R representa un grupo hidrocarbonado, -H, o -(CH₂)_nCHNHCOOH, y cada n es de modo independiente 1 a 50.

El grupo hidrocarbonado es preferentemente un grupo alquilo, más preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de los aminoácidos que contienen azufre incluyen metionina, cistina, cisteína, metionina, disulfóxido de cistina, cistationina, y similares, pero no se limita a estos. Además, sus sales incluyen sulfatos, sales de haluro, metansulfonatos, sulfamatos, acetatos y similares, pero no se limita a estos.

25 Estos compuestos disulfuro, aminoácidos que contiene azufre, y sus sales se pueden usar solos, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos. La concentración del compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos disulfuro, aminoácidos que contiene azufre, y sus sales en el baño de chapado es preferentemente 0,02 a 10 g/L, más preferentemente 0,1 a 5 g/L.

30 (e) Compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfónico, compuestos de sulfimida, compuestos de ácido sulfámico, sulfonamidas y sus sales

El compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de ácido sulfónico, compuestos de sulfimida, compuestos de ácido sulfámico, sulfonamidas, y sus sales obtiene revestimiento galvanizada con aleación cobre-níquel denso.

35 Los compuestos de ácido sulfónico y sus sales incluyen ácidos sulfónicos aromáticos, ácidos alquenosulfónicos, ácidos alquinosulfónicos, sus sales, y similares, pero no se limita a estos. En forma específica, los compuestos de ácido sulfónico y sus sales incluyen 1,5-naftalendisulfonato de sodio, 1,3,6-naftaltrisulfonato de sodio, 2-propen-1-sulfonato de sodio, y similares, pero no se limita a estos.

40 Los compuestos de sulfimida y sus sales incluyen sulfimida benzoica (sacarina), sus sales, y similares, pero no se limita a estos. En forma específica, los compuestos de sulfimida y sus sales incluyen sacarina sódica, y similares, pero no se limita a estos.

Los compuestos de ácido sulfámico y sus sales incluyen acesulfama potasio, N-ciclohexilsulfamato de sodio, y similares, pero no se limita a estos.

Las sulfonamidas y sus sales incluyen para-toluensulfonamidas, y similares, pero no se limita a estos.

45 Estos compuestos de ácido sulfónico, compuestos de sulfimida, compuestos de ácido sulfámico, sulfonamidas, y sus sales se pueden usar solos, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos. La concentración del compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de ácido sulfónico, compuestos de sulfimida, compuestos de ácido sulfámico, sulfonamidas, y sus sales en el baño de chapado es preferentemente 0,2 a 5 g/L, más preferentemente 0,4 a 4 g/L.

(f) Producto de reacción entre glicidil éter y alcohol polivalente

50 El producto de reacción entre un glicidil éter y un alcohol polivalente hace denso al revestimiento galvanizada con aleación de cobre-níquel.

- 5 En el producto de reacción entre un glicidil éter y un alcohol polivalente, el glicidil éter que sirve como la materia prima de reacción incluye glicidil éter que contienen dos o más grupos epoxi en las moléculas, glicidil éteres que contienen uno o más grupos hidroxilo y uno o más grupos epoxi en las moléculas, y similares, pero no se limita a estos. En forma específica, el glicidil éter incluye glicidol, glicerol poliglicidil éter, etilen glicol diglicidil éter, polietilen glicol diglicidil éter, polipropilen glicol diglicidil éter, sorbitol poliglicidil éter, y similares.
- El alcohol polivalente incluye etilen glicol, propilen glicol, glicerina, poliglicerina y similares, pero no se limita a estos.
- El producto de reacción entre el glicidil éter y el alcohol polivalente es preferentemente un polímero soluble en agua obtenido por una reacción de condensación entre un grupo epoxi del glicidil éter y un grupo hidroxilo del alcohol polivalente.
- 10 Los productos de reacción entre estos glicidil éteres y el alcohol polivalente se pueden usar solos, o se pueden usar como una mezcla de dos o más de estos. La concentración del el producto de reacción entre el glicidil éter y el alcohol polivalente en el baño de chapado es preferentemente 0,05 a 5 g/L, más preferentemente 0,1 a 2 g/L.
- 15 El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de la presente invención debe ajustar para tener un pH de 3 a 8, preferentemente pH de 4 a 7. El pH del baño de chapado se puede ajustar con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido metansulfónico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, agua amoniacal, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, o similares.
- 20 A continuación, se describirá un método de chapado que usa el baño de chapado de la presente invención. Una pieza de trabajo que se puede galvanizar mediante el uso del baño de chapado de la presente invención, incluye cobre, hierro, níquel, plata, sus aleaciones y similares. Además, un sustrato de vidrio, un sustrato de cerámica y un sustrato de plástico cuyas superficies están modificadas con cualquiera de los metales y aleaciones, y similares también son efectivos.
- 25 Cuando se lleva a cabo la galvanoplastia, es posible utilizar, como un ánodo, un ánodo insoluble tal como carbono, platino o titanio chapado con platino. Alternativamente, se puede usar un ánodo de aleación cobre-níquel. Alternativamente, también se puede usar un ánodo de aleación cobre-níquel, un ánodo que utiliza cobre y níquel en combinación, y similares. Sin embargo, en este caso, es necesario controlar cuidadosamente la concentración de metal en el baño mediante el examen de la eficiencia de deposición del cátodo y la eficiencia de disolución del ánodo..
- 30 La temperatura del baño es generalmente de 15 a 60 °C, preferentemente de 20 a 50 °C. La densidad de corriente del cátodo es generalmente 0,01 a A/dm^2 , preferentemente 0, 05 a 4,0 A/dm^2 . El tiempo de chapado depende del espesor requerido de un revestimiento, pero es generalmente de 1 a 180 minutos, preferentemente de 15 a 120 minutos.
- 35 El líquido en el baño puede ser agitado por aire, flujo de líquido, o mecánicamente con un agitador de cátodo o similar. El espesor se puede ajustar en un intervalo amplio pero es generalmente 0,5 a 50 μm , preferentemente 3 a 20 μm . Mientras se realiza la galvanoplastia, el pH del baño de chapado se debe mantener entre 3 y 8 utilizando el agente de ajuste de pH mencionado anteriormente.
- El uso del baño de chapado de la presente invención permite al revestimiento metálico que se deposita tener una relación de composición cobre/níquel de 5/95 a 95/5.
- 40 Cuando se realiza el chapado, la pieza de trabajo se somete a un pretratamiento de acuerdo con un método convencional ya continuación la etapa de chapado.
- 45 En la etapa de pretratamiento, se realiza al menos una operación: limpieza con inmersión, lavado electrolítico de un cátodo o un ánodo, lavado con un ácido y activación. El lavado con agua se realiza entre cada dos operaciones sucesivas. Después del chapado, solo es necesario que el revestimiento resultante se lave con agua o agua caliente, seguido de secado. Además, después de realizar el chapado con la aleación de cobre-níquel, también se puede llevar a cabo un tratamiento antioxidación, chapado con estaño, chapado con aleación de estaño o similares.
- El baño de chapado de la presente invención se puede usar durante un período de tiempo largo sin reemplazar el líquido, mediante el mantenimiento de cada componente del baño a un nivel constante mediante el uso de un agente de reposición adecuado.
- 50 A continuación, se describirá la presente invención basada en ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos. La composición del baño de chapado y las condiciones de chapado se puede alterar arbitrariamente de acuerdo con tales criterios que es posible obtener un revestimiento chapado con una composición uniforme de cobre y níquel con cualquier relación de aleación en la pieza de trabajo deseada descrita anteriormente, y que se obtiene un chapado con la aleación de cobre-níquel que tiene excelente estabilidad del baño.

Ejemplos

(Ejemplos 1 a 7 y Ejemplos comparativos 1 a 7)

5 Para la evaluación de la galvanoplastia en Ejemplos, se pieza de prueba usada fue una placa de hierro (SPCC) de 0,5 x 65 x 100 = cuya superficie se selló con una cinta de Teflon (marca registrada). La placa de hierro como pieza de prueba se desengrasó con Dasshi-39 5% p/v [fabricado por DIPSOL CHEMICALS Co., Ltd.] y a continuación se lavó con un ácido de ácido clorhídrico al 10,5% p/p seguido de lavado electrolítico con NC-20 5% p/p [fabricado por DIPSOL CHEMICALS Co., Ltd.] y solución de hidróxido sódico 7% p/v.

10 Después del lavado electrolítico, se activó la placa de hierro con ácido clorhídrico 3,5%. El lavado con agua se realizó suficientemente entre cada dos operaciones sucesivas. A continuación, cada líquido de chapado mostrado en la Tabla 1 se introdujo en un tanque de chapado hecho de una resina acrílica. Se utilizó una placa de platino como ánodo, y la placa de hierro activada anteriormente como pieza de prueba se conectó a un cátodo. El chapado se llevó a cabo en las condiciones de la Tabla 2. El espesor y la composición de aleación del chapado obtenido se determinaron con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X. La Tabla-3 muestra el resultado.

15 Asimismo en los Ejemplos comparativos, el chapado se llevó a cabo de la misma manera que en los Ejemplos en las condiciones mostradas en la Tabla 5 usando líquidos de chapado con composiciones mostradas en la Tabla-4. El espesor y la composición de aleación del chapado obtenido se determinaron con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X. La Tabla 6 muestra el resultado.

Tabla-1 Composiciones de los baños de chapados de los Ejemplos

Concentraciones de los componentes	Ejemplo						
	1	2	3	4	5	6	7
(a) Cu ²⁺ (g/L)	3	25	9	7,5	7,5	7,5	5
(a) Ni ²⁺ (g/L)	50	40	20	15	7,5	7,5	1
concentración de metal (mol/L) (Cu ²⁺ + Ni ²⁺)	0,9	1,1	0,5	0,37	0,25	0,25	0,1
(b) ácido malónico (mol/L)			0,6	0,55	-		0,07
(b) citrato de diamonio (mol/L)	0,8	-			0,2	-	-
(b) ácido nitrilotriacético (mol/L)	-	1,1	-			0,2	-
razón de concentración molar agente de complejación de metal/metal (coeficiente)	0,9	1,0	1,2	1,5	0,8	0,8	0,7
(c) cloruro de sodio (mol/L)	-	0,75	-	0,5	-	0,6	0,5
(c) bromuro de potasio (mol/L)	1	-	0,2	-	0,25	-	-
(c) sulfato de magnesio (mol/L)	-	0,5	-	1		0,9	0,8
(c) metansulfonato de amonio (mol/L)	1	-	1,25	-	0,75	-	-
(d) sulfopropil disulfuro bis-sodio (g/L)	-	2		1		2,5	0,1
(d) metansulfonato de cisteína (g/L)	5	—	0,5	—	0,2	—	—
(e) 1,5-naftalendisulfonato de sodio (g/L)	—	0,5	4		0,4	—	0,6
(e) sacarina sódica (g/L)	2	0,5	—	1		1,5	—

ES 2 620 115 T3

(f) producto de reacción de etilen glicol diglicidil éter con propilen glicol (g/L)	—	1		0,25	—	1	0,25
(f) producto de reacción de glicerol poliglicidil éter con poliglicerina(g/L)	2	—	1,5	—	0,1	—	—
pH	4	5	5	5	8	7	6
Especies de sal de cobre: metansulfonato de cobre(II) (Ejemplos 1 y 5) , sulfato de cobre(II) (Ejemplos 2 y 4), sulfamato de cobre(II) (Ejemplo 3), acetato de cobre(II) (Ejemplo 6), cloruro de cobre(II) (Ejemplo 7)							
Especies de sal de níquel: metansulfonato de níquel (Ejemplos 1 y 5), sulfato de níquel (Ejemplos 2 y 4), sulfamato de níquel (Ejemplo 3), acetato de níquel (Ejemplo 6), cloruro de níquel (Ejemplo 7)							
Agente de ajuste de pH: ácido metansulfónico (Ejemplo 1), hidróxido de sodio (Ejemplos 2, 4, 6, y 7), hidróxido de potasio (Ejemplo 3), agua amoniacal (Ejemplo 5)							

Tabla-2 Condiciones de chapado de los Ejemplos

Artículos				Ejemplo						
				1	2	3	4	5	6	7
tiempo de chapado (min.)	Densidad de corriente del cátodo (A/dm ²)									
	0,5	120								
	2	30								
	5	10								
temperatura del baño (°C)				50	50	50	25	25	25	50
agitación				con agitación & sin agitación						

Tabla-3 Resultados obtenidos en los Ejemplos

Artículos	Densidad de corriente del cátodo (A/dm ²)	Ejemplo						
		1	2	3	4	5	6	7
espesor (Pm)	0,5	13	13	12	12	12	12	12
con agitación	2	12	12	11	11	11	11	10
	5	9	9	8,5	8,5	8,5	8,5	8
composición de	0,5	9	25	44	62	79	79	88
	2	10	22	42	60	80	80	91

ES 2 620 115 T3

revestimiento (Cu %) sin agitación	5	11	20	40	60	81	81	92
composición de revestimiento (Cu %) con agitación	0,5	9	25	45	61	79	80	88
	2	10	22	42	61	80	80	91
	5	8	20	40	58	82	81	92
aspecto con agitación	0,5	blanco plateado	blanco plateado	blanco plateado	blanco plateado	color cuproníquel	color cuproníquel	cuproníquel pálido
	2	brillante	brillante	brillante	brillante	semi- brillante	semi- brillante	color semi- brillante
		blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	color cuproníquel semi- brillante	color cuproníquel semi- brillante	color cuproníquel pálido semi- brillante
	5	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	color cuproníquel semi- brillante	color cuproníquel semi- brillante	color cuproníquel pálido semi- brillante
estabilidad del baño de chapado formación de turbiedad precipita después de dejar decanar durante 7 días a temperatura ambiente		ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno

Tabla-4 Composiciones de baño de chapados de los ejemplos comparativos

concentraciones de componentes	Ejemplo comparativo						
	1	2	3	4	5	6	7
(a) Cu ²⁺ (g/L)	3	25	9	7,5	7,5	7,5	5
(a) Ni ²⁺ (g/L)	50	40	20	15	7,5	7,5	1
concentración de metal (mol/L) (Cu ²⁺ + Ni ²⁺)	0,9	1,1	0,5	0,37	0,25	0,25	0,1
(b) ácido malónico (mol/L)	-	-	0,6	0,55	-	-	0,07

ES 2 620 115 T3

(b) citrato de diamonio(mol/L)	0,8	-	-	-	0,2	-	-
(b) ácido nitrilotriacético (mol/L)	-	1,1	-	-	-	0,2	-
agente de complejación de relación de concentración molar metal/metal (cambio)	0,9	1,0	1,2	1,5	0,8	0,8	0,7
(c) cloruro de sodio (mol/L)	-	0,75	-	0,5	-		0,5
(c) bromuro de potasio (mol/L)	1	-	0,2	-	0,25	-	-
(c) sulfato de magnesio (mol/L)	-	0,5	-	1		0,9	-
(c) metansulfonato de amonio (mol/L)	1	-	1,25	-	0,75	-	-
(d) sulfopropil disulfuro de bis-sodio (g/L)	-	2	-	1	-	2,5	0,1
(d) metansulfonato de cisteína (g/L)	—	—	—	—	—	—	—
(e) 1,5-naftalendisulfonato de sodio (g/L)	—	0,5	4		0,4	—	0,6
(e) sacarina sódica (g/L)	—	0,5	—			1,5	—
(f) producto de reacción de etilen glicol diglicidil éter con propilen glicol (g/L)	—	—	—	0,25	—	1	0,25
(f) producto de reacción de glicerol poliglicidil éter con poliglicerina (g/L)	—	—	1,5	—			
pH	4	5	5	5	8	7	6
<p>Especies de sal de cobre: metansulfonato de cobre(II) (Ejemplos comparativos 1 y 5), sulfato de cobre(II) (Ejemplos comparativos 2 y 4), sulfamato de cobre(II) (Ejemplo comparativo 3), acetato de cobre(II) (Ejemplo comparativo 6), cloruro de cobre(II) (Ejemplo comparativo 7)</p> <p>Especies de sales de níquel: metansulfonato de níquel (Ejemplos comparativos 1 y 5), sulfato de níquel (Ejemplos comparativos 2 y 4), sulfamato de níquel (Ejemplo comparativo 3), acetato de níquel (Ejemplo comparativo 6), cloruro de níquel (Ejemplo comparativo 7)</p> <p>agente de ajuste de pH: ácido metansulfónico (Ejemplo comparativo 1), hidróxido de sodio (Ejemplos comparativos 2, 4, 6, y 7), hidróxido de potasio (Ejemplo comparativo 3), agua amoniacal (Ejemplo comparativo 5)</p>							

ES 2 620 115 T3

Tabla-5 Condiciones de chapado de los ejemplos comparativos

Artículos				Ejemplo comparativo							
				1	2	3	4	5	6	7	
tiempo de chapado (min.)	Densidad de corriente catódica (A/dm ²)	0,5		120							
		2		30							
		5		10							
temperatura del baño (°C)				50	50	50	25	25	25	50	
agitación				con agitación & sin agitación							

Tabla-6 Resultados obtenidos en los ejemplos comparativos

Artículos	Densidad de corriente catódica (A/dm ²)	Ejemplo comparativo						
		1	2	3	4	5	6	7
espesor (µm) con agitación	0,5	13	13	12	12	12	12	12
	2	12	12	11	11	11	11	10
	5	9	9	8,5	8,5	8,5	8,5	8
composición de revestimiento (Cu %) sin agitación	0,5	100	95	55	75	88	69	83
	2	0	22	41	60	83	77	91
	5	0	18	38	55	79	81	95
composición de revestimiento (Cu %) con agitación	0,5	100	100	80	90	93	65	80
	2	0	22	42	63	83	74	89
	5	0	18	40	56	79	81	95
aspecto con agitación	0,5	depósito bruto de rojo de cobre	depósito bruto de rojo de cobre	color cuproníquel no brillante	depósito bruto de rojo de cobre	depósito bruto de rojo de cobre	depósito bruto de rojo de cobre	color cuproníquel no brillante
	2	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	color cuproníquel no brillante	color cuproníquel semi-brillante	cobre red no brillante
	5	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	blanco plateado brillante	color cuproníquel no brillante	color cuproníquel no brillante	cobre red no brillante

ES 2 620 115 T3

estabilidad del baño de chapado	ninguno						
formación de turbiedad precipita después de dejar decantar durante 7 días a temperatura ambiente							

REIVINDICACIONES

1. Un baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel que comprende:
- (a) una sal de cobre y una sal de níquel;
 - (b) un agente de complejación de metal;
 - 5 (c) una pluralidad de sales que proporcionan conductividad diferentes entre sí, en la que las sales que proporcionan conductividad (c) incluyen una sal de haluro inorgánico y una sal seleccionada del grupo que consiste en sulfatos inorgánicos y alcanosulfonatos inferiores;
 - (d) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos disulfuro, aminoácidos que contiene azufre, y sus sales;
 - 10 (e) un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de ácido sulfónico, compuestos de sulfimida, compuestos de ácido sulfámico, sulfonamidas, y sus sales; y
 - (f) un producto de reacción entre un glicidil éter y un alcohol polivalente,
- en el que el baño tiene un pH de 3 a 8.
2. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con la 1, en el que la sal de haluro inorgánico se selecciona del grupo que consiste en sales de cloruro, sales de bromuro, y sales de yoduro de cada uno de magnesio, sodio, potasio, y amonio.
3. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con la 1 o 2, en el que los sulfatos inorgánicos se seleccionan del grupo que consiste en sulfato de magnesio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, y sulfato de amonio.
- 20 4. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los alcanosulfonatos inferiores se seleccionan del grupo que consiste en sales de magnesio, sales de sodio, sales de potasio, y sales de amonio.
5. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto (d) incluye un compuesto disulfuro representado por la fórmula general (I):
- 25
$$A-R_1-S-S-R_2-A \quad (I)$$
- en la que R1 y R2 representan un grupo hidrocarbonado, y A representa un grupo SO₃Na, un grupo SO₃H, un grupo OH, un grupo NH₂ o un grupo NO₂.
6. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto (d) incluye un aminoácido que contiene azufre representado por la fórmula general(II) o una de sus sales:
- 30
$$R-S-(CH_2)_nCHNHCOOH \quad (II)$$
- en la que R representa un grupo hidrocarbonado, -H, o - (CH₂)-, -CHNHCOOH, y cada n es de modo independiente 1 a 50.
- 35 7. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto (e) incluye un compuesto de ácido sulfónico seleccionado del grupo que consiste en ácidos sulfónicos aromáticos, ácidos alqueno sulfónicos y ácidos alquino sulfónicos o una de sus sales.
8. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto (e) incluye sulfimida benzoica (sacarina) o una de sus sales.
- 40 9. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el producto de reacción (f) entre un glicidil éter y un alcohol polivalente es un polímero soluble en agua obtenido por una reacción de condensación entre un grupo epoxi del glicidil éter y un grupo hidroxilo del alcohol polivalente.
10. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el agente de complejación de metal (b) se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos policarboxílicos, ácidos oxicarboxílicos, ácidos ceto-carboxílicos, aminoácidos, ácidos aminocarboxílicos, y sus sales.
- 45 11. El baño de galvanoplastia de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que un revestimiento de metal para depositar tiene una relación de composición cobre/níquel de 5/95 a 95/5.

12. Un método para galvanizar un sustrato con una aleación cobre- níquel, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en sustratos metálicos hechos de cobre, hierro, níquel, plata, oro y sus aleaciones, y un sustrato de vidrio, un sustrato de cerámica y un sustrato de plástico cuyas superficies están modificadas con cualquiera de los metales y aleaciones, método que comprende la galvanización mediante el uso de un baño de galvanización de aleación de cobre-níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 5