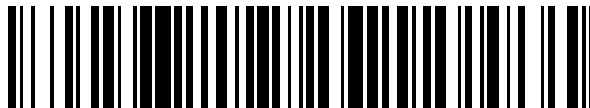


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 426**

51 Int. Cl.:

C25D 3/56

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2009 PCT/US2009/055317**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2010 WO10044957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2009 E 09820962 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2350355**

54 Título: **Baños y procesos de galvanoplastia de aleaciones de cinc**

30 Prioridad:

17.10.2008 US 253267

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

28.07.2017

73 Titular/es:

**MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**ROWAN, ANTHONY, J, y
PEARSON, TREVOR**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 627 426 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

Baños y procesos de galvanoplastia de aleaciones de cinc

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a mejoras en la galvanoplastia de aleaciones de cinc y níquel a partir de baños de galvanoplastia acuosos alcalinos y a nuevos aditivos para su utilización en estos procesos de galvanoplastia.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La galvanoplastia de cinc y de aleaciones de cinc basada en baños de galvanoplastia alcalina es conocida desde hace muchos años. Sin embargo, no es posible producir un depósito comercialmente aceptable a partir de un electrolito simple de cincato sódico, dado que el depósito es pulverulento y dendrítico. Por esta razón, se han propuesto diversos aditivos para proporcionar una deposición mejorada, tales como cianuros (que tienen problemas ambientales evidentes) y polímeros de aminas y epiclorhidrina que actúan como aditivos de refinado de grano. Estos polímeros están limitados a su utilización en baños que tienen concentraciones relativamente bajas de cinc, porque no es posible evitar la deposición incontrolada de cinc a concentraciones metálicas más elevadas. Además, los procedimientos de galvanoplastia que utilizan estos aditivos tienden a tener un mal rendimiento catódico, un intervalo de brillo estrecho, una ventana de funcionamiento estrecha y tienden a producir depósitos picados y "quemados". Las composiciones de galvanoplastia de este tipo se describen en la patente de EE.UU. No. 2.080.479, de Hoff y la patente de EE.UU. No. 4.861.442, de Nishihama, y la patente de EE.UU. No. 4.983.263, de Yasuda y otros, cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia.

Más recientemente, se han propuesto aditivos que permiten utilizar concentraciones más elevadas de cinc, que han reducido significativamente las quemaduras y las picaduras y que permiten un intervalo más amplio de parámetros operativos. Además, los aditivos permiten una excelente distribución de los depósitos (es decir, la uniformidad del depósito a lo largo del artículo que se está metalizando, independientemente de su forma en zonas particulares). Esto maximiza la eficiencia de la utilización de cinc. Estos aditivos se basan generalmente en compuestos de aminas cuaternarias y se describen en la patente de EE.UU. No. 5.435.898 y la patente de EE.UU. No. 5.405.523, que también proporcionan una descripción adicional de la técnica anterior y cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia.

Las composiciones de galvanoplastia para depositar aleaciones de cinc y níquel a partir de electrolitos alcalinos son bien conocidas y se describen en la patente de EE.UU. No. 6.468.411, la patente de EE.UU. No. 5.417.840, la patente de EE.UU. No. 4.861.442 y la patente de EE.UU. No. 4.889.602, que proporcionan también una descripción adicional de la técnica anterior y cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia. Las soluciones de galvanoplastia que proporcionan una composición de aleación que contiene del 12% al 15% de níquel son las más deseables, dado que proporcionan un comportamiento óptimo frente a la corrosión. Esta aleación es utilizada actualmente por muchos fabricantes de automóviles.

La proporción de concentración metálica de cinc respecto a níquel de los baños de galvanoplastia de cinc y níquel alcalinos de la técnica anterior que producen aleaciones de cinc y níquel con más del 12% de Ni, que contienen especies de amina oligoméricas o poliméricas, están en el orden de 7:1 a 10:1. Esto es coherente con la proporción de níquel en la aleación deseada, del 12% al 15%, y corresponde a una "deposición normal". Inesperadamente, se ha descubierto que los baños de la presente invención que producen aleaciones de cinc y níquel del 12% al 15% de Ni tienen una proporción de concentración de cinc respecto a níquel del orden de 1,5:1 a 2,5:1. De este modo, la proporción de concentración de cinc respecto a níquel no coincide con la aleación depositada. Este tipo de deposición se describe como "deposición anómala" y, generalmente, es típica de los electrolitos ácidos basados en níquel y cinc descritos en patentes y solicitudes de patentes de EE.UU., tales como la No. 4.699.696 y el documento US 2003/0085130 A1.

Es conocido además que, en la práctica, los baños utilizados de cinc y níquel alcalinos se contaminan con los aniones de las sales de níquel, tales como sulfato introducido en la solución por reposición y con carbonato a partir del contacto de la solución con el aire. Estos aniones contribuyen a la aparición de quemaduras en el depósito en las áreas de densidad elevada de corriente, reduciéndose el intervalo de densidad de corriente operativo, lo que puede conducir a que finalmente la solución sea inutilizable. Esta contaminación por aniones es particularmente perjudicial para las soluciones de galvanoplastia utilizadas para la operación en bastidor, en la que la rotación de la solución es mínima y el intervalo de densidad de corriente utilizado es amplio. La práctica actual comprende el reemplazo o la dilución de la solución para reducir la contaminación de estos aniones. Para la galvanoplastia en bastidor, la precipitación de carbonatos y sulfatos, por enfriamiento de una parte de la solución de galvanoplastia, habitualmente es insuficiente para producir un intervalo de densidad de corriente operativo suficientemente amplio. Se pueden obtener depósitos de aspecto adecuado produciendo aleaciones que contienen más del 15% de níquel, pero éstos no son deseables con respecto al comportamiento frente a la corrosión. La patente de EE.UU. No. 6.652.728

describe baños sin cianuro alcalinos acuosos para la deposición galvánica de revestimientos de cinc o aleaciones de cinc sobre un sustrato.

5 Es un defecto de la técnica anterior, en la galvanoplastia de cinc y níquel alcalino, que ciertos componentes de la composición, particularmente los complejantes de amina oligoméricos o poliméricos utilizados en muchas de las patentes mencionadas anteriormente, se adsorben fuertemente sobre la superficie del cátodo durante el proceso de galvanoplastia e inhiben la eficacia de los otros aditivos, especialmente los compuestos de poliamina cuaternaria descritos anteriormente.

10 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un baño de galvanoplastia de aleación de cinc y níquel alcalino en el que se pueden obtener revestimientos galvanoplastias con brillo uniforme, espesor de distribución de depósito mejorado, buena resistencia a las quemaduras y eficiencia catódica elevada, en un amplio intervalo de densidades de corriente, incluso en presencia de aniones contaminantes, tales como carbonato y sulfato.

15 Otro objetivo de la presente invención es dar a conocer un baño de galvanoplastia de este tipo que permita la galvanoplastia a una densidad de corriente elevada y en un tiempo de galvanoplastia más breve.

20 Otro objetivo de la presente invención es dar a conocer un baño de galvanoplastia de aleación de cinc y níquel alcalino que puede contener un intervalo amplio de niveles de concentración de cinc para diferentes operaciones de galvanoplastia.

Es importante, además, y un objetivo de la presente invención, que el baño de galvanoplastia de cinc y níquel sea operativo en operaciones manuales, automáticas en bastidor y en bombo.

25 Otros objetivos y ventajas se harán evidentes a partir de las siguientes descripciones.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

30 De este modo, la presente invención se refiere a la galvanoplastia sobre una variedad de sustratos eléctricamente conductores en un medio que busca proporcionar una eficacia catódica mejorada y/o un brillo y una nivelación mejorados, y proporcionar además revestimientos que son resistentes a la "formación de ampollas" posterior a la galvanoplastia. Entre los sustratos adecuados se incluyen hierro y sustratos a base de hierro (incluyendo aleaciones de hierro y aceros), aluminio y sus aleaciones, magnesio y sus aleaciones, cobre y sus aleaciones, níquel y sus aleaciones y cinc y sus aleaciones. Son sustratos particularmente preferentes el aluminio y sus aleaciones y sustratos a base de hierro, siendo los aceros los más preferentes.

La presente invención es según se describe en las reivindicaciones adjuntas, en las que,

40 se da a conocer un aditivo para un medio de baño de galvanoplastia de aleación de cinc y níquel alcalino, comprendiendo el aditivo un polímero basado en urileno de amonio cuaternario. Se ha descubierto que un baño de galvanoplastia de aleación de cinc y níquel que contiene una cantidad eficaz de aditivo de un polímero basado en urileno de amonio cuaternario cumple los objetivos de la presente invención cuando se utiliza junto con complejos no poliméricos. Un polímero que es preferente según la presente invención, debido a su eficacia para permitir que el baño de galvanoplastia se aplique sobre un amplio intervalo de densidades de corriente, es un polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,1'-oxibis[2-cloroetano]. Otro polímero preferente es el polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,4-diclorobutano. Entre otros polímeros se incluyen copolímeros aleatorios que comprenden el producto de reacción de (i) una o más aminas ditiéricas, que incluyen un grupo funcional amida o tioamida y (ii) una o más segundas aminas ditiéricas que incluyen un resto insaturado con (iii) uno o más primeros agentes de unión capaces de reaccionar con dichas aminas (i) y (ii). Estos copolímeros aleatorios útiles se describen en la patente de EE.UU. No. 7.109.375, cuyo contenido se incorporan al presente documento en su totalidad. Los pesos moleculares de estos polímeros a base de urea sólo deben ser lo suficientemente pequeños como para que sean solubles en el baño. No se cree que la funcionalidad del polímero esté afectada significativamente por su peso molecular, asumiendo que el propio polímero sea aún lo suficientemente soluble. Generalmente, los polímeros útiles en la presente invención incluyen, como mínimo, un polímero basado en urea de la forma de (a) polímero de N,N'-bis[3-(dialquilamino)alquil]urea con 1,4-[2-haloalcano] o (b) polímero de N,N'-bis[3-(dialquilamino)alquil]urea con 1,1'-oxibis[2-haloalcano], en los que, para (a) o (b), los grupos funcionales alquilo se seleccionan entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, y el grupo funcional halógeno se selecciona entre el grupo que consiste en cloro, bromo, flúor y yodo. Otros polímeros útiles incluyen los copolímeros aleatorios descritos anteriormente.

65 El medio de los baños comprende trietanolamina y N,N,N',N'-tetraquis-hidroxiisopropiletildiamina como complejantes no poliméricos. Los complejantes no poliméricos que son preferentes en la presente invención incluyen trimetanolamina, trietanolamina, tripropanolamina, o N,N,N',N'-tetraquis-hidroxiisopropiletildiamina. También es preferente que, como mínimo, dos de estos complejantes se utilicen simultáneamente en el baño.

Los baños mejorados presentan muchas ventajas sobre los baños de la técnica anterior, incluyendo un aspecto homogéneo del depósito, una galvanoplastia eficaz a una densidad de corriente elevada, un espesor de galvanoplastia uniforme y una elevada eficiencia catódica. Es particularmente ventajoso que las mejoras de la presente invención dan como resultado un espesor de galvanoplastia uniforme, debido a que es una deficiencia bien conocida en la técnica anterior que es difícil obtener un espesor uniforme de galvanoplastia cuando los objetos que se están sometiendo a galvanoplastia comprenden formas complejas, con pequeñas crestas y variaciones superficiales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERENTES

La utilización de polímeros policatiónicos en soluciones de galvanoplastia es bien conocida y se ha aplicado en sistemas de galvanoplastia de cinc durante muchos años. Generalmente, estos polímeros son capaces de dar lugar a procesos que producen galvanoplastia metálica que es resistente a las quemaduras y a las picaduras, y que muestran una distribución de metal altamente uniforme. Los polímeros policatiónicos también se utilizan en la deposición de depósitos de cinc y hierro, y de cinc y cobalto, en los que el complejante utilizado para mantener el hierro o cobalto en solución es normalmente heptanoato sódico, gluconato sódico o tartrato sódico. Ejemplos de estos baños que son capaces de depositar tanto cinc como aleaciones de cinc se describen en la patente de EE.UU. No. 4.983.263, de Yasuda y otros, cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia. Sin embargo, no se ha pensado que los polímeros policatiónicos fueran eficaces en electrolitos de galvanoplastia de cinc y níquel. Es deseable y se ha buscado ampliamente en toda la industria de galvanoplastia el producir depósitos de aleación de cinc y níquel que contengan del 12% al 15% de níquel. Estos procesos generalmente presentan varios problemas, entre los que se incluyen una uniformidad de galvanoplastia no óptima y un brillo y eficiencia catódica bajos.

Se ha descubierto que la combinación de ciertos complejos basados en amina y polímeros policatiónicos basados en urea, en lugar de los complejos de aminas oligoméricas o poliméricas y polímeros policatiónicos basados en epíclorhidrina habituales, mejoran en gran medida la calidad de los depósitos galvanoplastias de cinc y níquel. Sorprendentemente, se ha descubierto que las soluciones que no contienen complejantes poliméricos u oligoméricos, pero que utilizan los complejantes dados a conocer por la presente invención, son sensibles a ciertos polímeros basados y dan como resultado un proceso de galvanoplastia de cinc y níquel mejorado en gran medida. Antes de la presente invención, los complejantes poliméricos u oligoméricos utilizados en los procesos de cinc interferían en el funcionamiento de los polímeros policatiónicos.

Este proceso mejorado da características de distribución del espesor del metal similares a la galvanoplastia de cinc, pero puede contener las características deseables de una aleación de cinc y níquel. También se observa una resistencia similar a las quemaduras o picaduras entre los procesos de cinc y cinc y níquel, incluso en presencia de aniones interferentes, tales como carbonato y sulfato. El resultado final es que se puede llevar a cabo un proceso de cinc y níquel utilizando los aditivos de la presente invención para producir aleaciones de cinc y níquel que contienen del 12% al 15% de níquel, conservando aún las buenas características de deposición y el intervalo ampliado de densidad de corriente operativo, que hasta ahora sólo era alcanzable con galvanoplastia con cinc puro.

Los baños de galvanoplastia de cinc alcalinos, que contienen tanto iones cianuro como baños sin cianuro, son bien conocidos en la técnica y han sido utilizados comúnmente durante años. El baño de galvanoplastia de cinc alcalino básico contiene un compuesto de cinc y un hidróxido alcalino. El cinc se puede introducir en el baño acuoso mediante cualquier sal de cinc soluble, pero el óxido de cinc es la sal utilizada más frecuentemente y de forma más preferente. El hidróxido alcalino es generalmente hidróxido sódico o hidróxido potásico. En intervalos de pH elevados, se piensa generalmente que los iones de cinc de la sal de cinc se transforman en un ion cincato, y de este modo los iones de cincato están generalmente presentes en un baño de galvanoplastia alcalino de cinc de trabajo. Se apreciará que, tal como se utiliza en el presente documento, el término "ión de cinc" incluye el cincato u otras especies iónicas que contengan átomos de cinc útiles en baños de galvanoplastia para galvanoplastia de cinc metálico y aleaciones de cinc.

Los baños electrolíticos de aleación de cinc también contienen sales de otros metales, que son generalmente níquel, cobalto o hierro. La presente invención se refiere específicamente y de la manera más preferente a la galvanoplastia de aleación de cinc y níquel. El níquel se introduce en el baño de galvanoplastia de cinc por medio de cualquier sal de níquel soluble. Es más preferente que esta sal contenga níquel divalente y, por lo tanto, las sales de níquel más comunes y preferentes para su utilización en la presente invención son el sulfato de níquel (II) o el acetato de níquel (II) o el carbonato de níquel (II).

Generalmente, la composición del baño de galvanoplastia de cinc y níquel contiene, aproximadamente, 5-25 g/l, pero puede contener hasta 50 g/l o más, de iones de cinc. Este contenido se calcula a partir de la concentración de iones de cinc y no se ve afectado por el correspondiente anión (o catión) utilizado. Preferentemente, el cinc está presente en la solución en una concentración de, aproximadamente, 5-20 g/l. El hidróxido alcalino, preferentemente hidróxido sódico o potásico, está generalmente presente en una concentración de, aproximadamente, 50 g/l a 500 g/l o más, y está presente preferentemente en una concentración de, aproximadamente, 70 a 100 g/l como hidróxido

sódico o de 100 a 140 g/l como hidróxido potásico. Generalmente, el níquel está presente en estos baños en una concentración de, aproximadamente, 0,25-10 g/l, pero preferentemente, está presente en el intervalo de 1-6 g/l.

5 Dependiendo del propósito para el cual se lleva a cabo la galvanoplastia, el baño de cinc y níquel puede utilizarse en intervalos de concentración ampliamente diferentes. Por ejemplo, cuando es importante el poder de penetración, la concentración de cinc deseable es de, aproximadamente, 5 a 10 g/l, preferentemente de 6 a 8 g/l y de, aproximadamente, 70 a 140 g/l para el hidróxido alcalino. Cuando la eficiencia y la operabilidad de la corriente son factores importantes, tal como en la galvanoplastia en tambor, la concentración deseada de cinc es de, aproximadamente, 8 a 12 g/l y de 80 a 150 g/l de hidróxido alcalino.

10 En los baños de aleación de cinc y níquel es importante que los iones metálicos estén presentes en el baño en cantidades apropiadas y en forma apropiada. Una forma preferente es utilizar un agente quelante en el baño en una cantidad eficaz para mantener los metales, distintos del cinc soluble, en solución en el baño, por ejemplo, para disolver la cantidad necesaria de níquel y otros ingredientes de la aleación en el baño. El agente quelante utilizado en la presente invención debe complejar los iones de níquel hasta un grado electrodepositable en una fuerte alcalinidad de un pH superior a 13 y permitir de este modo su disolución estable. Es un aspecto esencial de la presente invención que se utilicen complejantes apropiados para disolver eficazmente los iones de níquel en solución. Utilizando las propiedades preferentes de los agentes quelantes dados a conocer en la presente divulgación, se puede evitar la interacción desfavorable entre los agentes quelantes y los polímeros policatiónicos.

15 Se ha descubierto que los agentes quelantes preferentes se seleccionan entre el grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trimetanolamina, trietanolamina, tripropanolamina y N,N,N',N'-tetraquis-hidroxiisopropiletildiamina. Sin embargo, se cree que la funcionalidad de la presente invención se puede lograr con cualquier agente complejante basado en aminoalcohol o etilendiamina, a condición de que no sea polimérico. Una combinación de trietanolamina y N,N,N',N'-tetraquis-hidroxiisopropiletildiamina estará presente como el agente complejante de níquel. De manera habitual, el agente quelante generalmente sólo debe estar presente en la solución de galvanoplastia a una concentración suficientemente elevada para garantizar la disolución de los iones de níquel. Generalmente, se utilizan niveles de, aproximadamente, 10-150 g/l o más y dependen de la concentración de níquel u otro metal de aleación en un baño dado.

20 El segundo aspecto esencial de la presente invención es la utilización de polímeros policatiónicos particulares que ayudan en el proceso de galvanoplastia para producir una placa de aleación de cinc y níquel de mejor calidad. La incorporación de estos materiales da al proceso un poder de penetración muy elevado, lo que da como resultado una distribución uniforme del metal, así como ayuda en la producción de galvanoplastias que son resistentes a las quemaduras y a las picaduras. Se ha descubierto que la combinación de polímeros basados en policaciones con los agentes quelantes anteriores reduce un efecto de interferencia en la superficie de la galvanoplastia, permitiendo que los polímeros y otros aditivos se adsorban sobre la superficie del sustrato y produzcan su efecto favorable. Los polímeros que son capaces de exhibir este resultado son polímeros basados en urileno de amonio cuaternario, entre los que se incluyen polímeros de la forma de polímero de N,N'-bis[3-(dialquilamino)alquil-urea con 1,4-[2-haloalcano], o polímero de N,N'-bis[3-(dialquilamino)alquil]urea con 1,1'-oxibis[2-haloalcano] o polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,4-diclorobutano. Entre otros polímeros útiles en la presente invención se incluyen copolímeros aleatorios que comprenden el producto de reacción de (i) una o más aminas dterciarias, incluyendo una función amida o tioamida y (ii) una o más segundas aminas dterciarias que incluyen un resto insaturado, con (iii) uno o más primeros agentes de unión capaces de reaccionar con dichas aminas (i) y (ii). Dichos copolímeros aleatorios útiles se describen en la patente de EE.UU. No. 7.109.375, cuyo contenido se incorpora al presente documento como referencia en su totalidad. Un polímero que es preferente en la presente invención, debido a su eficacia para permitir que el baño de galvanoplastia se aplique en un amplio intervalo de densidades de corriente es N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,1'-oxibis[2-cloroetano]. Otro polímero que es preferente es el polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,4-diclorobutano y otros, tales como polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,4-diclorobutano y derivados de N'-[3-(dimetilamino)propil]-N,N'-dimetil-1,3-propanodiamina, N-[2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propilo]. Estos polímeros se incorporan preferentemente en el baño mediante la preparación de un concentrado acuoso madre formado a, aproximadamente, 25-300 g/l, aunque esto es opcional y es posible añadir directamente el polímero al baño. En el baño de galvanoplastia de la aleación de cinc y níquel en funcionamiento, el polímero basado en urea está preferentemente presente en una cantidad de hasta, aproximadamente, 20 g/l, más preferentemente de 0,01 g/l a 7 g/l y lo más preferentemente a una concentración de, aproximadamente, 0,1-2 g/l.

55 El baño de galvanoplastia de aleación de cinc y níquel de la presente invención puede utilizarse para obtener revestimientos uniformes en un amplio intervalo de densidades de corriente, que son adicionalmente resistentes a las quemaduras y la formación de picaduras. Estos resultados se pueden obtener incluso si las concentraciones de los componentes cambian dentro un grado razonable. La capacidad de llevar a cabo uniformemente una galvanoplastia gruesa de aleación de cinc y níquel, con diferentes densidades de corriente, es lo que conforma una de las principales ventajas de la presente invención.

65 Con el fin de ilustrar adicionalmente la composición y el procedimiento de la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos. Se entenderá que los ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos y no se pretende que

sean limitativos del alcance y de la presente invención, tal como se describe en la presente memoria y se define en las reivindicaciones.

(Ejemplo 1)

5 Se preparó un baño electrolítico acuoso adecuado para la galvanoplastia de una aleación de cinc y níquel, que contenía 90 g/l de hidróxido sódico, 8 g/l de iones de cinc, 4 g/l de iones de níquel, 68 g/l de trietanolamina, 30 g/l de N,N,N',N'-tetraquis-hidroxiisopropiletildiamina, 12,5 g/l de silicato sódico y 400 mg/l de polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,1'-oxibis[2-cloroetano]. A una temperatura de 30°C, se metalizó un panel de célula de Hull de acero brillante durante 20 minutos a 1 A en una célula de Hull utilizando un ánodo de níquel. El aspecto del panel de galvanoplastia fue uniformemente brillante sin defectos visibles. Se midió el espesor del depósito y el contenido de aleación de níquel, mostrados a continuación en la tabla 1, a las densidades de corriente de 4 A, 2 A, 0,5 A por decímetro cuadrado a través del panel de galvanoplastia utilizando un sistema de rayos X XDL-B de Fischerscope.

(Ejemplo 2)

20 Se preparó un baño electrolítico acuoso adecuado para la galvanoplastia de una aleación de cinc y níquel, que contenía 90 g/l de hidróxido sódico, 8 g/l de iones de cinc, 4 g/l de iones de níquel, 68 g/l de trietanolamina, 30 g/l de N,N,N',N'-hidroxiisopropiletildiamina, 12,5 g/l de silicato sódico y 100 mg/l de polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,4-diclorobutano y derivados de N'-[3-(dimetilamino)propil]-N,N'-dimetil-1,3-propandiamina, N-[2-hidroxi-3-(2-propenilo)propilo]. A una temperatura de 30°C, se metalizó un panel de célula de Hull de acero brillante durante 30 minutos a 1 A en una célula de Hull utilizando un ánodo de níquel. El aspecto del panel de galvanoplastia fue uniformemente brillante sin defectos visibles. Se midió el espesor del depósito y el contenido de aleación de níquel, mostrados a continuación en la tabla 1, a las densidades de corriente de 4 A, 2 A, 0,5 A por decímetro cuadrado a través del panel de galvanoplastia utilizando un sistema de rayos X XDL-B de Fischerscope.

(Ejemplo 3)

30 Se preparó un baño electrolítico acuoso adecuado para la galvanoplastia de una aleación de cinc y níquel, que contenía 120 g/l de hidróxido potásico, 8 g/l de iones de cinc, 4 g/l de iones de níquel, 68 g/l de trietanolamina, 30 g/l de N,N,N',N'-hidroxiisopropiletildiamina, 12,5 g/l de silicato sódico y 100 mg/l de polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,4-diclorobutano y derivados de N'-[3-(dimetilamino)propil]-N,N'-dimetil-1,3-propandiamina, N-[2-hidroxi-3-(2-propenilo)propilo]. A una temperatura de 30°C, se metalizó un panel de célula de Hull de acero brillante durante 30 minutos a 1 A en una célula de Hull utilizando un ánodo de níquel. El aspecto del panel de galvanoplastia fue uniformemente brillante sin defectos visibles. Se midió el espesor del depósito y el contenido de aleación de níquel, mostrados a continuación en la tabla 1, a las densidades de corriente de 4 A, 2 A, 0,5 A por decímetro cuadrado a través del panel de galvanoplastia utilizando un sistema de rayos X XDL-B de Fischerscope.

(Ejemplo 4)

45 Se preparó un baño electrolítico acuoso adecuado para la galvanoplastia de una aleación cinc y níquel, que contenía 90 g/l de hidróxido sódico, 12 g/l de iones de cinc, 4,5 g/l de iones de níquel, 60 g/l de trietanolamina, 12,5 g/l de silicato sódico y 400 mg/l de polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,1'-oxibis[2-cloroetano]. A una temperatura de 30°C, se metalizó un panel de célula de Hull de acero brillante durante 30 minutos a 1 A en una célula de Hull utilizando un ánodo de níquel. El aspecto del panel de galvanoplastia fue uniformemente brillante sin defectos visibles. Se midió el espesor del depósito y el contenido de aleación de níquel, mostrados a continuación en la tabla 1, a las densidades de corriente de 4 A, 2 A, 0,5 A por decímetro cuadrado a través del panel de galvanoplastia utilizando un sistema de rayos X XDL-B de Fischerscope.

Ejemplo comparativo (ejemplo 5)

55 Se preparó un baño electrolítico acuoso adecuado para la galvanoplastia de una aleación cinc y níquel, que contenía 110 g/l de hidróxido sódico, 8 g/l de iones de cinc, 700 mg/l de iones de níquel, 8 g/l de tetraetilenpentamina, 2 g/l de trietanolamina, 15 g/l de N,N,N',N'-tetraquis-hidroxiisopropiletildiamina, 4 g/l de silicato sódico y 50 mg/l de N-bencilnicotinamida. A una temperatura de 30°C, se metalizó un panel de célula de Hull de acero brillante durante 20 minutos a 1 A en una célula de Hull utilizando un ánodo de níquel. El aspecto de panel de galvanoplastia fue uniformemente brillante desde el led bajo hasta 4 asd y por encima de 4 asd fue opaco, mostrando un depósito de grano grueso. Se midió el espesor del depósito y el contenido de aleación de níquel, mostrados a continuación en la tabla 1, a las densidades de corriente de 4 A, 2 A, 0,5 A por decímetro cuadrado a través del panel de galvanoplastia utilizando un sistema de rayos X XDL-B de Fischerscope.

Ejemplo comparativo (ejemplo 6)

Se preparó un baño electrolítico acuoso adecuado para la galvanoplastia de una aleación cinc y níquel, que contenía 110 g/l de hidróxido sódico, 8 g/l de iones de cinc, 700 mg/l de iones de níquel, 8 g/l de tetraetilenpentamina, 2 g/l de trietanolamina, 15 g/l de N,N,N,N'-tetraquis-isopropiletildiamina, 4 g/l de silicato sódico, 400 mg/l de polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,1'-oxibis[2-cloroetano] y 50 mg/l de N-bencilnicotinamida. A una temperatura de 30°C, se metalizó un panel de célula de Hull de acero brillante durante 20 minutos a 1 A en una célula de Hull utilizando un ánodo de níquel. El aspecto del panel de galvanoplastia fue uniformemente brillante sin defectos visibles. Se midió el espesor del depósito y el contenido de aleación de níquel, mostrados a continuación en la tabla 1, a las densidades de corriente 4 A, 2 A, 0,5 A por decímetro cuadrado a través del panel de galvanoplastia utilizando un sistema de rayos X XDL-B de Fischerscope.

Ejemplo Comparativo (Ejemplo 7)

Se preparó un baño electrolítico acuoso adecuado para la galvanoplastia de una aleación de cinc y níquel, que contenía 90 g/l de hidróxido sódico, 8 g/l de iones de cinc, 4 g/l de níquel, 68 g/l de trietanolamina, 30 g/l de N,N,N,N'-hidroxiisopropiletildiamina y 12,5 g/l de silicato sódico. A una temperatura de 30°C, se metalizó un panel de célula de Hull de acero brillante durante 20 minutos a 1 A en una célula de Hull utilizando un ánodo de níquel. El aspecto del panel de galvanoplastia mostró tres bandas distintas. La primera banda de la región HCD por encima de 5 asd mostró un depósito de grano grueso, la segunda banda desde 5 asd hasta, aproximadamente, 0,5 asd fue de semibrillante a opaca y la tercera banda, por debajo de 0,5 asd, fue brillante. Se midió el espesor del depósito y el contenido de aleación de níquel, mostrados a continuación en la tabla 1, a las densidades de corriente de 4 A, 2 A, 0,5 A por decímetro cuadrado a través del panel de galvanoplastia utilizando un sistema de rayos X XDL-B de Fischerscope.

Tabla 1

Ejemplo	Espesor (micras) y % de níquel de la aleación			Proporción A:C
	4 asd (A)	2 asd (B)	0,5 asd (C)	
1	3,5 µm/12,8%	2,5 µm/12,6%	1,7 µm/12,8%	2,06:1
2	4,2 µm/13,2%	3,0 µm/12,1%	2,0 µm/13,0%	2,10:1
3	5,3 µm/13,4%	3,9 µm/13,3%	2,5 µm/12,5%	2,12:1
4	6,0 µm/12,9%	4,7 µm/12,7%	2,9 µm/12,2%	2,07:1
5	10,3 µm/14,1%	6,5 µm/13,2%	2,9 µm/13,3%	3,55:1
6	8,9 µm/15,2%	5,9 µm/13,6%	2,4 µm/12,7%	3,71:1
7	11,0 µm/14,5%	8,0 µm/15,0%	3,5 µm/14,4%	3,14:1

Se puede observar a partir de estos resultados que el nuevo procedimiento de la presente invención, que se muestra en los ejemplos 1-4, deposita por galvanoplastia aleaciones de cinc y níquel con una distribución de depósitos mejorada en comparación con los baños que no utilizan la combinación de un polímero de urea pertinente en combinación con un complejo no polimérico y no oligomérico, que se muestran en los ejemplos 5-7. El ejemplo 5 es un baño que contiene el complejo de amina oligomérico tetraetilenpentamina y el ejemplo 6 es el mismo baño que el ejemplo 5 con un polímero policatiónico.

REIVINDICACIONES

1. Baño electrolítico acuoso alcalino capaz de depositar por galvanoplastia una aleación de cinc y níquel, que comprende:
- 5 (i) iones de cinc;
(ii) iones de níquel;
(iii) como mínimo, un agente complejante no polimérico capaz de complejar los iones de níquel y que comprende trietanolamina y N,N,N',N'-tetraquis-hidroxiisopropiletildiamina;
- 10 (iv) como mínimo, un polímero basado en urea seleccionado entre el grupo que consiste en (a) polímero de N,N'-bis[3-(dialquilamino)alquil]urea con 1,4-[2-haloalcano], o (b) polímero de N,N'-bis[3-(dialquilamino)alquil]urea con 1,1'-oxibis[2-haloalcano], en el que para (a) o (b) los grupos funcionales alquilo se seleccionan entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, y el grupo funcional halógeno se selecciona entre el grupo que consiste en cloro, bromo, flúor y yodo, y (c) copolímeros aleatorios que comprenden el producto de reacción de
- 15 (1) una o más aminas terciarias, que incluyen un grupo funcional amida o tioamida, y (2) una o más segundas aminas terciarias, que incluyen un resto insaturado, con (3) uno o más primeros agentes de unión capaces de reaccionar con dichas aminas (1) y (2); con la condición de que el baño electrolítico alcalino acuoso no contenga complejantes oligoméricos y poliméricos.
- 20 2. Baño electrolítico alcalino acuoso, según la reivindicación 1, en el que el agente complejante no polimérico comprende adicionalmente un agente complejante no polimérico seleccionado entre el grupo que consiste en monoetanolamina, dietanolamina, trimetanolamina y tripropanolamina.
3. Baño electrolítico alcalino acuoso, según la reivindicación 1, en el que el polímero basado en urea comprende
- 25 polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,1'-oxibis[2-cloroetano].
4. Baño electrolítico alcalino acuoso, según la reivindicación 1, en el que el polímero basado en urea comprende polímero de N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea con 1,4-diclorobutano.
- 30 5. Baño electrolítico alcalino acuoso, según la reivindicación 1, en el que el hidróxido sódico está presente en una cantidad de, aproximadamente, 50 g/l a, aproximadamente, 500 g/l.
6. Baño electrolítico alcalino acuoso, según la reivindicación 1, en el que los iones de cinc están presentes en una
- 35 concentración de, aproximadamente, 2 g/l a, aproximadamente, 30 g/l.
7. Baño electrolítico alcalino acuoso, según la reivindicación 1, en el que los iones de níquel están presentes en una
- concentración de, aproximadamente, 0,25 g/l a, aproximadamente, 10 g/l.
8. Baño electrolítico alcalino acuoso, según la reivindicación 1, en el que un agente complejante no polimérico está
- 40 presente en una concentración de, aproximadamente, 5 g/l a, aproximadamente, 150 g/l.
9. Baño electrolítico alcalino acuoso, según la reivindicación 1, en el que el polímero basado en urea está presente en una concentración de, aproximadamente, 0,02 g/l a, aproximadamente, 20 g/l.
- 45 10. Procedimiento para la galvanoplastia de una aleación de cinc y níquel sobre un sustrato conductor, que comprende las etapas de:
- (a) poner en contacto el sustrato conductor con un baño electrolítico alcalino acuoso que comprende:
- 50 (i) iones de cinc;
(ii) iones de níquel;
(iii) como mínimo, un agente complejante no polimérico capaz de complejar los iones metálicos de la aleación y que comprende trietanolamina y N,N,N',N'-tetraquis-hidroxiisopropiletildiamina;
- 55 (iv) como mínimo, un polímero basado en urea seleccionado entre el grupo que consiste en (a) polímero de N,N'-bis[3-(dialquilamino)alquil]urea con 1,4-[2-haloalcano], o (b) polímero de N,N'-bis[3-(dialquilamino)alquil]urea con 1,1'-oxibis[2-haloalcano], en el que para (a) o (b) los grupos funcionales alquilo se seleccionan entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo, y el grupo funcional halógeno se selecciona entre el grupo que consiste en cloro, bromo, flúor y yodo, y (c) copolímeros aleatorios que comprenden el producto de reacción de
- 60 (1) una o más aminas terciarias, que incluyen un grupo funcional amida o tioamida, y (2) una o más segundas aminas terciarias, que incluyen un resto insaturado, con (3) uno o más primeros agentes de unión capaces de reaccionar con dichas aminas (1) y (2);
- (b) depositar electrolíticamente cinc metálico o una aleación metálica de cinc sobre la superficie del sustrato conductor; con la condición de que el baño electrolítico alcalino acuoso no contenga complejantes oligoméricos y
- 65 poliméricos.

11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la etapa de deposición de metal electrolítico se produce cuando la densidad de corriente catódica se aplica en el intervalo de, aproximadamente, 0,1 amperios por decímetro cuadrado a, aproximadamente, 25 amperios por decímetro cuadrado.
- 5 12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que el baño electrolítico alcalino acuoso comprende las características de las reivindicaciones 2 o 3 a 10.