(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 685 317**

(51) Int. CI.:

C25D 3/58 (2006.01)
C25D 3/62 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2012 E 12192458 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2730682**

(54) Título: **Solución alcalina, sin cianuro, para electrochapado de aleaciones de oro, un método para electrochapado y un sustrato que comprende un depósito brillante, sin corrosión, de una aleación de oro**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2018

(73) Titular/es:

COVENTYA SAS (100.0%)
Parc d'Activites des Chanteraines 7, rue du Commandant d'Estienne d'Orves CS 30001
92396 Villeneuve-la-Garenne Cedex, FR

(72) Inventor/es:

NELIAS, COLINE;
POMMIER, NICOLAS y
DUPRAT, JEAN-JACQUES

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

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

Solución alcalina, sin cianuro, para electrochapado de aleaciones de oro, un método para electrochapado y un sustrato que comprende un depósito brillante, sin corrosión, de una aleación de oro

La presente invención se refiere a una solución de electrochapado que no tiene cianuros ni compuestos tóxicos para el electrochapado de depósitos brillantes de aleaciones de oro y cobre. Por tanto, se proporcionan sustratos que comprenden un depósito brillante de aleación de oro y cobre que es resistente a la corrosión de acuerdo con las normas NFS 80772, ISO 4538 y/o ISO 9227 y tiene de 14 a 22 quilates de oro en la aleación. De manera notable, la solución de electrochapado de la invención permite el electrochapado de depósitos de aleaciones de oro y cobre que tienen un color que coincide con la norma suiza ISO 8654 de 0,5 N a 5 N. Además, la invención proporciona un método para electrochapado de un depósito de aleación de oro y cobre sobre un sustrato. La solución de electrochapado de la invención se puede usar para el electrochapado de un sustrato seleccionado del grupo que consiste en sustratos decorativos, joyas, relojes y comercio de gafas.

Actualmente, se usan procesos de cianuro para la mayoría de las aplicaciones decorativas, pero a fin de reducir los riesgos medioambientales y garantizar la seguridad del manipulador, la demanda de procesos no tóxicos y especialmente sin cianuro se elevó repentinamente. Por lo tanto, se han desarrollado diversas clases de baños de chapado en oro sin cianuro a fin de generar depósitos de oro sin cianuro.

Por ejemplo, muchas soluciones de chapado en oro sin cianuro usan $Na_3Au(SO_3)_2$ como sal de oro. Sin embargo, en un baño de chapado en oro con $Na_3Au(SO_3)_2$, los iones de sulfito en la solución son inestables y se oxidan fácilmente. En consecuencia, la estabilidad de los complejos de oro en la solución de chapado en oro disminuye y el oro puede precipitar.

La publicación de patente japonesa n.º 2005-256072 divulga un complejo diferente descubierto hace algunos años, que usa compuestos de hidantoína como agente quelante y que parte de compuestos de oro trivalentes, por ejemplo, sal de hidróxido de oro u oro de cloroaurato. Sin embargo, se encontró que este complejo de oro era inestable con respecto al depósito no electrolítico que se produce después de un mes cuando el oro en el complejo y las sales conductoras estaban en el mismo baño.

El documento EP 1 728 898 A2 divulga composiciones y métodos para depositar aleaciones de oro, en los que las composiciones comprenden determinados ácidos ditiocarboxílicos, sales y ésteres de los mismos y compuestos que contienen grupos mercapto.

De hecho, la técnica anterior no proporciona una solución sin compuestos tóxicos ni sin cianuro para el electrochapado de una aleación de oro con las siguientes características requeridas:

- El depósito debe ser brillante para que no se requiera más pulido después del chapado.
- El depósito debe tener el color deseado, según se requiera. Normalmente, estos colores coinciden con la norma suiza (ISO 8654) de 0,5 N a 5 N.
- El quilate del depósito debe ser el requerido por su aplicación industrial, que en general varía de aproximadamente 14 a 22.
- El depósito debe ser resistente a la corrosión, de acuerdo con los requisitos clásicos de la industria del lujo tales como NFS 80772, ISO 4538 o ISO 9227.

Por tanto, el objetivo de la presente invención fue proporcionar una solución sin compuestos tóxicos y sin cianuro para el electrochapado de una aleación de oro y cobre que cumpla con las características citadas anteriormente.

La solución al problema se proporciona con la solución alcalina, sin cianuro para el electrochapado de una aleación de oro y cobre de acuerdo con la reivindicación 1, el método para el electrochapado de un depósito de aleación de oro y cobre sobre un sustrato de acuerdo con la reivindicación 10, comprendiendo el sustrato un depósito brillante, electrochapado de una aleación de oro y cobre de acuerdo con la reivindicación 11 y el uso de acuerdo con la reivindicación 13. Las reivindicaciones dependientes muestran modos de realización ventajosos.

La presente invención proporciona una solución de electrochapado alcalina, sin cianuro para el electrochapado de una aleación de oro y cobre, que comprende

a) de 0,5 a 10 g/l de iones de oro;

b) de 0 a 3 g/l de iones de cinc, hierro y/o indio;

c) de 0 a 75 g/l de un agente complejante que es diferente de hidantoína, una sal de la misma o 5,5-dimetilhidantoína,

caracterizada por que la solución de electrochapado comprende además

de 1,0 a 40 g/l de hidantoína, una sal de la misma o 5,5-dimetilhidantoína;

de 70 a 200 g/l de una sal de sulfito; y

de 0,1 a 8 g/l de iones de cobre.

La solución de electrochapado de la invención es adecuada para el electrochapado de un depósito de aleación de oro y cobre sobre un sustrato, en la que el depósito tiene las siguientes características:

- El depósito es brillante.
- El depósito puede tener un gran panel de colores, según se requiera. Es importante destacar que los colores del depósito coinciden con la norma suiza (ISO 8654) de 0,5 N a 5 N.
- El quilate del depósito está comprendido entre 14 y 22 kt.
- El depósito es resistente a la corrosión de acuerdo con los requisitos clásicos de la industria del lujo (NFS 80772, ISO 4538 y/o ISO 9227).

Se descubrió que la solución de electrochapado alcalina, sin cianuro de la invención debe comprender una concentración de sal de sulfito de al menos 60 g/l, preferentemente en el intervalo de 60 a 200 g/l. A esta concentración, la sal de sulfito puede prevenir el depósito de oro en las paredes de la cubeta a lo largo del tiempo. La concentración de la sal de sulfito en la solución de electrochapado de acuerdo con la invención es de 70 a 200 g/l y puede ser de 70 a 160 g/l, preferentemente de 70 a 120 g/l, más preferentemente de 75 a 100 g/l. Especialmente a concentraciones ≥ 70 g/l, se descubrió que la estabilidad de la solución de electrochapado a lo largo del tiempo mejora significativamente.

Las sales de sulfito que están comprendidas en la solución de la invención son sulfito sódico y/o sulfito potásico.

En un modo de realización preferente de la invención, los iones de oro en la solución de la invención están complejados al menos parcialmente por hidantoína o 5,5-dimetilhidantoína.

En otro modo de realización preferente, la proporción molar entre iones de oro e hidantoína, una sal de la misma o 5,5-dimetilhidantoína, es de 1:2 a 1:6, preferentemente de 1:2,5 a 1:5, más preferentemente de 1:3 a 1:4. Una proporción en este intervalo es favorable para la formación de complejos de iones de oro por hidantoína y, por tanto, aumenta la estabilidad de la solución de electrochapado.

La concentración de los iones de cobre puede ser de 0,2 a 10 g/l, más preferentemente de 0,5 a 7,5 g/l y lo más preferentemente de 1 a 5 g/l.

La solución de electrochapado de acuerdo con la presente invención puede comprender además iones de metales que pueden mejorar las características finales del depósito de aleación de oro y cobre chapado. Por ejemplo, se descubrió que si los iones de cinc, hierro y/o indio están comprendidos en la solución de chapado alcalina de la invención, el depósito final de aleación de oro y cobre tiene un brillo mejorado. Además, la adición de dichos iones metálicos permite regular selectivamente el color del depósito que se produce después del electrochapado.

A este respecto, un intervalo de concentración adecuado de los iones de cinc, hierro y/o indio es de 10 mg/l a 3 g/l, preferentemente de 20 mg/l a 1 g/l, más preferentemente de 50 mg/l a 500 mg/l. De hecho, el brillo del electrodo o sustrato que se electrochapa con la solución de la invención se puede mejorar adicionalmente si los tres iones metálicos, es decir, los iones de cinc, hierro y también indio están comprendidos en la solución.

En otro modo de realización preferido de la invención, la solución de electrochapado comprende un agente abrillantador. Los agentes abrillantadores adecuados aumentan el depósito conjunto de metal de cinc, hierro y/o indio en el depósito. Por ejemplo, la adición de un agente abrillantador permite obtener un color de 1 N cuando los iones de cinc están comprendidos en la solución de la invención. Los ejemplos de agentes abrillantadores de acuerdo con la invención son ácido piridinsulfónico, ácido transpiridilacrílico, ácido nicotínico y/o antimonio. El antimonio puede estar en forma de $KSb(OH)_6$. Se encontró que el antimonio era adecuado para mejorar significativamente el brillo del depósito.

La concentración del agente abrillantador estará comprendida entre 0,01 a 1 g/l, más preferentemente entre 10 y 500 mg/l.

A fin de aumentar la solubilidad o mejorar la electrodeposición de los metales de aleación, los iones de cobre o los iones de cinc, hierro y/o indio se pueden complejar en solución por un agente complejante. De acuerdo con la invención, el agente complejante se puede seleccionar del grupo que consiste en hidratos de carbono, aminoácidos, compuestos de azufre y alcoholes de glúcido, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en sorbitol, manitol, gluconato, eritritol, xilitol, ácido nitrilotriacético, cisteína. Se encontró que dichos agentes complejantes eran perfectamente adecuados para formar complejos, por ejemplo, con iones de cobre, cinc, hierro y/o indio.

El agente complejante puede tener una concentración de 0,1 a 60 g/l, preferentemente de 0,5 a 40 g/l, más preferentemente de 1 a 20 g/l, lo más preferentemente de 1,5 a 10 g/l. Una concentración en estos intervalos es suficiente para formar complejos con los iones de cobre que están comprendidos en la solución de electrochapado alcalina de la invención así como, opcionalmente, los iones de cinc, hierro y/o indio. Se encontró que una concentración de agente complejante por encima de 75 g/l era perjudicial para algunos tipos de iones metálicos. Por ejemplo, para los iones de cobre, una concentración de un agente quelante por encima de 75 g/l dará lugar a la reducción de cobre (II) en cobre (0) y dará lugar a la formación de un precipitado de cobre de color rojo ladrillo.

En otro modo de realización preferente, la concentración del agente complejante depende de la concentración de los iones de cobre u opcionalmente, los iones de cinc, hierro y/o indio. Preferentemente, la proporción de la concentración de agente quelante con respecto a la concentración de iones metálicos de la aleación (por ejemplo, iones de cobre) varía de 1: 0,25 a 1:1. Se encontró que este intervalo era suficiente para una formación de complejos adecuada de los iones metálicos de la aleación.

La solución de electrochapado de acuerdo con la presente invención puede comprender además un agente tamponante, preferentemente un agente tamponante que se selecciona del grupo que consiste en fosfato (por ejemplo, K_3PO_4, HK_2PO_4, H_2KPO_4 o la sal de fosfato sódica correspondiente), formiato (por ejemplo, formiato sódico), pirofosfato (por ejemplo, pirofosfato tetrapotásico) y citrato (por ejemplo, citrato sódico). La ventaja del citrato como agente tamponante es que el citrato no solo actúa como un agente tamponante, sino también como un agente complejante para muchos iones metálicos. El fosfato como agente tamponante tiene la ventaja de que actúa tanto como agente tamponante como como agente conductor.

El agente tamponante puede tener una concentración de 30 a 300 g/l, preferentemente de 40 a 200 g/l, más preferentemente de 50 a 100 g/l. Una concentración en este intervalo es adecuada para mantener el pH de la solución de electrochapado de la invención constante para muchos recambios (TO) de la solución de electrochapado.

El pH de la solución de electrochapado alcalina puede ser de pH 10 a 14, preferentemente de pH 11 a 13, más preferentemente de pH 12 a 13. Se descubrió que se encontró que un pH en este intervalo mejora la estabilidad del baño y el brillo de los depósitos. Esto es especialmente cierto para un pH por encima de pH 11. Es importante destacar que se descubrió que el complejo de cobre en la solución de electrochapado se vuelve inestable a un pH < 11. En términos de estabilidad a largo plazo de los componentes que entran en contacto con la solución de la invención, un pH inferior o igual a 13 es beneficioso en comparación con un pH que es superior a pH 13 dado que el potencial corrosivo (concentración de los iones OH^-) de la solución es superior a pH > 13 y el aspecto del depósito se vuelve más apagado.

La solución de electrochapado puede estar a una temperatura de 20 a 80 °C, preferentemente de 30 a 70 °C, más preferentemente de 40 a 60 °C. Se encontró que este intervalo de temperatura era el mejor compromiso entre la estabilidad del baño y la eficacia del proceso durante el electrochapado. Esto es especialmente cierto para una temperatura en el intervalo de 40 a 60 °C.

La solución de electrochapado de la invención puede comprender además un agente humectante. La ventaja de un agente humectante en la solución de electrochapado es que la formación de hidrógeno durante el electrochapado se reduce. Los agentes humectantes preferentes se seleccionan del grupo que consiste en cocoamidopropil betaína, fosfato de ester etóxico y sulfato sódico de éter laurílico.

La invención proporciona además un método para el electrochapado de un depósito de aleación de oro sobre un electrodo o sustrato, comprendiendo el método el electrochapado del electrodo o sustrato con una solución durante de 5 a 30 minutos a una densidad de corriente de 0,1 a 4 A/dm^2, caracterizado por que la solución de electrochapado es una solución de electrochapado de acuerdo con la invención, en el que la solución de electrochapado se mantiene a una temperatura constante de 20 a 80 °C.

La densidad de corriente varía preferentemente de 0,8 A/dm^2 a 2,2 A/dm^2, más preferentemente de 1,0 A/dm^2 a 2,0 A/dm^2. Se descubrió que una densidad de corriente inferior a 1 A/dm^2 da lugar a un aspecto satinado y con más de 2 A/dm^2, el depósito se quema.

En un modo de realización preferido del método de la invención, la solución de electrochapado se mantiene a una temperatura constante de 30 a 70 °C, más preferentemente a una temperatura de 40 a 60 °C.

Además, se puede producir un sustrato que comprende un depósito brillante, electrochapado de una aleación de oro y cobre mediante el método de acuerdo con la invención, en el que el depósito tiene de 14 a 22 quilates de oro en la aleación y es resistente a la corrosión de acuerdo con las normas NFS 80772, ISO 4538 y/o ISO 9227.

Preferentemente, el electrodo o sustrato tiene un color que coincide con la norma suiza ISO 8654 de 0,5 N a 5 N y/o tiene una excelente estabilidad. El color del electrodo o sustrato que coincide con la norma suiza ISO 8654 se puede regular variando la proporción de iones metálicos de la aleación con respecto a iones de oro en la solución de la invención y puede ser, por ejemplo, de 0,5 N, 1 N, 1,5 N, 2 N, 2,5 N, 3 N, 3,5 N, 4 N, 4,5 N o 5 N, o cualquier valor entre dichos valores. La estabilidad del color es excelente, es decir, el color es estable durante al menos 6 meses sin modificación de las coordenadas de color del laboratorio.

La solución de electrochapado de la invención se puede usar para el electrochapado de un electrodo o sustrato seleccionado del grupo que consiste en sustratos decorativos, joyas, relojes y comercio de gafas.

Con referencia a las siguientes figuras y ejemplos, el tema de acuerdo con la presente invención se pretende explicar en más detalle sin desear restringir dicho tema a los modos de realización especiales mostrados en el presente documento.

Ejemplo 1

Producción de la solución madre de oro

En primer lugar, se obtiene un complejo de oro e hidantoína después de una reacción entre oro trivalente procedente de $HAuCl_4$ y un compuesto a base de hidantoína, preferentemente 5,5-dimetilhidantoína. Por último, el complejo se estabiliza por la adición de una sal de sulfito a la solución, preferentemente Na_2SO_3 o K_2SO_3. La solución se mantiene entre pH 12 y 13.

Solo se añade sulfito adicional después de la formación del complejo de oro. Se descubrió que es beneficioso separar la adición de sulfito de la formación de complejos de oro, porque de lo contrario se necesitaría un tiempo adicional sustancial para obtener un depósito brillante; este período de espera no es adecuado para una aplicación industrial y se evita por la adición, directamente, de la cantidad suficiente de compuesto de sulfito a la solución de oro ya complejado con al menos una proporción molar de 1:1.

Ejemplo 2

Producción de la solución madre de cobre

En primer lugar, se producirá un complejo de iones de cobre con un agente complejante. Los iones de cobre permanecen equimolares o en un exceso molar con respecto al alcohol de glúcido, preferentemente de equimolar a un exceso molar de 4 veces. Para promover la formación de complejos, se añade una base (por ejemplo, NaOH) a la solución para generar un pH alcalino (pH ≈ 14). En consecuencia, al menos una determinada parte de los iones de cobre forma un complejo con las moléculas de alcohol de glúcido.

Esta solución de complejo de cobre luego se mezcla con la solución obtenida en el ejemplo 1 para producir una solución alcalina, sin cianuro para el electrochapado de una aleación de oro y cobre.

Ejemplo 3

Producción de soluciones madre de cinc, hierro e indio

Se descubrió que si la solución sin cianuro comprende hasta 3 g/l de iones de cinc, hierro y/o indio, se mejora el brillo y el tono de color del depósito de la aleación de oro obtenido con la presente invención. Si se desea, se puede ajustar la cantidad o el tipo de agente quelante en la solución sin cianuro. A fin de lograr un excelente brillo y tono de color, se encontró que determinadas proporciones molares o molaridades de agentes quelantes dependientes del tipo de iones (Fe^{3+}, Zn^{2+} o In^{3+}) eran beneficiosas (véanse las tablas 1 y 2).

Tabla 1

Hierro como Fe^{3+}	Estable en medios alcalinos con un límite inferior de solubilidad para la proporción molar entre Fe:compuesto quelante* = 1:3
Cinc como Zn^{2+}	Estable en medios alcalinos con un límite inferior de solubilidad para la proporción molar entre Zn:compuesto quelante = 2:1
Cinc como $[ZnOH_4]^{2-}$	*no complejado*
Indio como In^{3+}	Estable en medios alcalinos con un límite inferior de solubilidad para la proporción molar entre In:compuesto quelante = 1:5
* El compuesto quelante puede ser, por ejemplo, un alcohol de glúcido	

Tabla 2

	compuesto quelante		
	alcohol de glúcido	aminoácido	compuesto de azufre
Hierro como Fe^{3+}	0,55-55 g/l	0,025 g/l-2,5 g/l	*Nocivo para el depósito de Fe*
Cinc como Zn^{2+}	0,730 g/l-73 g/l	0,017 g/l-1,7 g/l	*Nocivo para el depósito de Zn*
Cinc como $[ZnOH_4]^{2-}$	*No necesita formar complejo*		
Indio como In^{3+}	0,38 g/l-38 g/l	0,16 g/l-16 g/l	0,057 g/l-5,68 g/l

Ejemplo 4

Producción de un revestimiento de una aleación de oro, cobre y cinc sobre un sustrato de latón, sustrato de bronce y sustrato de níquel

En primer lugar, el sustrato conductor que se va a tratar, en el primer caso un sustrato hecho de latón, se preparó usando el producto de preparación de sustrato de latón Coventya S.A.S. PRESOL 7073 como limpiador y PICKLANE 33 como activador de la superficie.

El electrochapado se realizó con la siguiente solución de electrochapado alcalina, sin cianuro:

- oro (como Au(5,5-dimetilhidantoína)$_3$): 3 g/l
- cobre (como Cu_2(sorbitol)): 2 g/l
- cinc (como Zn_2(sorbitol)): 50 mg/l
- potasio o fosfato sódico tribásico: 100 g/l
- sulfito sódico: 75 g/l (que comprende aproximadamente 9,75 g/l de la solución madre de oro) el pH se ajusta a pH 12 (con ácido fosfórico)

El complejo de oro proviene de la solución madre de oro preparada como se describe en el ejemplo 1, el complejo de cobre proviene de la solución madre de cobre preparada como se describe en el ejemplo 2 y el complejo de cinc proviene de la solución madre de cinc preparada como se describe en el ejemplo 3, tabla 1.

El electrochapado se realizó a 50 °C, dado que esta temperatura resultó ser el mejor compromiso entre la eficacia del electrolito y el depósito de cinc que se ve afectado por la alta temperatura.

Después del chapado a una densidad de corriente de 1 A/dm^2 durante 10 min, se obtuvo un depósito de aleación de oro, cobre y cinc de 18 quilates sobre el electrodo de latón.

Después del primer depósito sobre un sustrato de latón, se empleó la misma solución de electrolito para el electrochapado de un sustrato de latón que tiene una capa subyacente de bronce blanco y un sustrato de latón que tiene una capa subyacente de níquel. Se usaron los mismos parámetros de electrochapado (1 A/dm^2 durante 10 min).

En ambos casos, el depósito producido fue muy brillante, con un color de 5 N (con respecto a la norma ISO 8654) y una excelente resistencia al deslustre. No obstante, la resistencia al deslustre era mejor con una capa

subyacente blanca. Además, los depósitos no presentaban ninguna falla tal como picaduras o agrietamiento por tensión y demostraron una excelente resistencia a la corrosión.

Se encontró que los siguientes parámetros del baño de electrochapado que contiene la solución alcalina, sin cianuro son beneficiosos para las propiedades del depósito resultante:

- incubando el baño durante al menos 12 horas, preferentemente 24 horas, antes del electrochapado para alcanzar una estabilidad perfecta;
- agitar el baño mediante agitación de la solución de electrochapado, por ejemplo con un agitador magnético. La agitación del baño es beneficiosa en comparación con mover las piezas ya que el depósito se ve afectado si las piezas están en movimiento.

Ejemplo 5

Producción de un revestimiento de una aleación de oro, cobre y cinc sobre un sustrato de latón y sustrato de níquel

En primer lugar, el sustrato conductor que se va a tratar, en el primer caso un sustrato hecho de latón, se preparó usando el producto de preparación de sustrato de latón Coventya S.A.S. PRESOL 7073 como limpiador y PICKLANE 33 como activador de la superficie.

El electrochapado se realizó con la siguiente solución de electrochapado alcalina, sin cianuro:

- oro (como Au(5,5-dimetilhidantoína)$_3$): 3 g/l
- cobre (como Cu_2(sorbitol)): 2 g/l
- cinc (como Zn_2(sorbitol)): 350 mg/l
- antimonio (como $KSb(OH)_6$): 500 mg/l
- potasio o fosfato sódico tribásico: 100 g/l
- sulfito sódico: 75 g/l

(que comprende aproximadamente 9,75 g/l de la solución madre de oro)

el pH se ajusta a pH 12 (con ácido fosfórico)

El complejo de oro proviene de la solución madre de oro preparada como se describe en el ejemplo 1, el complejo de cobre proviene de la solución madre de cobre preparada como se describe en el ejemplo 2 y el complejo de cinc proviene de la solución madre de cinc preparada como se describe en el ejemplo 3, tabla 1.

El electrochapado se realizó a 50 °C, dado que esta temperatura resultó ser el mejor compromiso entre la eficacia del electrolito y el depósito de cinc que se ve afectado por la alta temperatura.

Después del chapado a una densidad de corriente de 1 A/dm^2 durante 10 min, se obtuvo un depósito de aleación de oro, cobre y cinc de 18 quilates sobre el electrodo de latón.

Después del primer depósito sobre un sustrato de latón, se empleó la misma solución de electrolito para el electrochapado de un sustrato de latón que tiene una capa subyacente de bronce blanco y un sustrato de latón que tiene una capa subyacente de níquel. Se usaron los mismos parámetros de electrochapado (1 A/dm^2 durante 10 min).

En ambos casos, el depósito producido fue muy brillante, con un color de 1 N (con respecto a la norma ISO 8654) y una excelente resistencia al deslustre. Además, los depósitos no presentaban ninguna falla tal como picaduras o agrietamiento por tensión y demostraron una excelente resistencia a la corrosión.

Ejemplo 6

Producción de un revestimiento de una aleación de oro y cobre sobre un substrato de latón que tiene o no una capa subyacente blanca

Se usaron el mismo electrolito y las mismas condiciones de funcionamiento que en los ejemplos 3 y 4, pero sin el cinc (como Zn_2(sorbitol)).

Los resultados fueron depósitos que tenían un aspecto difuso y problemas de quemaduras.

Ejemplo 7

Producción de un revestimiento de una aleación que comprende oro, cobre y hierro o bien indio sobre un sustrato de latón

Los sustratos conductores que se van a tratar eran celdas Hull de latón. Las celdas Hull de latón se prepararon usando el producto de preparación de sustrato de latón Coventya S.A.S. PRESOL 7073 como limpiador y PICKLANE 33 como activador de la superficie.

El electrochapado se realizó con las siguientes soluciones de electrochapado alcalinas, sin cianuro, que comprenden diferentes metales de aleación y agentes complejantes, respectivamente (véase la figura 1):

- oro (como Au(5,5-dimetilhidantoína)$_3$): 3 g/l
- cobre (como Cu_2(sorbitol)): 2 g/l
- tipo y concentración de metal de aleación: 50-200 mg/l
- tipo y concentración del agente complejante: véase tabla 4
- potasio o fosfato sódico tribásico: 100 g/l
- sulfito sódico: 75 g/l

  (que comprende aproximadamente 9,75 g/l de la solución madre de oro)

  el pH se ajusta a pH 12 (con ácido fosfórico)

El complejo de oro proviene de la solución madre de oro preparada como se describe en el ejemplo 1 y el complejo de cobre proviene de la solución madre de cobre preparada como se describe en el ejemplo 2.

El chapado se realizó con una densidad de corriente de 1 A/dm^2 durante 10 minutos. Las características de los depósitos después del electrochapado se destacan en la figura 1.

Ejemplo 8

Producción de una aleación de oro y cobre sobre un sustrato de latón que tiene diferentes quilates de oro en la aleación

El sustrato conductor que se va a tratar era celdas Hull de latón. Las celdas Hull de latón se prepararon usando el producto de preparación de sustrato de latón Coventya S.A.S. PRESOL 7073 como limpiador y PICKLANE 33 como activador de la superficie.

El electrochapado se realizó con las siguientes soluciones de electrochapado alcalinas, sin cianuro que comprenden diferentes cantidades de cobre como metal de aleación:

- oro (como Au(5,5-dimetilhidantoína)$_3$): 3 g/l
- cobre (como Cu_2(sorbitol)): 1-4 g/l
- cinc (como Zn_2(sorbitol)): 25-150 mg/l
- potasio o fosfato sódico tribásico: 100 g/l
- sulfito sódico: 75 g/l

  (que comprende aproximadamente 9,75 g/l de la solución madre de oro)

  el pH se ajusta a pH 12 (con ácido fosfórico)

El complejo de oro proviene de la solución madre de oro preparada como se describe en el ejemplo 1, el complejo de cobre proviene de la solución madre de cobre preparada como se describe en el ejemplo 2 y el complejo de cinc proviene de la solución madre de cinc preparada como se describe en el ejemplo 3, tabla 1.

El chapado se realizó con una densidad de corriente de 1 A/dm^2 durante 10 minutos.

La relación entre la concentración de cobre en el electrolito y el quilate del depósito se destaca en la tabla 3:

Tabla 3

Contenido de Cu	1 g/l	2 g/l	3 g/l	4 g/l
Contenido de Zn	25 mg/l	50 mg/l	75 mg/l	100 mg/l
Quilates	20 kt	18 kt	16 kt	14 kt

La tabla 4 muestra la dependencia del aspecto y el color de un depósito producido con variantes de las soluciones de electrochapado de la invención. En particular, se puede observar que todos los depósitos son brillantes si comprenden iones de indio, hierro o cinc en la solución de electrochapado de la invención. Además, es evidente que el color del depósito se puede regular selectivamente por el tipo de iones de aleación (por ejemplo, cinc, indio o hierro) que están comprendidos en la solución de electrochapado.

Tabla 4

Ejemplo	metal para aleación	agente complejante	proporción molar de metal de aleación:agente complejante	concentración de metal de aleación	aspecto del depósito	color del depósito
7	indio	NTA	1:2	50-200 mg/l	Brillante	De rosa a gris a medida que aumenta el contenido de indio
7	indio	Sorbitol	1:5	50-200 mg/l	Brillante	De rosa a gris a medida que aumenta el contenido de indio
7	indio	Cisteína	1:4	50-200 mg/l	Brillante	De rosa a gris a medida que aumenta el contenido de indio
7	hierro	Sorbitol	1:3	50-200 mg/l	Brillante	De rosa a color de 0,5 N a medida que aumenta el contenido de hierro

REIVINDICACIONES

1. Solución de electrochapado alcalina, sin cianuro para el electrochapado de una aleación de oro y cobre, que comprende

a) de 0,5 a 10 g/l de iones de oro;

b) de 0 a 3 g/l de iones de cinc, hierro o indio;

c) de 70 a 200 g/l de una sal de sulfito;

d) de 0,1 a 8 g/l de iones de cobre;

e) de 0 a 75 g/l de un agente complejante que es diferente de hidantoína, una sal de la misma o 5,5-dimetilhidantoína,

caracterizada por que la solución de electrochapado comprende además de 1,0 a 40 g/l de hidantoína, una sal de la misma o 5,5-dimetilhidantoína, en la que la sal de sulfito es sulfito sódico y/o sulfito potásico.

2. Solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la concentración de la sal de sulfito es de 70 a 120 g/l, preferentemente de 75 a 100 g/l.

3. Solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la proporción molar entre iones de oro e hidantoína, una sal de la misma o 5,5-dimetilhidantoína, es de 1:2 a 1:6, preferentemente de 1:2,5 a 1:5, más preferentemente de 1:3 a 1:4.

4. Solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la concentración de los iones de cobre es de 0,2 a 10 g/l, preferentemente de 0,5 a 7,5 g/l, más preferentemente de 1 a 5 g/l.

5. Solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la concentración de iones de cinc, hierro o indio es de 10 mg/l a 3 g/l, preferentemente de 20 mg/l a 1 g/l, más preferentemente de 50 mg/l a 500 mg/l.

6. Solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el agente complejante se selecciona del grupo que consiste en hidratos de carbono, aminoácidos, compuestos de azufre y alcoholes de glúcido, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en sorbitol, manitol, gluconato, eritritol, xilitol, ácido nitrilotriacético y cisteína.

7. Solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el agente complejante tiene una concentración de 0,1 a 60 g/l, preferentemente de 0,5 a 40 g/l, más preferentemente de 1 a 20 g/l, lo más preferentemente de 1,5 a 10 g/l.

8. Solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la solución de electrochapado comprende además un agente tamponante, preferentemente un agente tamponante que se selecciona del grupo que consiste en fosfato, formiato, pirofosfato y citrato.

9. Solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el pH de la solución es de pH 10 a 14, preferentemente de pH 11 a 13, más preferentemente de pH 12 a 13.

10. Método para electrochapado de un depósito de aleación de oro y cobre sobre un sustrato, comprendiendo el método el electrochapado del electrodo con una solución de electrochapado durante de 5 a 30 minutos a una densidad de corriente de 0,1 a 4 A/dm^2, **caracterizado por que** la solución de electrochapado es una solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el baño de electrochapado se mantiene a una temperatura constante de 20 a 80 ºC.

11. Uso de la solución de electrochapado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 para el electrochapado de una aleación de oro y cobre sobre un sustrato seleccionado del grupo que consiste en sustratos decorativos, joyas, relojes y comercio de gafas.

Figura 1

Ejemplo	metal para aleación	agente complejante	proporción molar de metal de aleación: agente complejante	concentración de metal de aleación	aspecto del depósito	color del depósito
7	indio	NTA	1:2	50-200 mg/l	Brillante	De rosa a gris a medida que aumenta el contenido de indio
7	indio	Sorbitol	1:5	50-200 mg/l	Brillante	De rosa a gris a medida que aumenta el contenido de indio
7	indio	Cisteína	1:4	50-200 mg/l	Brillante	De rosa a gris a medida que aumenta el contenido de indio
7	indio	Sorbitol	1:3	50-200 mg/l	Brillante	De rosa a color de 0,5 N a medida que aumenta el contenido de hierro