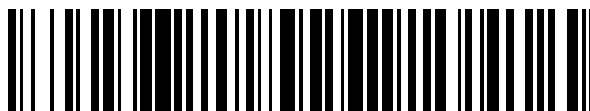


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 168**

51 Int. Cl.:

C25D 3/22 (2006.01)

C25D 3/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2014** **E 14190510 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018** **EP 3015571**

54 Título: **Composición de baño ácido para recubrimiento con zinc y aleación de zinc-níquel y método de electrodeposición**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2018

73 Titular/es:
ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:
KACZMAREK, MICHAL;
RICHTER, ANTJE;
BEDRNIK, LUKAS y
SIBÜRGE, ERIC

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 682 168 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

Composición de baño ácido para recubrimiento con zinc y aleación de zinc-níquel y método de electrodeposición

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de baño de recubrimiento y métodos de electrodeposición para la deposición de zinc y aleaciones de zinc-níquel sobre un sustrato.

Antecedentes de la invención

10 El recubrimiento con zinc y aleaciones de zinc es un método estándar para aumentar la resistencia a la corrosión de sustratos metálicos, tales como sustratos de fundición y de acero. Las composiciones de baño de recubrimiento usadas para dicho fin se dividen generalmente en composiciones de baño de recubrimiento ácidas y alcalinas (de cianuro y no de cianuro).

15 Los métodos de recubrimiento que emplean composiciones de baño ácido de recubrimiento de zinc y aleaciones de zinc-níquel presentan varias ventajas sobre las composiciones de baño de recubrimiento alcalinas, tal como una mayor eficiencia de corriente, mayor brillo del depósito, velocidad de recubrimiento y menos fragilidad por hidrógeno del sustrato recubierto (Modern Electroplating, M. Schlesinger, M. Paunovic, 4ª Edición, John Wiley & Sons, 2000, página 431).

20 Una desventaja de los métodos de recubrimiento con zinc y aleaciones zinc-níquel que emplean composiciones de baño de recubrimiento ácidas respecto a las composiciones de baño de recubrimiento alcalinas es una menor potencia de lanzamiento. Como consecuencia, el espesor del depósito de zinc o de aleación de zinc-níquel muestra una mayor dependencia de la densidad de corriente local. El espesor del depósito (e igualmente la resistencia a la corrosión) es menor en las regiones de sustrato en las que la densidad de corriente es mayor. La menor potencia de lanzamiento de los métodos de recubrimiento ácidos de zinc y aleación de zinc-níquel supone especialmente un problema cuando se recubren sustratos que tienen una forma compleja, tal como mordazas de freno y/o cuando se emplea un recubrimiento en bastidor y tambor.

25 La solicitud de patente US 2003/0085130 A1 describe un electrolito de zinc-níquel y un método para depositar aleaciones de zinc-níquel en el que el rango de densidad de corriente que se puede usar es incrementado mediante la adición de un ácido carboxílico aromático o alifático, o un derivado del mismo.

30 La patente de EE.UU. nº 6.143.160 A describe un método para mejorar la potencia de macro-lanzamiento para baños ácidos de electrodeposición de zinc basados en cloruros. Para alcanzar este efecto, se usa un aditivo en la forma de un hidrocarburo aromático, que incluye grupos carboxilo en posición orto. Preferiblemente, el aditivo incluye también grupos atractores de electrones, tal como grupos haluro, ácido sulfónico, trifluorometilo, ciano y amino.

La solicitud de patente europea EP 0545089 A2 describe una composición de aditivo para baños ácidos de recubrimiento con zinc y aleaciones de zinc que comprende una mezcla de poli-(N-vinil-2-pirrolidona) y al menos un compuesto que contiene azufre, lo que permite la deposición de capas de zinc y de aleación de zinc brillantes y dúctiles con menores densidades de corriente.

35 La solicitud de patente de los EE.UU. nº 2005/0133376 A1 se refiere a un baño acuoso de electrodeposición de zinc-níquel, que incluye agua; iones de níquel; iones de zinc; al menos un agente acomplejante; y al menos un compuesto de polioxialquileño tensioactivo no ionogénico, en donde el baño tiene un pH alcalino. En una realización, los iones de zinc, los iones de níquel y el compuesto de polioxialquileño tensioactivo no ionogénico están presentes en concentraciones suficientes para depositar una aleación de zinc-níquel que comprende una fase sustancialmente gamma.

40 La solicitud de patente europea EP 0730047 A1 describe composiciones de materia usadas como aditivos para baños de electrodeposición de cloruro de zinc de elevada densidad de corriente, y procesos que utilizan dicha composición para reducir la formación de dendritas de alta densidad de corriente y el efecto de quemado de borde, controlar la rugosidad de alta densidad de corriente, el tamaño de grano y la orientación cristalográfica de un recubrimiento de zinc obtenido en el baño.

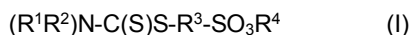
La solicitud de patente europea EP 1489201 A2 describe alcoxilados de alquilamina propanosulfonados o 2-hidroxi-propanosulfonados, su preparación y uso como aditivos para la deposición electrolítica de capas metálicas.

Objetivo de la presente invención

50 El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de baño ácido de recubrimiento y un método de electrodeposición usando dichas composiciones de baño ácido de recubrimiento que tienen un comportamiento mejorado a bajas densidades de corriente locales y recubrir sustratos que tienen una forma compleja y/o en aplicaciones de recubrimiento en bastidor y tambor.

Sumario de la invención

Este objetivo se resuelve mediante una composición de baño ácido de recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel que comprende una fuente de iones de zinc, una fuente de iones inorgánicos seleccionada entre iones cloruro, iones sulfato y mezclas de los mismos, y que presenta un valor de pH en el rango de 2 a 6,5, que se caracteriza porque
 5 (I):



en donde

10 R^1 y R^2 se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo y *terc*-butilo,

R^3 se selecciona del grupo que consiste en metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno y hexileno y

R^4 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, y un contraión adecuado, y

la composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención está libre de polialquilenglicoles tales como polietilenglicol y otros metales de aleación diferentes al zinc y el níquel,

15 la composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel que además comprende una fuente de iones níquel para depositar una aleación de zinc-níquel,

en donde la concentración del al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico o sal del mismo oscila entre 0,5 y 100 mg/L, y

en donde la concentración de iones zinc oscila entre 5 y 100 g/L.

20 Este objetivo se resuelve adicionalmente con un método de electrodeposición para depositar zinc o una aleación de zinc sobre un sustrato usando dicha composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel.

Los depósitos de zinc o de aleación de zinc-níquel tienen un comportamiento de recubrimiento mejorado a bajas densidades de corriente locales en términos de uniformidad de espesor y cobertura de sustrato debido a una mejor potencia de lanzamiento y una mejor potencia de cobertura de la composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención.
 25

Descripción detallada de la invención

La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención comprende una fuente de iones de zinc, una fuente de iones inorgánicos seleccionados entre iones cloruro, iones sulfato y mezclas de los mismos, y adicionalmente una fuente de iones de níquel en caso de un baño ácido de recubrimiento de aleación de zinc-níquel.
 30

Dicha composición de baño ácido de recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel preferiblemente es una composición acuosa.

El valor de pH de la composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención oscila entre 2 y 6,5, preferiblemente entre 3 y 6 y más preferiblemente entre 4 y 6.

35 La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención está libre de polialquilenglicoles tales como polietilenglicol.

La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención está libre de otros elementos de aleación diferentes a zinc y níquel.

40 Las fuentes adecuadas para los iones zinc comprenden ZnO, Zn(OH)₂, ZnCl₂, ZnSO₄, ZnCO₃, Zn(SO₃NH₂)₂, acetato de zinc, metano sulfonato de zinc y mezclas de los anteriores. La concentración de iones zinc oscila entre 5 y 100 g/L, preferiblemente entre 10 y 50 g/L y más preferiblemente entre 10 y 40 g/L.

45 Las fuentes adecuadas para los iones de níquel opcionales comprenden NiCl₂, NiSO₄, NiSO₄ · 6H₂O, NiCO₃, Ni(SO₃NH₂)₂, acetato de níquel, metano sulfonato de níquel y mezclas de los anteriores. La concentración de iones de níquel opcionales oscila entre 5 y 100 g/l, preferiblemente entre 7,5 y 80 g/l y más preferiblemente entre 10 y 40 g/l.

La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención comprende además una fuente de iones inorgánicos seleccionados entre iones cloruro ("baños de cloruro"), iones sulfato ("baños de sulfato") y mezclas de los mismos.

La concentración de iones cloruro en caso de que la fuente de zinc sea $ZnCl_2$ para iones de zinc no suficientemente elevada. Por consiguiente, se necesita añadir más iones cloruro y/o sulfato a las composiciones de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel. Lo mismo aplica si la fuente de iones de zinc es $ZnSO_4$.

5 Las fuentes adecuadas para iones cloruro comprenden sales de ácido clorhídrico tales como cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro amónico y mezclas de los mencionados anteriormente. La concentración global de iones cloruro en la composición de baño ácido de recubrimiento oscila entre 70 y 250 g/L, preferiblemente entre 100 y 200 g/L.

Las fuentes adecuadas para iones sulfato comprenden sales de ácido sulfúrico tales como sulfato sódico, sulfato potásico, sulfato amónico y mezclas de los mencionados anteriormente. La concentración global de iones sulfato en la composición de baño ácido de recubrimiento oscila entre 70 y 250 g/L, preferiblemente entre 100 y 200 g/L.

10 Preferiblemente, la composición de baño ácido de recubrimiento según la presente invención comprende iones cloruro, pero no iones sulfato añadidos intencionadamente.

La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención preferiblemente está libre de amoníaco.

15 La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención comprende además un agente acomplejante para iones de níquel si hay presentes iones de níquel en dicha composición de baño de recubrimiento. Dicho agente acomplejante se selecciona preferiblemente entre aminas alifáticas, poli-(alquileniminas), ácidos poli-carboxílicos no aromáticos, ácidos hidroxil carboxílicos no aromáticos y mezclas de los mencionados anteriormente.

20 La fuente de iones de níquel y el agente acomplejante se añade preferiblemente a la composición de baño de recubrimiento como tal.

En una realización de la presente invención, la fuente para iones de níquel se mezcla con el agente acomplejante para iones de níquel en agua antes de la adición a la composición de baño de recubrimiento. Por consiguiente, se añade un complejo de níquel compuesto /sal a la fuente de iones de níquel a la composición de baño de recubrimiento.

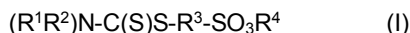
25 Las aminas alifáticas adecuadas comprenden 1,2-alquileniminas, monoetanolamina, di-etanolamina, trietanolamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y similares.

Las poli-(alquileniminas) adecuadas son por ejemplo Lugalvan® G-15, Lugalvan® G-20 y Lugalvan® G-35, todos disponibles en BASF SE.

30 Los ácidos poli-carboxílicos no aromáticos adecuados y los ácidos hidroxil carboxílicos no aromáticos preferiblemente comprenden compuestos capaces para formar complejos de quelato con iones de zinc y/o iones de níquel tales como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido alfa-hidroxibutírico, etc., y sales de los mismos como las correspondientes sales de sodio, potasio y/o amonio.

La concentración del al menos un agente acomplejante para iones de níquel preferiblemente oscila entre 0,1 y 150 g/L, más preferiblemente entre 1 y 50 g/L.

35 La composición de baño ácido de recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención comprende además al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico o una sal del mismo representado por la fórmula (I):



en donde

40 R^1 y R^2 se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo y *terc*-butilo,

R^3 se selecciona del grupo que consiste en metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno y hexileno y

R^4 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, y un contraión adecuado.

Preferiblemente, R^1 y R^2 son iguales y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo y *terc*-butilo,

45 R^3 se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno y butileno, y

R^4 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, iones sodio, potasio y amonio.

La concentración del al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico o sal del mismo oscila entre 0,5 y 100 mg/L, y lo más preferiblemente entre 1 y 50 mg/L.

- 5 El efecto técnico del al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico o sal del mismo en la composición de baño ácido de recubrimiento según la presente invención es una potencia de lanzamiento mejorada de dicha composición de baño ácido de recubrimiento cuando se deposita una capa de zinc o de una aleación de zinc-níquel sobre un sustrato. Por consiguiente, la distribución de espesor de la capa depositada es más uniforme cuando se compara el espesor en áreas de densidad de corriente local baja y áreas de densidad de corriente local alta del sustrato a recubrir.
- 10 La composición de baño ácido de recubrimiento según la presente invención preferiblemente comprende además al menos un tensioactivo aniónico tal como compuestos sulfonados tales como benceno sulfonado, naftalina sulfonada, y mezclas de los mencionados anteriormente. La concentración de dicho tensioactivo oscila entre 0,1 y 30 g/L, preferiblemente entre 0,5 y 10 g/L Dichos tensioactivos mejoran el comportamiento de mojado del sustrato a recubrir sin influir negativamente en el propio recubrimiento.
- 15 La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel opcionalmente comprende además un aditivo que mejora la apariencia del zinc o de la aleación de zinc-níquel depositados, siendo dicho aditivo seleccionado entre compuestos de propargilo sustituidos. Este aditivo mejora el brillo del depósito de zinc o de aleación de zinc-níquel.
- 20 Los grupos propargilo adecuados comprenden alcoxilatos de alcohol propargílico tales como propoxilato de alcohol propargílico, etoxilato de alcohol propargílico, propoxilato de 2-butino-1,4-diol, compuestos de propargilo que tengan un grupo amina tal como N,N-dietil-2-propino-1-amina y compuestos de propargilo que comprenden un grupo sulfoalquiléter tal como propargil-(3-sulfopropil)-éter y mezclas de los mencionados anteriormente. Dichos aditivos se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Golpanol® y Raluplate®.
- 25 La concentración de dicho aditivo adicional oscila entre 0,05 y 10 mL/L, preferiblemente entre 0,2 y 4 mL/L.
- 30 La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o con aleación de zinc-níquel según la presente invención preferiblemente comprende además un ácido carboxílico aromático, una sal, éster o amida del mismo. Preferiblemente, "aromático" significa aromático de carbono. El ácido carboxílico aromático, su sal, éster o amida, pueden comprender uno, dos o tres residuos de carboxilato.
- 35 Las sales adecuadas de los ácidos carboxílicos aromáticos mencionados anteriormente son, por ejemplo, sales sódicas, potásicas y de amonio. Los ésteres adecuados de los ácidos carboxílicos aromáticos mencionados anteriormente son, por ejemplo, ésteres metílicos, ésteres etílicos y ésteres propílicos.
- 40 Los ácidos carboxílicos aromáticos adecuados, o las sales de los mismos, se seleccionan del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido ftálico, ácido 1,3,5-benceno tricarboxílico, ácido 1-naftaleno carboxílico, ácido 1,3-naftaleno dicarboxílico, ácido naftaleno tri-carboxílico, los derivados regioisoméricos de los anteriores, las sales sódicas, potásicas y amónicas, y los ésteres de metilo, etilo y propilo de los anteriores.
- 45 La concentración del ácido carboxílico aromático, de la sal, éster o amida del mismo, preferiblemente oscila entre 0,1 y 20 g/L, más preferiblemente entre 0,5 y 10 g/L.
- 50 El efecto técnico de dicho ácido carboxílico aromático, sal, éster o amida del mismo, es una potencia de cobertura mejorada de la composición de baño para recubrimiento. Por consiguiente, el recubrimiento de zinc o de aleación de zinc-níquel a partir de una composición de baño de recubrimiento según a presente invención es posible en regiones de un sustrato que tengan una densidad de corriente local muy baja, p.ej., porciones interiores de un tubo delgado. Por lo tanto, el recubrimiento con zinc o con una aleación de zinc-níquel es posible en aquellas áreas de un sustrato que tengan una densidad de corriente local muy baja.
- 55 La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o con aleación de zinc-níquel según la presente invención comprende en la forma más preferible al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o una sal del mismo, según la fórmula (I), y un ácido carboxílico aromático, sal, éster o amida del mismo.
- El efecto técnico sinérgico de la combinación de al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o una sal del mismo, según la fórmula (I), y un ácido carboxílico aromático, sal, éster o amida del mismo, es una mejora en el comportamiento de recubrimiento en la región de densidad de corriente local baja de un sustrato. El espesor de zinc o de aleación de zinc-níquel en dichas áreas de densidad de corriente local baja de un sustrato aumenta con respecto a las áreas de densidad de corriente local alta del mismo sustrato. Por consiguiente, se obtiene una distribución de espesor más uniforme para la capa depositada de zinc o de aleación de zinc-níquel a lo largo de la superficie recubierta de un sustrato cuando se usa la composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención en presencia de al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o una sal del mismo, según la fórmula (I), y un ácido carboxílico aromático, sal, éster o amida.
- La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la presente invención opcionalmente comprende además al menos un ácido en el caso de que el rango de valor de pH deseado y la fuerza iónica deseada no se alcancen con los otros ingredientes de dicha composición de baño para recubrimiento, tal como una fuente ácida de iones de zinc como el $ZnCl_2$.

El ácido opcional se selecciona del grupo que comprende ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácidos alquil y aril sulfónicos, mezclas de los anteriores y cualquier otro ácido adecuado para obtener el rango de valores de pH deseado para el baño de recubrimiento.

5 La composición de baño ácido de recubrimiento según la presente invención opcionalmente comprende además un aditivo tamponante tal como ácido acético, una mezcla de ácido acético y una sal correspondiente, ácido bórico y similares, a fin de mantener el rango de valores de pH deseado durante la operación de dicha composición de baño de recubrimiento.

10 El baño de recubrimiento ácido de zinc o aleación de zinc-níquel de la invención que comprende iones de zinc e iones de níquel, una fuente de iones inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en iones cloruro, iones sulfato y mezclas de los mismos, al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o una sal del mismo, y que tiene un valor de pH en el rango de 2 a 6,5, que está libre de polialquilenglicoles y de otros metales de aleación diferentes a los iones de zinc y de níquel, se puede usar para aplicar recubrimientos de capas de zinc y de aleación de zinc-níquel que tienen una uniformidad de espesor mejorada.

15 El método de electrodeposición para depositar zinc o una aleación de zinc sobre un sustrato según la presente invención comprende, en este orden, las etapas de:

(i) proporcionar un sustrato que tenga una superficie metálica como cátodo,

(ii) poner en contacto dicho sustrato con una composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o zinc-níquel que comprende iones de zinc, iones de níquel y una fuente de iones inorgánicos seleccionados entre iones cloruro, iones sulfato y mezclas de los mismos, y que tiene un valor de pH en el rango de 2 a 6,5 según las reivindicaciones 1 a 10, que se caracteriza porque además comprende al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o una sal del mismo, y que está libre de polialquilenglicoles y de otros metales de aleación diferentes a los iones de zinc y de níquel,

(iii) aplicar una corriente eléctrica entre dicho sustrato y al menos un ánodo, y con ello depositar una capa de zinc o de aleación de zinc-níquel, con una uniformidad de espesor mejorada sobre dicho sustrato.

Los materiales de ánodo adecuados son por ejemplo zinc, níquel y ánodos mixtos que comprenden zinc y níquel.

25 El baño de recubrimiento se mantiene preferiblemente a una temperatura en el rango de 20 a 50 °C.

La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc y aleación de zinc-níquel según la presente invención puede emplearse en todos los tipos de procesos de recubrimiento industrial de zinc y aleación de zinc-níquel tal como recubrimiento en bastidor, recubrimiento en tambor y recubrimiento de alta velocidad de tiras y cables metálicos.

30 Los rangos de densidad de corriente aplicados al sustrato (cátodo) y al menos un ánodo dependen del proceso de recubrimiento: por ejemplo, se aplica preferiblemente una densidad de corriente en el rango de 0,3 a 5 A/dm² para el recubrimiento de bastidor y el recubrimiento de tambor.

El efecto técnico de una mejor potencia de lanzamiento se usa más preferiblemente para recubrir sustratos que tengan una forma compleja y/o en recubrimiento en bastidor y recubrimiento en tambor. Los sustratos típicos que tienen una forma compleja comprenden mordazas de freno, sujeciones, pinzas y tubos.

35 La frase "forma compleja" con respecto a los sustratos que se van a recubrir con el método según la presente invención se define en la presente memoria como una forma que genera diferentes valores de densidad de corriente local sobre la superficie durante la electrodeposición. Por el contrario, un sustrato que tiene, p.ej., una forma esencialmente plana, con forma de placa, tal como una tira metálica, no se considera que tenga una forma compleja.

Ejemplos

40 Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran adicionalmente la presente invención.

Procedimiento general:

Se llevaron a cabo experimentos de recubrimiento en una célula Hull a fin de simular un amplio rango de densidades de corriente locales sobre el sustrato ("panel de célula Hull") durante la electrodeposición. El material de sustrato fue acero y el tamaño fue de 100 mm x 75 mm.

45 El efecto técnico deseado de una mejor potencia de lanzamiento se determinó midiendo el espesor de las capas de zinc y aleación de zinc-níquel depositadas mediante determinaciones de fluorescencia de rayos-X usando un dispositivo Fischerscope X-Ray XDL-B de Helmut Fischer GmbH. La lectura de espesor se realizó en áreas de alta densidad de corriente (HCD, de las siglas en inglés) y de baja densidad de corriente (LCD, de las siglas en inglés) de los paneles de la célula Hull. En donde el área HCD se especificó como un área 2,5 cm desde el borde izquierdo de los paneles de célula Hull y el LCD como un área de 2,5 cm desde el borde derecho de los paneles de célula Hull. Las regiones LCD y HCD de un panel de un amperio corresponde a una densidad de corriente local de 0,5-0,6 y 3-3,5

A/dm², respectivamente. En cada región de LCD y HCD de los paneles de célula Hull se realizaron cinco medidas de espesor individuales y después se promediaron.

- 5 La potencia de lanzamiento de las composiciones de baño de recubrimiento evaluadas se determinó a partir de la ratio de los valores de espesor HCD/LCD medidos, y el efecto del al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o sal del mismo, comparando las ratios HCD/LCD de paneles preparados usando una composición de baño ácido de recubrimiento de zinc y una composición de baño ácido de recubrimiento de aleación de zinc-níquel, cada una de ellas con y sin el al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o sal del mismo.

Ejemplo 1 (comparativo)

- 10 Se evaluó la potencia de lanzamiento de una composición de baño ácido para recubrimiento con zinc que comprende 53 g/L de ZnCl₂, 176 g/L de KCl y 0,4 g/L de benzoato sódico, que no tenía ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o una sal del mismo.

El espesor de la capa de zinc obtenido en el área HCD del panel Hull fue de 15,7 µm, el espesor en el área LCD fue de 2,6 µm y la ratio de espesor resultante de área HCD : área LCD fue de 6.

Ejemplo 2 (invención)

- 15 Se evaluó la potencia de lanzamiento de una composición de baño ácido para recubrimiento con zinc que comprende 53 g/L de ZnCl₂, 176 g/L de KCl y que además comprendía 6 mg/L de una sal de un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico con R¹ y R² = etilo, R³ = propileno y R⁴ = Na⁺ y 0,4 g/L de benzoato sódico.

El espesor de la capa de zinc obtenido en el área HCD del panel Hull fue de 12,2 µm, el espesor en el área LCD fue de 4 µm y la ratio de espesor resultante de área HCD : área LCD fue de 3.

- 20 Por consiguiente, se mejora la potencia de lanzamiento de la matriz de baño de recubrimiento usada en el Ejemplo 1 en presencia de una sal de un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico con R¹ y R² = etilo, R³ = propileno y R⁴ = Na⁺.

Ejemplo 3 (comparativo)

- 25 Se evaluó la potencia de lanzamiento de una composición de baño ácido para recubrimiento con aleación de zinc-níquel que comprende 40 g/L de ZnCl₂, 100 g/L de NiCl₂ · 6H₂O, 0,6 g/L de una amina alifática como agente complejante para iones de níquel, 200 g/L de KCl y 0,4 g/L de benzoato sódico, que no tenía ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o una sal del mismo.

El espesor de la capa de aleación de zinc-níquel obtenido en el área HCD del panel Hull fue de 11 µm, el espesor en el área LCD fue de 2,7 µm y la ratio de espesor resultante de área HCD : área LCD fue de 4.

Ejemplo 4 (invención)

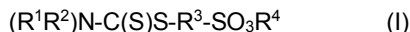
- 30 Se evaluó la potencia de lanzamiento de una composición de baño ácido para recubrimiento con aleación de zinc-níquel usada en el Ejemplo 3 se modificó con 6 mg/L de una sal de un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico con R¹ y R² = etilo, R³ = propileno y R⁴ = Na⁺ y 1,5 g/L de benzoato sódico.

El espesor de la capa de aleación de zinc-níquel obtenido en el área HCD del panel Hull fue de 10,3 µm, el espesor en el área LCD fue de 3,5 µm y la ratio de espesor resultante de área HCD : área LCD fue de 2,9.

- 35 Por consiguiente, se mejora la potencia de lanzamiento de la matriz de baño de recubrimiento usada en el Ejemplo 3 en presencia de una sal de un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico con R¹ y R² = etilo, R³ = propileno y R⁴ = Na⁺.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o una aleación de zinc-níquel que comprende una fuente de iones de zinc, una fuente de iones cloruro y que tiene un valor de pH en el intervalo de 2 a 6,5, la concentración de iones de zinc oscila entre 5 y 100 g/L, en donde la composición de baño ácido para recubrimiento con aleación de zinc-níquel comprende además una fuente de iones de níquel, y en donde la composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel comprende además al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o una sal del mismo, representado por la fórmula (I)



en donde

- 10 R^1 y R^2 se seleccionan de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo y *tert*-butilo,

R^3 se selecciona del grupo que consiste en metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno y hexileno y

- 15 R^4 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, y un contraión adecuado, y que se caracteriza porque está libre de polialquilenglicoles y otros metales de aleación diferentes a los iones de zinc y níquel, y en donde la concentración del al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico o sal del mismo oscila entre 0,5 y 100 mg/L.

2. La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la reivindicación 1, en donde la concentración del al menos un ácido ditiocarbamil alquil sulfónico, o sal del mismo, oscila entre 1 y 50 mg/L.

- 20 3. La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel comprende además al menos un ácido carboxílico aromático, una sal, éster o amida del mismo.

- 25 4. La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la reivindicación 3, en donde el al menos un ácido carboxílico aromático, sal, éster o amida del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido benzoico, ácido ftálico, ácido 1,3,5-benceno tricarbóxico, ácido 1-naftaleno carboxílico, ácido 1,3-naftaleno dicarbóxico, ácido naftaleno tricarbóxico, derivados regioisoméricos de los mismos, sales de sodio, potasio y amonio, y ésteres de metilo, etilo y propilo de los mencionados anteriormente.

5. La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según las reivindicaciones 3 y 4, en donde la concentración del al menos un ácido carboxílico aromático, sal, éster o amida del mismo, oscila entre 0,1 y 20 g/L.

- 30 6. La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de iones de zinc oscila entre 10 y 50 g/L.

7. La composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según la reivindicación 1, en donde la concentración de iones cloruro oscila entre 70 y 250 g/L.

8. La composición de baño ácido para recubrimiento con aleación de zinc-níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la concentración de iones de níquel oscila entre 5 y 100 g/L.

- 35 9. La composición de baño ácido para recubrimiento con aleación de zinc-níquel según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende un agente complejante para iones de níquel seleccionado del grupo que consiste en aminas alifáticas, poli(alquileniminas), ácidos poli-carboxílicos no aromáticos, ácidos hidroxil carboxílicos no aromáticos y mezclas de los anteriores.

- 40 10. La composición de baño ácido para recubrimiento con aleación de zinc-níquel según la reivindicación 9, en donde la concentración del agente complejante para iones de níquel oscila entre 0,1 y 150 g/L.

11. Un método para electrodepositar zinc o una aleación de zinc-níquel que comprende, en este orden, las etapas de:

- (i) proporcionar un sustrato que tenga una superficie metálica como cátodo,
 (ii) poner en contacto dicho sustrato con una composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según las reivindicaciones 1 a 10,
 45 (iii) aplicar una corriente eléctrica entre dicho sustrato y al menos un ánodo, y con ello depositar una capa de zinc o de aleación de zinc-níquel, con una uniformidad de espesor mejorada sobre dicho sustrato.

12. El uso de una composición de baño ácido para recubrimiento con zinc o aleación de zinc-níquel según las reivindicaciones 1 a 10 para aplicar recubrimientos de capas de zinc o de aleación de zinc-níquel que tengan una uniformidad de espesor mejorada.