

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 552**

51 Int. Cl.:

B05D 5/12 (2006.01)

C25D 3/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2012 PCT/US2012/024233**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12121829**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2012 E 12754802 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2683853**

54 Título: **Baño de metalizado de níquel semi-brillante y método de uso del mismo**

30 Prioridad:

09.03.2011 US 201113043783

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

14.02.2018

73 Titular/es:

**MACDERMID ACUMEN, INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

TREMMELE, ROBERT, A.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 654 552 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 metalizado de níquel semi-brillante y método de uso del mismo

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud es una continuación en parte de la Solicitud de Estados Unidos N°. Serie 12/620.746, presentada el 18 de noviembre de 2009.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere generalmente a baños de metalizado de níquel semibrillante que proporcionan propiedades buenas con respecto a la nivelación, ductilidad y tensión y que se encuentran virtualmente libres de azufre.

15 Antecedentes de la invención

Los baños de metalizado de níquel brillante se usan en las industrias de automoción, eléctrica, electrodomésticos, soportes físicos y otras. Las funciones más importantes del metalizado de níquel brillante son como revestimiento subyacente para el metalizado con cromo, que contribuye a que los agentes de terminación logren un acabado brillante suave y proporcionen una cantidad significativa de protección frente a la corrosión.

Para las partes metalizadas decorativas que requieren un alta nivel de protección frente a la corrosión del metal de base, se usan casi siempre depósitos de níquel semi-brillante junto con los depósitos posteriores de níquel brillante y cromo. El depósito de níquel semi-brillante está típicamente entre aproximadamente un 60 y un 70 por ciento del níquel total depositado sobre la parte, lo cual ofrece el nivel más elevado de protección frente a la corrosión del metal de base con el espesor total de níquel más bajo y el mejor aspecto.

El baño de metalizado de níquel más común es un baño de sulfato conocido como baño de Watts. Un baño de Watts típico contiene aproximadamente 20-40 onzas/galón (2,15-4,29 g/m³) de sulfato de níquel, 3-12 onzas/galón (0,32-1,29 g/m³) de cloruro de níquel y 4-6 onzas/galón (0,43-0,64 g/m³) de ácido bórico y opera a un pH dentro del intervalo de 2,0-5,2, una temperatura dentro del intervalo de 90-160 °F (32-71 °C) y una densidad de corriente dentro del intervalo de 1,0-60 ASF. La gran cantidad de sulfato de níquel proporciona la concentración necesaria de iones de níquel, el cloruro de níquel mejora la corrosión y aumenta la conductividad, y se usa ácido bórico como amortiguador débil para mantener el pH. Además, con el fin de lograr un aspecto brillante y lustroso del depósito de metalizado de níquel, con frecuencia se añaden agentes inorgánicos y orgánicos (abrillantadores) al electrolito. Los tipos de abrillantadores añadidos y sus concentraciones determinan el aspecto del depósito de níquel, es decir, brillante, lustroso, semi-brillante, satinado, etc. El documento 2011/062693, que es una técnica anterior de acuerdo con el Artículo 54(3) EPC divulga un baño de metalizado de níquel semi-brillante. Los documentos GB 1.386.781 y GB 1.006.333 divulgan la electrodeposición de níquel.

Tradicionalmente, se ha usado cumarina para obtener un depósito de níquel carente de azufre de elevada nivelación, dúctil, a partir de un baño de níquel de Watts. Sin embargo, ahora se encuentran disponibles soluciones carentes de cumarina. Un acabado de níquel semi-brillante es semi-lustroso, como el nombre implica, pero se desarrolla específicamente para su facilidad de pulido y amortiguamiento.

En la alternativa, si posteriormente se metaliza níquel brillante, se puede eliminar el amortiguamiento. La brillantez y la suavidad dependen de las condiciones de operación.

Uno de los motivos por los que los acabados de níquel semi-brillante se amortiguan o pulen tan fácilmente es que la estructura del depósito es columnar, mientras que la estructura del acabado de níquel brillante es de tipo metalizado (lamelar). Sin embargo, la estructura del depósito se puede modificar con diversos aditivos, un cambio de pH, densidad de corriente o un aumento de la agitación de la disolución, que no sea un problema a menos que afecte a las propiedades del depósito tal como la tensión interna.

La tensión interna del depósito de níquel metalizado puede ser por compresión o por tracción. La tensión por compresión es cuando el depósito se expande para liberar tensión. Por el contrario, la tensión por tracción es cuando el depósito se contrae. Los depósitos sometidos a alta compresión pueden tener como resultado ampollas, alabeo o hacer que el depósito se separe del sustrato, mientras que los depósitos con elevada tensión de tracción también pueden provocar alabeo además de fisuración y reducción de la resistencia a la fatiga.

El uso de cumarina como aditivo en los baños de electrometalizado de níquel, especialmente en los procesos de níquel semi-brillante, para producir depósitos dúctiles, lustrosos con excelente nivelación se conoce bien. También se conoce que el grado de nivelación obtenido es generalmente proporcional a la concentración de cumarina en el baño de metalizado. Un baño completo de cumarina típicamente contiene de aproximadamente 150 a aproximadamente 200 mg/l de cumarina y aproximadamente 30 mg/l de formaldehído. Por lo tanto, se puede apreciar que una concentración elevada de cumarina en el baño proporciona la mejor nivelación.

5 Sin embargo, dichas características son de vida corta, ya que las concentraciones elevadas de cumarina también son el resultado de una tasa elevada de formación de ruptura negativa o productos de degradación. Estos productos de degradación son susceptibles de objeción ya que pueden provocar zonas grises mates, no uniformes que no se abrillantan de forma sencilla y un depósito de níquel brillante posterior, pueden reducir la nivelación obtenida a partir de una concentración concreta de cumarina en el baño de metalizado, y pueden reducir las propiedades físicas beneficiosas de los depósitos de níquel.

10 Debido a que se sabe que la cumarina se rompe o degrada en muchas condiciones, resulta imperativo controlar la degradación del baño de metalizado que contiene cumarina para que el metalizado no se vea afectado de forma negativa. También se ha sugerido la reducción de la concentración de cumarina en el baño con el fin de reducir los productos de degradación y, de este modo, aumentar la vida del baño, pero dicha reducción de la concentración de cumarina con frecuencia viene acompañada de un pérdida de nivelación y también aumenta la sensibilidad del baño frente a la acumulación de agentes de degradación. El uso de diversos aditivos, tales como formaldehído e hidrato de cloral también se ha sugerido para contribuir a solucionar los efectos no deseados de los productos de degradación de cumarina. Sin embargo, el uso de dichos aditivos tiene ciertas limitaciones debido a que incluso concentraciones moderadas de estos materiales no solo aumentan la tensión por tracción de los electrodepósitos de níquel, sino también reducen significativamente la acción de nivelación de la cumarina.

20 También se ha sugerido el uso de un baño de electrometalizado de níquel ácido acuoso que comprende un compuesto de cumarina y un compuesto de ácido hidroxil carboxílico en una cantidad combinada, como se describe por ejemplo en la patente de Estados Unidos N°. 4.441.969 de Tremmel, cuya materia objetivo se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Sin embargo, el baño descrito en Tremmel todavía requiere una concentración relativamente elevada de cumarina para proporcionar buenas características de nivelación. Aunque el baño requiere tratamientos de carbono por lotes menos frecuentes, no se elimina la necesidad de dichos tratamientos. Otro problema con la cumarina es el olor. La cantidad de cumarina necesaria para el baño de metalizado produce un olor desagradable que puede irritar los ojos y las membranas de las mucosas.

30 Debido a las deficiencias apreciadas de los baños basados en cumarina, los investigadores han estado probando, durante mucho tiempo, el desarrollo de un baño de metalizado de níquel semi-brillante que sea capaz de proporcionar la nivelación lograda por un baño basado en cumarina, que se considera como el baño convencional en la industria de metalizado. La nivelación se refiere a la capacidad del depósito para rellenar y suavizar los defectos superficiales tales como arañazos y líneas de pulido. También es importante proporcionar los depósitos altamente nivelados sin sacrificar la ductilidad del depósito y la tensión. Es preferible además que el depósito de níquel contenga menos de un 0,004 % de azufre.

35 Desde finales de los años 1970 los suministradores de metalizado han propuesto muchas formulaciones de baño que reivindican la nivelación así como el baño de cumarina. Sin embargo, hasta la fecha, ninguna de estas formulaciones de baño ha cumplido con los criterios necesarios. Se piensa que los mejores baños desarrollados hasta la fecha solo pueden lograr aproximadamente un 65 % de nivelación del depósito basado en cumarina a un espesor de depósito igual.

40 Como se ha explicado anteriormente, aunque la nivelación de cumarina resulta excepcional, la cumarina tiene un olor desagradable, se rompe y forma productos de degradación nocivos, y estos productos de degradación únicamente se pueden retirar por medio de tratamientos con carbono por lotes del baño de metalizado. Estos tratamientos son costosos y tediosos y normalmente se deben hacer al menos mensualmente y en algunos casos, incluso con frecuencia semanal. Por lo tanto, es necesario en la técnica proporcionar un baño de metalizado de níquel que no contenga cumarina pero que proporciona características de nivelación similares.

50 Las soluciones de níquel semi-brillante actuales usan hexilen diol y/o butin diol, en combinación con aldehídos tales como hidrato de cloral, formaldehído y piperonal en combinación adicional con ácido salicílico o ácido benzoico. La tensión interna de estos baños es relativamente elevada, y varía de aproximadamente $5,52 \times 10^7$ N/m² (8.000 psi) de tracción a aproximadamente $1,03 \times 10^8$ N/m² (15.000 psi) de tracción. Además, ninguno de estos baños nivela casi tan bien como un sistema completo de cumarina.

55 De este modo, resulta deseable proporcionar un baño de metalizado de níquel semi-brillante carente de cumarina que se centre en las características de nivelación de un baño de cumarina, sea virtualmente carente de azufre y cumpla los requisitos de automoción para tensión y ductilidad.

60 Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un depósito de níquel semi-brillante altamente nivelado con excelente ductilidad y muy baja tensión.

65 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un baño de metalizado de níquel semi-brillante carente de cumarina que se centre o incluso iguale las características de nivelación de un baño de cumarina y sea virtualmente carente de azufre.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un baño de metalizado de níquel semi-brillante que no requiera aldehídos para proporcionar un espesor simultáneo aceptable y resultados potenciales electrolíticos (STEP).

5 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un baño de metalizado de níquel semi-brillante que proporciones buena estabilidad durante la vida del baño.

La presente invención se refiere a un baño de metalizado de níquel de acuerdo con la reivindicación 1. La presente invención también se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 8.

10 También se describe en la presente memoria un baño de metalizado de níquel para el metalizado de un depósito de níquel semi-brillante sobre un sustrato, comprendiendo el baño de metalizado de níquel:

- 15 a) una fuente de iones de níquel;
b) un ácido acético sustituido con haluro, ácido propiónico o sales de los anteriores;
y
c) al menos un diol seleccionado entre el grupo que consiste en hexin diol, butin diol y combinaciones de los anteriores

20 en los que el baño de metalizado de níquel está preferentemente carente de cumarina, y preferentemente carente de aldehídos.

También se describe en la presente memoria un baño de metalizado de níquel para el metalizado de un depósito de níquel semi-brillante sobre un sustrato, comprendiendo el baño de metalizado de níquel:

- 25 a) iones de níquel tales como a partir de una mezcla de cloruro de níquel y sulfato de níquel;
b) una sal soluble de ácido cloroacético, ácido acético, ácido glicólico, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido salicílico o ácido clorobenzoico; y
c) al menos un diol seleccionado entre el grupo que consiste en hexin diol, butin diol y combinaciones de los anteriores,

30 en las que el baño de metalizado de níquel es preferentemente carente de cumarina y preferentemente carente de aldehídos.

35 También se describe en la presente memoria un método de metalizado de un sustrato para producir un depósito de níquel semi-brillante carente de azufre sobre el mismo que comprende las etapas de:

- a) proporcionar un baño de metalizado de níquel que comprende:
40 i) iones de níquel, tales como a partir de una mezcla de sulfato de níquel y cloruro de níquel;
ii) un ácido acético (i) sustituido con un haluro, (ii) ácido propiónico, o (iii) sales de cualquiera de los anteriores, o una sal soluble de ácido cloroacético, ácido acético, ácido glicólico, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido salicílico o ácido clorobenzoico; y
iii) al menos un diol seleccionado entre el grupo que consiste en hexin diol, butin diol y combinaciones de los anteriores; y

45 b) poner en contacto el sustrato con el baño de metalizado de níquel y aplicar una corriente para proporcionar un depósito de níquel semi-brillante sobre el sustrato, en las que el baño de metalizado de níquel es preferentemente carente de cumarina y preferentemente carente de aldehídos.

50 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En la presente memoria se describe un baño de metalizado de níquel que incluye un ácido acético (i) sustituido con un haluro, (ii) ácido propiónico, o (iii) sales de cualquiera de los anteriores, o una sal soluble de ácido cloroacético, ácido acético, ácido glicólico, ácido propiónico, ácido benzoico, ácido salicílico o ácido clorobenzoico en combinación con hexin diol y/o butin diol y que sea capaz de proporcionar buenas características de nivelación sin la adición de cumarina.

La presente invención también se refiere de forma general a un baño de metalizado de níquel carente de cumarina que proporciona buenas características de nivelación que se pueden lograr con un baño de metalizado de níquel carente de cumarina.

60 También se describe en la presente memoria un baño de metalizado de níquel para el metalizado de un depósito de níquel semi-brillante sobre un sustrato, comprendiendo el baño de metalizado de níquel:

- 65 a) una fuente de iones de níquel;
b) un ácido acético (i) sustituido con un haluro, (ii) ácido propiónico o (iii) sales de los anteriores; y
c) al menos un diol seleccionado entre el grupo que consiste en hexin diol, butin diol y combinaciones de los

anteriores.

en las que el baño de metalizado de níquel es preferentemente carente de cumarina y preferentemente carente de aldehídos.

5 En una realización preferida, el baño de metalizado de níquel contiene sulfato de níquel y cloruro de níquel. Además, se añade típicamente ácido bórico para controlar el pH de la solución. La presente invención describe un baño de metalizado que contiene un ácido acético (i) sustituido con un haluro, (ii) ácido propiónico o (iii) sales de los mismos. Se prefiere ácido monocloroacético, no obstante también resultan apropiados ácido dicloroacético o ácido tricloroacético.

10 Los ácidos anteriormente mencionados se añaden generalmente en forma de sales de sodio, potasio, litio, magnesio y níquel, ya que la adición de los ácidos tiende a hacer que el pH del baño sea demasiado bajo. La concentración de sal soluble, tal como mono cloroacetato de sodio, está preferentemente entre aproximadamente 2,0 y 4,0 g/l, pero puede variar de un valor tan bajo como 0,5 g/l a un valor tan elevado como 20 g/l.

15 La concentración de hexin diol debería estar preferentemente entre 100 y 200 mg/l, pero puede variar de 50 mg/l a 500 mg/l. El intervalo preferido para butin diol es de 60 a 120 mg/l pero puede variar de 30 a 300 mg/l. Preferentemente, se usan juntos tanto hexin diol como butin diol, sin embargo, la inclusión de uno de los dos funciona bien. Incluso se pueden usar concentraciones más elevadas de estos compuestos si se emplean solos. Si se usan ambos dioles, la concentración del agregado puede variar de 50 mg/l a 600 mg/l. Los aditivos complementarios incluyen butin diol

20 etoxilado (o propoxilado), hexin diol etoxilado (o propoxilado), alcoholes acetilénicos etoxilados (o propoxilados) y/o alcoholes acetilénicos.

La presente invención se refiere a un baño de metalizado de níquel que comprende:

25 a) una fuente de iones de níquel;
 b) una sal soluble de ácido salicílico; y
 c) al menos un diol seleccionado entre el grupo que consiste en hexin diol, butin diol y combinaciones de los anteriores,

30 en la que el baño de metalizado de níquel está preferentemente carente de cumarina y de forma preferida y sustancialmente carente de aldehídos,

La sal soluble de ácido salicílico es preferentemente salicilato de sodio. El ácido anteriormente mencionado se añade generalmente en forma de sales de sodio, potasio, litio, magnesio y níquel, ya que la adición de los ácidos provocaría que el pH del baño fuese demasiado bajo. La concentración de sal soluble, tal como salicilato de sodio, está preferentemente entre aproximadamente 1,0 y 2,0 g/l, pero puede variar de un valor tan bajo como 0,3 g/l a un valor tan elevado como 20 g/l.

40 Como se describe en el presente documento, el baño de metalizado de níquel semi-brillante está sustancialmente carente de cumarina y lo más preferentemente carente de cumarina. Lo que se entiende por sustancialmente carente de cumarina es que el baño no contiene cantidades funcionales de cumarina. Carente de cumarina significa que se han añadido cantidades detectables de cumarina al baño.

45 Un aspecto importante de la presente invención es que no se requieren aldehídos en el baño de metalizado de níquel para proporcionar resultados de STEP aceptables. "STEP" es un acrónimo para "espesor simultáneo y potencial electrolítico" y se mide con un dispositivo especial denominado dispositivo de ensayo de STEP, que mide no solo el espesor de los depósitos proporcionados sino también la diferencia de potencial eléctrico entre las capas de níquel semi-brillante y brillante. Esta diferencia es muy importante ya que se refiere a la protección frente a la corrosión de estas capas de níquel dúplex. Se requiere un STEP de al menos 100 mV y se desea un valor de 120 mV o más.

50 Normalmente, se usa la adición de aldehídos para lograr esta finalidad. Sin embargo, el uso de aldehídos no resulta deseable ya que estos compuestos aumentan la tensión interna y pueden también disminuir la ductilidad y la nivelación de los revestimientos semi-brillantes. De este modo, el baño de metalizado descrito en la presente memoria está sustancialmente carente de aldehídos, y lo más preferentemente está carente de aldehídos. Lo que se entiende por sustancialmente carente es que el baño no contiene cantidades funcionales de aldehídos. Carente de aldehídos

55 significa que no se han añadido cantidades detectables de aldehídos al baño.

Los resultados obtenidos con la combinación de los compuestos ácidos listados con hexin diol y butin diol son bastante sorprendentes. STEP tiene como resultado depósitos preparados usando baños de metalizado con el intervalo anterior de aditivos de 80 a 145 mV. Con el fin de obtener resultados de STEP más elevados y mejor nivelación, el pH debería estar preferentemente por encima de 4,0, preferentemente por encima de 4,3. El pH elevado resulta deseable porque también mejora la nivelación del depósito. El pH del baño propuesto es de 4,1 a 5,0, más preferentemente de 4,4 a 4,8, lo más preferentemente de 4,4 a 4,6. El hecho de que la tensión del depósito permanezca muy baja y la ductilidad muy elevada resulta sorprendente. Normalmente, a medida que aumenta el pH de un baño de níquel semi-brillante o cualquier baño de metalizado de níquel para esa cuestión, la tensión interna del depósito aumenta y la ductilidad se vuelve más pobre.

El baño de metalizado de níquel semi-brillante descrito en la presente memoria también proporciona un depósito de níquel que exhibe una ductilidad perfecta de 0,5 de acuerdo con el método de ductilidad de Chrysler y una tensión interna excepcionalmente baja que varía de aproximadamente 1.000 de compresión a aproximadamente 4.000 de tracción.

5 Además, la nivelación de los depósitos metalizados a partir del baño de metalizado de la invención es comparable al baño de formaldehído/cumarina recién preparado. Hasta la fecha, aunque se han realizado muchas reivindicaciones con respecto a las características de nivelación de diversos procesos, no ha habido procesos de metalizado carentes de cumarina que hayan alcanzado una nivelación próxima al baño carente de cumarina.

10 Los resultados de STEP logrados por el baño de metalizado de la presente invención son completamente inesperados. Hasta ahora, únicamente la adición de aldehídos, tales como hidrato de cloral o formaldehído, aumenta la STEP hasta los niveles deseados. Además, se comprobó previamente que la adición de otros ácidos, tales como ácido salicílico y ácido benzoico, reducía STEP. Sin embargo, como se aprecia a partir de los ejemplos explicados a continuación, también se puede demostrar que la adición de una sal soluble de un ácido tal como ácido salicílico o ácido benzoico también proporciona resultados deseables de STEP. Además, el aumento del pH del baño para aumentar STEP sin el uso de aldehído también resulta completamente inesperado.

20 La tensión del depósito se mide usando varios métodos y es típicamente deseado que se encuentre dentro del intervalo de $1,03 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ (15.000 psi) de tracción o menos. Cuanto más baja sea la tensión interna, mejor.

25 La ductilidad normalmente se mide usando el método de ductilidad de Chrysler. El método de ductilidad de Chrysler implica el metalizado de un papel metalizado de 0,001 (0,00254 cm) de espesor. El papel metalizado se corta posteriormente en una banda de una anchura de mordaza de micrómetro y se dobla para preparar una forma de "U" en la mordaza del micrómetro. El micrómetro se gira hasta que el papel metalizado se rompe y la ductilidad es igual a T/2R en la que T es el espesor del papel metalizado y 2R es la medición de la deflexión a la cual se rompe el papel metalizado cuando se dobla sobre sí mismo. Por ejemplo, si el espesor de níquel es de 0,001" (0,00254 cm) y el papel metalizado se rompe a un diámetro de 0,005 la ductilidad sería: $D = 0,001/0,005 = 0,2$. La ductilidad perfecta es 0,5 y la mayoría de las compañías de automoción requieren un número que es al menos 0,4.

30 La presente invención se comenta a continuación con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Los ejemplos 11-14 son parte del alcance de la invención mientras que los ejemplos 1-10, 15, 16 no son parte del alcance de la invención.

35 **Ejemplo 1:**

Se preparó un baño de níquel semi-brillante de reserva que tenía 40 onzas/galón ($4,29 \text{ g/m}^3$) de sulfato de níquel hexahidratado, 4,5 onzas/galón ($0,48 \text{ g/m}^3$) de cloruro de níquel hexahidratado y 5,5 onzas/galón ($0,59 \text{ g/m}^3$) de ácido bórico. La solución se trató con carbono y peróxido y se filtró y se ajustó el pH hasta un valor de 3,8 a 4,0. Posteriormente, se añadió 0,3 % en v/v de una disolución de 6 % en peso de di-hexilsulfosuccinato para evitar la corrosión en los depósitos posteriores.

45 Se añadieron 330 cm^3 de esta disolución a una célula de cubierta equipada con agitación de aire y se calentó a $135 \text{ }^\circ\text{F}$ ($57 \text{ }^\circ\text{C}$). Se añadió 2 g/l de acetato de sodio al baño y se metalizó un panel de latón a 2 amperios durante 15 minutos. El depósito resultante fue gris sobre todo con rebordes lustrosos. Se añadió 0,1 % de una mezcla 70/30 de hexin diol y butin diol de forma que la concentración de agregado fuese de 0,15 g/l. El depósito resultante fue de lustroso a semi-brillante de aproximadamente 0 a 40 ASF y con un valor de mateado de 40 ASF y muy mate cerca del borde de densidad de corriente elevada (HCD).

50 Se añadió otro 0,1 % de la mezcla de hexin diol y butin diol y se repitió el panel usando un panel de célula de cubierta rayado para el ensayo. El panel de célula de cubierta rayado es uno en el que en la parte inferior se han pulido 0,75 pulgadas (1,90 cm) con un papel de lija 200. Esto deja líneas de pulido y permite al investigador evaluar la nivelación a través de un amplio intervalo de densidad de corriente.

55 El depósito global fue semi-brillante y sobre-lustroso de aproximadamente 0 a 50 ASF y un ligeramente mate por encima de 50 ASF y muy mate a lo largo del borde HCD.

60 Posteriormente, se metalizó el panel en un baño de níquel brillante directamente a través del ánodo (no una célula de cubierta) a 25 ASF durante 5 minutos. El níquel brillante en estas condiciones no proporcionó mucha nivelación sino que convirtió el depósito en suficientemente brillante para evaluar la nivelación del depósito de níquel inicial. La nivelación del depósito fue de aproximadamente un 65 % de un baño de cumarina comercial. Debería apreciarse que el área de HCD del panel todavía era turbia porque el depósito semibrillante era mate.

65 **Ejemplo 2:**

Se añadió una disolución de reserva semi-brillante nueva a la célula de cubierta agitada al aire. Posteriormente, se

añadieron 2,0 g/l de mono cloroacetato de sodio al baño y se añadieron 0,2 % de la mezcla de hexin diol y butin diol de forma que la concentración de agregado fuera de 0,30 g/l. Se metalizó el panel de latón rayado a 2 amperios durante 15 minutos. El depósito resultante fue semi-brillante lustroso en su totalidad con ciertas zonas ligeramente mates en el borde HCD del extremo del panel. El panel se sobre-metalizó con 5 minutos de brillo como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1 y la nivelación fue de aproximadamente 65 % de un baño de cumarina comercial.

Ejemplo 3:

Se repitió el Ejemplo 2 pero el pH del baño se aumentó hasta 4,6. El depósito resultante fue poco más brillante que en el Ejemplo 2. Se sobre-metalizó con níquel brillante como anteriormente y se evaluó la nivelación. La nivelación del depósito fue casi igual a uno metalizado a partir de un baño completo de cumarina. La concentración de la mezcla de hexin diol y butin diol aumentó de forma que la concentración de agregado fuese de 0,45 g/l. La nivelación del depósito fue igual a uno metalizado a partir de un baño de cumarina comercial.

Ejemplo 4:

Se repitieron los ensayos de los Ejemplos 2 y 3 usando 4 g/l de mono cloroacetato de sodio y los resultados fueron los mismos.

Ejemplo 5:

Se repitió el Ejemplo 1 a un pH de baño de 4,6, y los resultados fueron los mismos.

Ejemplo 6:

Se colocó una disolución de un litro del baño del Ejemplo 3 en un vaso de precipitados equipado con agitación de aire. Se metalizó un papel metalizado a partir de este baño que tenía un espesor de aproximadamente 1,0 milésima de pulgada (0,0254 mm). Esto se hizo por medio de metalizado del depósito sobre un panel de acero inoxidable a una densidad media de corriente de 40 ASF. Debido a que el sustrato es pasivo, el depósito se retira fácilmente por medio de corte de los bordes del panel que libera el depósito. Esto permite que el dispositivo de metalizado corte las bandas de papel metalizado y mida la ductilidad. La ductilidad (valor T/2R) de este depósito fue de 0,5.

Ejemplo 7:

Se colocó de nuevo una disolución de un litro del baño del Ejemplo 3 en un vaso de precipitados con agitación de aire. Esta vez, se midió la tensión usando el método de banda. Esto se hace midiendo la deflexión de una banda de cobre-berilio antes y después del metalizado e introduciendo los datos en una fórmula que usa espesor de depósito, deflexión y una constante para determinar la tensión en unidades de libras por pulgada cuadrada (psi). Se determinó que la tensión del depósito era de $1,08 \times 10^7$ N/m² (1560 psi) de tracción. Como se ha mencionado anteriormente, cuanto menor sea la tensión, mejor, y la mayoría de los depósitos de níquel semi-brillantes tienen valores de tensión de aproximadamente $5,52 \times 10^7$ a aproximadamente $1,03 \times 10^8$ N/m² (de 8.000 a aproximadamente 15.000 psi) de tracción.

Ejemplo 8:

Se repitió el Ejemplo 1 usando 2 g/l de formiato de sodio en lugar de acetato de sodio. El depósito resultante con los dioles fue lustroso en su totalidad con respecto a todo el intervalo de densidad de corriente pero el depósito tuvo una nivelación de deficiente a pobre. Al aumentar el pH mejora la nivelación, la nivelación es todavía menor de 50 % de un baño de cumarina comercial.

Ejemplo 9:

Se preparó un baño de níquel semi-brillante de reserva que tenía 40 onzas/galón (4,29 g/m³) de sulfato de níquel hexahidratado, 4,5 onzas/galón (0,48 g/m³) de cloruro de níquel hexahidratado y 5,5 onzas/galón (0,59 g/m³) de ácido bórico. La solución se trató con carbono y peróxido y se filtró y se ajustó el pH hasta un valor de 3,8 a 4,0. Posteriormente, se añadió 0,3 % en v/v de una disolución de 6 % en peso de di-hexilsulfosuccinato para evitar la corrosión en los depósitos posteriores.

Se añadieron 330 cm³ de esta disolución a una célula de cubierta equipada con agitación de aire y se calentó a 135 °F (57 °C). Se añadieron 2 g/l de salicilato de sodio al baño y se metalizó un panel de latón a 2 amperios durante 15 minutos. El depósito resultante fue gris sobre todo con rebordes lustrosos. Se añadió 0,1 % de una mezcla 70/30 de hexin diol y butin diol de forma que la concentración de agregado fuese de 0,15 g/l. El depósito resultante fue de lustroso a semi-brillante de aproximadamente 0 a 60 ASF y ligeramente mate por encima de 60 ASF y muy mate cerca del borde de densidad de corriente elevada (HCD).

Se añadió otro 0,1 % de la mezcla de hexin diol y butin diol y se repitió el panel usando un panel de célula de cubierta rayado para el ensayo. El panel de célula de cubierta rayado es uno en el que en la parte inferior se han pulido 0,75

pulgadas (1,90 cm) con un papel de lija 200. Esto deja líneas de pulido y permite al investigador evaluar la nivelación a través de un amplio intervalo de densidad de corriente.

5 El depósito total fue semibrillante y sobre-lustroso de aproximadamente 0 a 80 ASF y mate por encima de 80 ASF y bastante mate a lo largo del borde de HCD.

10 Posteriormente, se metalizó el panel en una baño de níquel brillante directamente a través del ánodo (no una célula de cubierta) a 25 ASF durante 5 minutos. El níquel brillante en estas condiciones no proporcionó mucha nivelación sino que convirtió el depósito en suficientemente brillante para evaluar la nivelación del depósito de níquel inicial. La nivelación del depósito fue de aproximadamente un 65 % de un baño de cumarina comercial.

Ejemplo 10:

15 Se añadió una disolución de reserva semi-brillante nueva a la célula de cubierta agitada al aire. Posteriormente, se añadieron 2,0 g/l de salicilato de sodio al baño y se añadieron 0,2 % de la mezcla de hexin diol y butin diol de forma que la concentración de agregado fuese de 0,35 g/l. Se metalizó el panel de latón rayado a 2 amperios durante 15 minutos. El depósito resultante fue semi-brillante y lustroso en su totalidad con cierta naturaleza mate ligera en el borde HCD del extremo del panel. El panel se sobre-metalizó con 5 minutos de brillo como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 9 y la nivelación fue de aproximadamente 75% de un baño de cumarina comercial.

Ejemplo 11:

20 Se repitió el Ejemplo 10 pero el pH del baño se aumentó hasta 4,6. El depósito resultante fue poco más brillante que en el Ejemplo 10. Se sobre-metalizó con níquel brillante como anteriormente y se evaluó la nivelación. La nivelación del depósito fue igual a uno metalizado a partir de un baño de cumarina comercial.

Ejemplo 12:

30 Los ensayos de los Ejemplos 10 y 11 se repitieron usando 4 g/l de salicilato de sodio y los resultados fueron los mismos.

Ejemplo 13:

35 Se colocó una disolución de un litro del baño del Ejemplo 11 en un vaso de precipitados equipado con agitación de aire. Se metalizó un papel metalizado a partir de este baño que tenía un espesor de aproximadamente 1,0 milésima de pulgada (0,0254 mm). Esto se hizo por medio de metalizado del depósito sobre un panel de acero inoxidable a una densidad media de corriente de 40 ASF. Debido a que el sustrato es pasivo, el depósito se retira fácilmente por medio de corte de los bordes del panel que libera el depósito. Esto permite que el dispositivo de metalizado corte las bandas de papel metalizado y mida la ductilidad. La ductilidad (valor T/2R) de este depósito fue de 0,5.

Ejemplo 14:

40 Se colocó de nuevo una disolución de un litro del baño del Ejemplo 11 en un vaso de precipitados con agitación de aire. Esta vez, se midió la tensión usando el método de banda. Esto se hace midiendo la deflexión de la banda antes y después del metalizado e introduciendo los datos en una fórmula que use un espesor de depósito, deflexión y una constante para determinar la tensión en unidades de libras por pulgada cuadrada (psi). Se determinó que la tensión del depósito fue de $1,32 \times 10^7$ N/m² (1920 psi) de tracción. Como se ha mencionado anteriormente, cuanto menor sea la tensión, mejor, y la mayoría de los depósitos de níquel semi-brillantes tienen valores de tensión de aproximadamente $5,52 \times 10^7$ a aproximadamente $1,03 \times 10^8$ N/m² (de 8.000 a aproximadamente 15.000 psi) de tracción.

Ejemplo 15:

50 Se repitió el Ejemplo 3 usando 1,5 g/l de benzoato de sodio en lugar de acetato de sodio. El depósito resultante fue de semi-brillante a lustroso en su totalidad en todo el intervalo de densidad de corriente. La nivelación del depósito fue comparable a los depósitos a partir de una baño comercial de cumarina.

Ejemplo 16:

55 Se repitió el Ejemplo 3 usando 1,5 g/l de clorobenzoato de sodio en lugar de acetato de sodio. El depósito resultante fue de lustroso en su totalidad en todo el intervalo de densidad de corriente. La nivelación del depósito fue comparable a los depósitos a partir de una baño comercial de cumarina.

Ejemplo 17:

60 Se evaluó STEP para los paneles de los ejemplos anteriores así como también otros paneles de ensayo similares que se metalizaron con níquel tanto semi-brillante como brillante. En general, los resultados indicaron que los depósitos que se metalizaron a valores de pH bajos, por ejemplo, de 3,6 a 4,0 tuvieron valores de STEP de alrededor de 50 a 80 mV.

Los depósitos metalizados a un pH de 4,4 a 4,6 tuvieron valores de 110 a 145 mV.

5 Por lo tanto, se aprecia que los baños de metalizado de níquel semi-brillantes descritos en la presente memoria producen depósitos semi-brillantes carentes de azufre en un amplio intervalo de densidad de corriente. Los baños de metalizado de níquel descritos en la presente memoria son únicamente baños semi-brillantes que no son de cumarina para producir una nivelación igual a la de un baño completo comercial de cumarina. Los baños tampoco requieren aldehídos para lograr STEP y, como resultado, el depósito tiene una tensión extremadamente baja y excelente ductilidad.

REIVINDICACIONES

1. Un baño de metalizado de níquel para metalizado de un depósito de níquel semi-brillante sobre un sustrato, comprendiendo el baño de metalizado de níquel:
- 5 a) iones de níquel;
 b) una sal soluble de ácido salicílico, y
 c) al menos un diol seleccionado entre el grupo que consiste en hexin diol, butin diol y combinaciones de los anteriores,
- 10 en el que el baño de metalizado de níquel está sustancialmente carente de cumarina, sustancialmente carente de aldehídos y tiene un pH de 4,1 a 5,0.
2. El baño de metalizado de níquel de la reivindicación 1, en el que la sal soluble es una sal de sodio, potasio, litio, magnesio o níquel de ácido salicílico; opcionalmente en el que la sal soluble es salicilato de sodio.
- 15 3. El baño de metalizado de níquel de la reivindicación 1, en el que la concentración de la sal soluble en el baño de metalizado de níquel está entre 0,5 y 20,0 g/l.
- 20 4. El baño de metalizado de níquel de la reivindicación 1, en el que el baño de metalizado también comprende un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en butin diol etoxilado (o propoxilado), hexin diol etoxilado (o propoxilado), alcoholes acetilénicos y alcoholes acetilénicos etoxilados (o propoxilados).
- 25 5. El baño de metalizado de níquel de la reivindicación 1, en el que al menos un diol comprende tanto hexin diol como butin diol; opcionalmente en el que la concentración de hexin diol en el baño de metalizado de níquel está dentro del intervalo de 50 mg/l a 500 mg/l y la concentración de butin diol es de 30 mg/l a 300 mg/l;
- 30 en el que opcionalmente además la concentración de hexin diol en el baño de metalizado de níquel está dentro del intervalo de 100 mg/l a 200 mg/l y la concentración de butin diol es de 60 mg/l a 120 mg/l.
6. El baño de metalizado de níquel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el baño de metalizado tiene un pH entre aproximadamente 4,4 y aproximadamente 4,6.
- 35 7. El baño de metalizado de níquel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el baño de metalizado de níquel no incluye cumarina o un aldehído.
8. Un método de metalizado de un sustrato para producir un depósito de níquel semi-brillante carente de azufre sobre el mismo, comprendiendo el método las etapas de:
- 40 a) proporcionar un baño de metalizado de níquel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; y
 b) poner en contacto el sustrato con el baño de metalizado de níquel y aplicar corriente eléctrica para proporcionar un depósito de níquel semi-brillante sobre el sustrato.
- 45 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende la etapa de metalizar una capa de níquel brillante sobre el depósito de níquel semi-brillante.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el potencial electrofórico y espesor simultáneo (STEP) de los depósitos metalizados es de al menos 100 mV.
- 50 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que STEP de los depósitos metalizados está entre 110 y 145 mV.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que STEP de los depósitos metalizados es de al menos 120 mV.
- 55 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la tensión del depósito es menor de $1,03 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ (15.000 psi) de tracción;
- 60 opcionalmente en el que la tensión del depósito es menor de $2,76 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ (4.000 psi) de tracción.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la ductilidad del depósito, medida de acuerdo con el método de ductilidad de Chrysler, es al menos 0,4; opcionalmente en el que la ductilidad del depósito, medida de acuerdo con el método de ductilidad de Chrysler, es 0,5.