

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 876**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/36** (2006.01)  
**C23C 18/54** (2006.01)  
**C23C 18/16** (2006.01)  
**C23C 18/20** (2006.01)  
**C23C 18/24** (2006.01)  
**C23C 18/28** (2006.01)  
**C23C 18/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2013 PCT/EP2013/051889**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13113810**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 13701660 (6)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2809825**

54 Título: **Baño de chapado no electrolítico de níquel**

30 Prioridad:

**01.02.2012 EP 12153540**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.11.2018**

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)  
Erasmusstraße 20  
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**FELS, CARL, CHRISTIAN y  
DYRBUSCH, BRIGITTE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 688 876 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 chapado no electrolítico de níquel

**Campo de la invención**

- 5 La invención se refiere a un baño de chapado no electrolítico de níquel para un revestimiento a baja temperatura de aleaciones fosforosas de níquel que tienen un contenido fosforoso de 4 a 11% en peso. Los depósitos fosforosos de níquel obtenidos pueden ser recubiertos directamente con cobre a partir de un baño de chapado de cobre por inmersión durante un proceso de chapado sobre plástico.

**Antecedentes de la invención**

- 10 En la industria se usan ampliamente procesos de chapado sobre plástico con fines decorativos y de apantallamiento de la impedancia electromagnética. Los citados procesos se aplican a diversas piezas de plástico, como cabezas de duchas, cubiertas de teléfonos móviles y parrillas de radiadores. Una ruta principal del proceso implica una etapa de chapado electrolítico después de un pretratamiento y activación del sustrato de plástico a recubrir. Los métodos de chapado no electrolítico aplicados son usualmente revestimiento no electrolítico de cobre o níquel. La capa de metal  
15 o aleación metálica depositada sobre el sustrato de plástico activado actúa como superficie conductora total para otras capas metálicas depositadas más tarde mediante métodos de chapado electrolítico. Los principales materiales de plástico usados para dicho fin son ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), mezclas de ABS/PC y PA. Los procesos principales de chapado electrolítico aplicados después del revestimiento de cobre o níquel son chapado de cobre, níquel y finalmente cromo. Dichos métodos son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en el  
20 documento EP 0 616 063 B1.

En el caso de depositar una aleación de níquel por un método de chapado no electrolítico se multiplican los requisitos del proceso de chapado no electrolítico de níquel y del baño de chapado de níquel usados.

En la técnica son bien conocidos baños de chapado no electrolítico de níquel capaces para el revestimiento de aleaciones fosforosas de níquel que tienen un contenido fosforoso en el intervalo de 4 a 11% en peso.

- 25 En el documento US 2002/0187266 A1 se describe un baño de chapado no electrolítico de níquel, útil para el revestimiento de aleaciones fosforosas de níquel sobre superficies conductoras de SnO<sub>3</sub>. El citado baño de chapado no electrolítico de níquel puede contener ácido tiosalicílico como agente estabilizador. Sin embargo, las temperaturas de chapado descritas son tan altas como 70°C y el baño de chapado requiere sustancias peligrosas, como iones plomo.
- 30 En el documento US 2.762.723 se describe un baño de chapado no electrolítico de níquel que comprende iones sulfuro junto con un controlador de los iones sulfuro. Los compuestos adecuados como controladores de iones sulfuro se seleccionan de sulfuros inorgánicos, otros tiocompuestos, bismuto e iones plomo. El documento US 2010/155108 A1 describe la composición de una solución de chapado no electrolítico de níquel que comprende un compuesto de níquel soluble, un agente reductor, un agente complejante y un inductor de crecimiento vertical.
- 35 El documento US 2008/196625 A1 describe una aleación de dispersión fosforosa de níquel, exenta de plomo, presente sobre la superficie de un sustrato metálico, obtenible por revestimiento no electrolítico en un electrolito que contiene 4 a 7 g/l de iones níquel, 15 a 40 g/l de hipofosfito, por lo menos un estabilizador, 5 a 400 mg/l de un cloruro de alquilariloxidialquibencilamonio o una betaína parcialmente fluorada, 50 a 60 g/l de un ácido carboxílico que contiene el agente complejante A, 5 a 40 g/l de un ácido carboxílico que contiene el agente complejante B diferente del A, 4 a  
40 10 g/l de partículas dispersas que difieren de la composición de la aleación fosforosa de níquel y no contiene ácido bórico ni boratos; y artículos recubiertos con aquella.
- El documento JP 2005 082883 A describe un líquido de chapado no electrolítico de níquel que comprende una sal de níquel soluble en agua, un agente reductor, un agente complejante y un compuesto complejo que contiene por lo menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en cobre, cromo, manganeso, hierro, cobalto y estaño como  
45 componente(s) metálico(s).
- .El documento EP 1 988 192 A1 describe un proceso para aplicar un recubrimiento metálico a un sustrato no conductor, que comprende las etapas de poner en contacto el sustrato con un activador que comprende el sol de un metal noble del grupo IV-A, poner en contacto el citado sustrato tratado con una composición que comprende una solución de una sal metálica soluble de Cu(II), Ag, Au o Ni o mezcla de estas sales, 0,05 a 5 mol/l de un hidróxido de un metal del  
50 grupo I-A y un agente complejante para un ion del metal de la citada sal metálica, en el que se usa ácido iminosuccínico o un derivado de este como citado agente complejante.

La base de datos WPI Week 102234 Thomson Scientific, Londres, Gran Bretaña, y el documento CN102286735 describen una solución de chapado no electrolítico de níquel que comprende una sal de níquel, un agente reductor, un agente complejante orgánico y un telurito potásico como agente resistente a la corrosión.

**Compendio de la invención**

5 Así, un objeto de la presente invención es proporcionar un baño no electrolítico de níquel para un proceso de chapado sobre plástico, que es capaz de depositar aleaciones fosforosas de níquel que tienen un contenido fosforoso en el intervalo de 4 a 11% en peso, preferiblemente de 6 a 9% en peso, para depositar las citadas aleaciones a una temperatura del baño no mayor que 55°C, preferiblemente menor que 40°C, que ahorra energía y no contiene sustancias peligrosas, como plomo y amoníaco. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un baño de chapado no electrolítico de níquel que permita el revestimiento de recubrimientos fosforosos de níquel que puedan ser recubiertos en una etapa sucesiva del proceso con cobre a partir de un baño de chapado de cobre por inmersión, sin activación del recubrimiento fosforoso de níquel, sumergiendo el sustrato, por ejemplo, en ácido sulfúrico antes del revestimiento de cobre. Esto origina un número reducido de etapas del proceso y menos producción de agua residual de desecho.

15 Este objeto se consigue con un baño no electrolítico de níquel, exento de plomo y amoníaco, de acuerdo con la reivindicación 1, baño que comprende una sal de níquel, un compuesto hipofosfito como agente reductor, una mezcla de agentes complejantes y una mezcla de componentes estabilizadores.

Aplicando el mecanismo de chapado de acuerdo con la presente invención usando un baño de chapado descrito más adelante con más detalle se pueden obtener depósitos fosforosos de níquel con un contenido bajo de componente fosforoso y adecuados para ser chapados directamente con cobre por inmersión.

20 Sin estar ligado a ello, se cree que es posible el chapado directo por inmersión sobre depósitos fosforosos de níquel obtenidos por un método de la presente invención debido al menor contenido fosforoso así como de bismuto que afectan, ambos, negativamente al revestimiento de cobre.

**Descripción detallada de la invención**

25 Sorprendentemente se ha encontrado que se pueden depositar recubrimientos fosforosos de níquel sobre un sustrato de plástico activado, a partir de un baño de chapado no electrolítico de níquel, exento de amoníaco y plomo, para el revestimiento de aleaciones fosforosas de níquel que tienen un contenido fosforoso de 4 a 11% en peso a temperaturas bajas, que son adecuados para el revestimiento directo con cobre por inmersión, comprendiendo el baño de chapado

I un origen de iones níquel,

II un origen de iones hipofosfitos,

III una mezcla de complejantes que comprende

30 (a) por lo menos un primer complejante seleccionado del grupo que consiste en ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos dihidroxicarboxílicos y sus sales, en el que la concentración del por lo menos un primer complejante está en el intervalo de 1 a 50 g/l, y

35 (b) por lo menos un segundo complejante seleccionado del grupo que consiste en ácido iminosuccínico, ácido iminodisuccínico y sus sales y derivados, en el que la concentración del segundo complejante está en el intervalo de 0,2 a 10 g/l,

IV una mezcla de estabilizadores que comprende

(a) Iones bismuto, en la que la concentración de los iones bismuto está en el intervalo de 0,5 a 100 mg/l, y

40 (b) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos mercaptobenzoicos, ácidos mercaptocarboxílicos, ácidos mercaptosulfónicos y sus sales, en el que la concentración del por lo menos un compuesto está en el intervalo de 0,1 a 100 mg/l.

45 Las ventajas del baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con la presente invención son (a) no se requiere amoníaco ni plomo en el baño de chapado y (b) no se requiere la activación de una capa fosforosa de níquel antes del revestimiento de cobre a partir de un baño de chapado de cobre por inmersión.

El baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con la presente invención contiene iones níquel a una concentración de 0,5 a 5 g/l, más preferiblemente de 2,5 a 4 g/l. El origen de iones níquel se selecciona de sales de níquel solubles en agua. El origen preferido de sales de níquel se selecciona del grupo que consiste en cloruro de níquel, sulfato de níquel, metanosulfonato de níquel y carbonato de níquel.

50 El baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con la presente invención contiene además un agente reductor seleccionado de compuestos hipofosfitos, como hipofosfito sódico e hipofosfito potásico. La concentración de iones hipofosfitos en el baño de chapado está preferiblemente en el intervalo de 10 a 35 g/l, más preferiblemente de 20 a 27 g/l.

El baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con la presente invención contiene además una mezcla de

complejantes constituida por al menos un primer agente complejante seleccionado del grupo que consiste en ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxicarboxílicos y sus sales.

5 El por lo menos un segundo agente complejante se selecciona del grupo que consiste en ácido iminosuccínico, ácido iminodisuccínico y sus derivados y sales.

10 El por lo menos un primer agente complejante se selecciona del grupo que consiste en ácido hidroximalónico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido mandélico, ácido tartárico, ácido málico, ácido paratartárico, ácido succínico, ácido aspártico y sus sales. Los cationes en las sales del por lo menos un primer agente complejante se seleccionan de litio, sodio y potasio. El primer agente complejante más preferido se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glicínico y ácido glicólico.

La concentración del por lo menos un primer agente complejante está preferiblemente en el intervalo de 10 a 20 g/l.

15 El por lo menos un segundo agente complejante que se selecciona de ácido iminosuccínico, ácido diiminosuccínico y sus derivados o sales se selecciona del grupo que consiste en ácido iminosuccínico, ácido iminodisuccínico y sus derivados y sales. Los cationes de las sales de los derivados del ácido iminosuccínico se seleccionan de litio, sodio y potasio.

La concentración del por lo menos un segundo agente complejante está preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 5 g/l.

La composición del baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con la presente invención contiene además una mezcla de estabilizadores que consiste en dos componentes:

una sal de bismuto y

20 ácidos mercaptobenzoicos, ácidos mercaptocarboxílicos y ácidos mercaptosulfónicos y sus sales.

La sal de bismuto añadida al baño de chapado no electrolítico de níquel es una sal soluble de bismuto seleccionada del grupo que consiste en nitrato de bismuto, tartrato de bismuto, sulfato de bismuto, óxido de bismuto y carbonato de bismuto. La concentración de iones bismuto en el baño de chapado no electrolítico de níquel está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30 mg/l y más preferiblemente de 1 a 30 mg/l.

25 El ácido mercaptobenzoico y su derivado o sal se seleccionan del grupo que consiste en ácido 2-mercaptobenzoico, ácido 3-mercaptobenzoico, ácido 4-mercaptobenzoico y sus sales y mezclas. Preferiblemente las sales del ácido mercaptobenzoico o de sus derivados se seleccionan del grupo que consiste en sales de litio, sodio y potasio y sus mezclas. La concentración del por lo menos un ácido mercaptobenzoico o de su sal está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30 mg/l.

30 El ácido mercaptocarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 3-mercapto-2-metilpropiónico, ácido 2-mercaptopropanoico, ácido mercaptoacético, ácido 4-mercaptobutírico y ácido 3-mercaptoisobutírico. Preferiblemente el ácido mercaptocarboxílico no es ácido mercaptoacético. Más preferiblemente el ácido mercaptocarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 3-mercapto-2-metilpropiónico, ácido 2-mercaptopropanoico, ácido 4-mercaptobutírico y ácido 3-mercaptoisobutírico.

35 El ácido mercaptosulfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido 2-mercapto-1-etanosulfónico, ácido 3-mercapto-1-propanosulfónico y ácido 4-mercapto-1-butanosulfónico.

La concentración del por lo menos un ácido mercaptocarboxílico o ácido mercaptosulfónico o de sus sales está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30 mg/l.

40 El valor del pH del baño no electrolítico de níquel de acuerdo con la presente invención está en el intervalo de 6,5 a 11,5, preferiblemente de 6,5 a 9,0.

El baño de chapado fosforoso de níquel se mantiene a una temperatura en el intervalo de 20 a 55°C, preferiblemente en el intervalo de 25 a 25°C, más preferiblemente de 27 a 32°C, durante el chapado.

El tiempo de chapado está en el intervalo de 4 a 120 minutos.

45 Durante el revestimiento de la aleación de níquel generalmente se emplea agitación suave del baño de chapado. Esta agitación puede ser agitación suave por aire, agitación mecánica, circulación del baño mediante bombeo, rotación del baño en un tambor, etc. La solución de chapado también puede ser sometida a un tratamiento de filtración continua o periódica para reducir el nivel de contaminantes presente en aquélla. En algunas realizaciones el llenado de los constituyentes del baño también puede ser realizado de modo periódico o continuo para mantener dentro de los límites deseados la concentración de los constituyentes y, en particular, la concentración de iones níquel e iones hipofosfitos así como el nivel del pH.

50 El baño de chapado fosforoso de níquel se puede emplear preferiblemente en el chapado de sustratos no conductores de plástico y generalmente comprende las siguientes etapas:

- (a) proporcionar una capa de siembra conductora sobre el sustrato de plástico,
- (b) aplicar un recubrimiento fosforoso de níquel al citado sustrato de plástico poniéndolo en contacto con la composición antes mencionada del baño de chapado,
- 5 (c) opcionalmente, lavar con agua dicho sustrato de plástico chapado y
- (d) aplicar un recubrimiento de cobre sobre el recubrimiento fosforoso de níquel poniendo en contacto el sustrato de plástico con un baño de chapado de cobre por inmersión que comprenda iones cobre.

No se requiere ninguna etapa adicional de activación del recubrimiento fosforoso de níquel antes del chapado con cobre por inmersión en la etapa (d).

- 10 Los sustratos no conductores pueden ser activados de acuerdo con la etapa (a) por diversos métodos que se describen, por ejemplo, en Handbuch der Leiterplattentechnik, vol. 4, 2003, páginas 292 a 300. Estos procesos implican la formación de una capa conductora que comprende partículas de carbono, coloides de paladio o polímeros conductores. Algunos de estos procesos se describen en la bibliografía de patentes y a continuación se dan ejemplos:

15 La patente europea EP 0 616 053 describe un proceso para aplicar un recubrimiento metálico a un sustrato no conductor (sin un recubrimiento no electrolítico), proceso que comprende:

- (a) poner en contacto el citado sustrato con un activador que comprende el sol de un metal noble/metal del grupo IV-A, para obtener un sustrato tratado.
- (b) poner el citado sustrato tratado en contacto con un autoacelerante y llenar por inmersión la composición metálica que tiene un pH de mayor que 11 a 13 y comprende una solución de:
  - 20 (I) una sal soluble de Cu(II), Ag, Au, o Ni o mezclas de estas sales,
  - (II) un hidróxido de un metal del grupo I-A.
  - (III) un agente complejante que comprende un material orgánico que tiene una constante acumulativa de formación (log K) en el intervalo de 0,73 a 21,95 para un ion del metal de la citada sal metálica.

- 25 La patente de los Estados Unidos número 5.503.877 describe la metalización de sustratos no conductores que implica el uso de compuestos complejos para la generación de siembras de un metal sobre un sustrato no metálico. Estas siembras de un metal proporcionan conductividad suficiente para un chapado electrolítico posterior.

Preferiblemente se aplica la siguiente secuencia del proceso:

- 30 (a) proporcionar una capa conductora de siembra sobre el sustrato de plástico decapando primero el sustrato, por ejemplo, un sustrato de ABS, en una solución acuosa que contiene 100-400 g/l de  $\text{CrO}_3$  y 100-500 g/l de ácido sulfúrico, a temperaturas elevadas de entre 50 y 80°C.
- (b) aplicar un recubrimiento fosforoso de níquel al citado sustrato de plástico poniéndolo en contacto con la composición del baño de chapado antes mencionada,
- (c) opcionalmente, lavar con agua dicho sustrato de plástico chapado y
- 35 (d) aplicar un recubrimiento de cobre sobre el recubrimiento fosforoso de níquel poniendo el sustrato de plástico en contacto con un baño de chapado de cobre por inmersión que comprende iones sobre y ácido sulfúrico.

40 Generalmente los baños de chapado de cobre por inmersión contienen un origen de iones cobre, por ejemplo, sulfato de cobre. La concentración de iones cobre puede variar dependiendo del proceso de chapado. Puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 a 1,0 g/l. Generalmente es ligeramente ácida y contiene un ácido inorgánico, como ácido sulfúrico. Si se requiere, adicionalmente se pueden añadir aditivos, como tensioactivos. Dichos aditivos son bien conocidos en la técnica.

Después, dichos sustratos recubiertos pueden ser metalizados con cobre, cromo, níquel etc. por métodos electroquímicos bien conocidos en la técnica.

#### 45 Ejemplos

A continuación se ilustrará la presente invención por referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Pretratamiento del material sustrato de ABS antes del revestimiento de un material fosforoso de níquel aplicado en todos los ejemplos:

Primero se decaparon durante 6 minutos los sustratos de ABS en una solución acuosa que contenía 360 g/l de  $\text{CrO}_3$  y 360 g/l de ácido sulfúrico concentrado, mantenida a 65°C. A continuación, los sustratos se lavaron con agua, se sumergieron en una solución acuosa de hidrogenosulfito sódico y se lavaron de nuevo con agua. A continuación, se sumergieron los sustratos de ABS en una solución acuosa de 300 ml/l de ácido clorhídrico concentrado, se activaron durante 1 minuto en una solución acuosa que consistía en 300 ml/l de ácido clorhídrico concentrado, 250 mg/l de cloruro de paladio y 17 g/l de cloruro de estaño (II) y se lavaron de nuevo con agua.

Después de la disolución de los depósitos, el contenido fosforoso de los depósitos de la aleación fosforosa de níquel se midió por AAS (espectrometría de absorción atómica).

La resistividad de contacto del recubrimiento de cobre obtenido se midió con un multímetro estándar y 1 cm de distancia entre las puntas de contacto. Cuanto menor sea la resistividad de contacto, mejor será la cobertura de la capa fosforosa de níquel recubierta con cobre.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

Se depositó una aleación fosforosa de níquel a partir de un baño acuoso de chapado no electrolítico de níquel que contenía 3,5 g/l de iones níquel, 25 g/l de iones hipofosfitos (correspondientes a 11,9 g/l de fosforoso), 5 g/l de ácido cítrico y 2,5 g/l de ácido iminodisuccínico como mezcla de complejantes y 2,7 mg/l de iones bismuto y 12,8 mg/l de ácido 2-mercaptobenzoico como mezcla de estabilizadores.

Se mantuvo a 35°C la temperatura operativa del baño de chapado no electrolítico de níquel y se sumergieron durante 10 minutos las probetas de ABS en los baños de chapado.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía un contenido fosforoso de 7,9% en peso.

A continuación, se lavó con agua el sustrato así recubierto y después se sumergió directamente, sin ninguna activación, durante 10 minutos en un baño de chapado de cobre por inmersión que comprendía 0,7 g/l de iones cobre y 1,7 g/l de ácido sulfúrico concentrado, mantenido a 35°C. Toda la capa de aleación fosforosa de níquel se recubrió con una capa de cobre.

La resistencia de contacto de la aleación fosforosa de níquel y de las probetas de ABS recubierto de cobre estaba en el intervalo de 0,2 a 1,4  $\Omega/\text{cm}$  que corresponde a una conductividad alta que es adecuada para un chapado electrolítico posterior.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Se repitió el ejemplo 1 usando el baño de chapado no electrolítico de níquel que contenía los mismos compuestos, excepto que el ácido 2-mercaptobenzoico usado como estabilizador fue reemplazado por 15 mg/l de ácido 3-mercaptopropiónico.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía un contenido fosforoso de 7,6% en peso.

A continuación, se lavó con agua el sustrato así recubierto y después se sumergió directamente, sin ninguna activación, durante 2 minutos en un baño de chapado de cobre por inmersión que comprendía 0,7 g/l de iones cobre y 1,7 g/l de ácido sulfúrico concentrado, mantenido a 35°C. Toda la capa de aleación fosforosa de níquel se recubrió con una capa de cobre.

La resistencia de contacto de la aleación fosforosa de níquel y de las probetas de ABS recubierto de cobre estaba en el intervalo de 0,2 a 1,4  $\Omega/\text{cm}$ , que corresponde a una conductividad alta que es adecuada para un chapado electrolítico posterior.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 1 usando un baño de chapado no electrolítico de níquel que contenía los mismos compuestos, excepto que se omitió el ácido 2-mercaptobenzoico.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía un contenido fosforoso de 11,2% en peso.

No fue posible el chapado de cobre por inmersión cuando la aleación fosforosa de níquel depositada se trató con la solución de chapado de cobre por inmersión antes descrita,

La resistencia de contacto de la aleación fosforosa de níquel estaba en el intervalo de 40 a 60  $\Omega/\text{cm}$ .

Ejemplo 4 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 1 usando un baño de chapado no electrolítico de níquel que contenía los mismos compuestos, excepto que se omitió el ácido iminodisuccínico.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía un contenido fosforoso de 11,2% en peso.

No fue posible el chapado de cobre por inmersión cuando la aleación fosforosa de níquel depositada se trató con la solución de chapado de cobre por inmersión antes descrita,

La resistencia de contacto de la aleación fosforosa de níquel estaba en el intervalo de 50 a 70  $\Omega$ /cm.

5 Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

Se depositó una aleación fosforosa de níquel a partir de un baño acuoso de chapado no electrolítico de níquel que contenía 3,5 g/l de iones níquel, 25 g/l de iones hipofosfitos (correspondientes a 11,9 g/l de fosforoso), 5 g/l de ácido cítrico y 2,5 g/l de ácido iminodisuccínico como mezcla de complejantes y 1 mg/l de iones bismuto y 2 mg/l de ácido 2-mercaptobenzoico como mezcla de estabilizadores. El valor del pH del baño de chapado no electrolítico de níquel fue 8,0.

Se mantuvo a 35°C la temperatura operativa del baño de chapado no electrolítico de níquel y se sumergieron durante 10 minutos las probetas de ABS en los baños de chapado.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía un contenido fosforoso de 7,23% en peso y un contenido de bismuto de 0,19% en peso. La velocidad de revestimiento fue 1,53  $\mu$ m/h.

15 Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

Se repitió el ejemplo 1 usando un baño de chapado no electrolítico de níquel que contenía los mismos compuestos, excepto que el ácido 2-mercaptobenzoico fue sustituido por 5 mg/l de ácido mercaptoacético.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía con contenido fosforoso de 8,5% en peso y un contenido de bismuto de 0,13% en peso. La velocidad de revestimiento fue 1,40  $\mu$ m/h.

20 Ejemplo 7 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 5 usando un baño de chapado no electrolítico de níquel que contenía los mismos compuestos, excepto que el ácido iminodisuccínico de la mezcla de complejantes fue sustituido por 2,5 mg/l de ácido succínico.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía con contenido fosforoso de 11,4% en peso y un contenido de bismuto de 0,22% en peso. La velocidad de revestimiento fue 1,43  $\mu$ m/h.

25 Ejemplo 8 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 5 usando un baño de chapado no electrolítico de níquel que contenía los mismos compuestos, excepto que el ácido 2-mercaptobenzoico usado como estabilizador fue sustituido por 2 mg/l de ácido tiodiglicólico.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía con contenido fosforoso de 12,4% en peso y un contenido de bismuto de 0,22% en peso. La velocidad de revestimiento fue 1,28  $\mu$ m/h.

30 Ejemplo 9 (de acuerdo con la invención)

Se depositó una aleación fosforosa de níquel a partir de un baño acuoso de chapado no electrolítico de níquel que contenía 3,5 g/l de iones níquel, 25 g/l de iones hipofosfitos (correspondientes a 11,9 g/l de fosforoso), 5 g/l de ácido cítrico y 2,5 g/l de ácido iminodisuccínico como mezcla de complejantes y 4 mg/l de iones bismuto y 5 mg/l de ácido 2-mercaptobenzoico como mezcla de estabilizadores. El valor del pH del baño de chapado no electrolítico de níquel fue 8,6.

Se mantuvo a 35°C la temperatura operativa del baño de chapado no electrolítico de níquel y se sumergieron durante 10 minutos las probetas de ABS en los baños de chapado.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía un contenido fosforoso de 8,9% en peso.

Ejemplo 10 (de acuerdo con la invención)

40 Se repitió el ejemplo 1 usando un baño de chapado no electrolítico de níquel que contenía los mismos compuestos, excepto que el ácido 2-mercaptobenzoico usado como estabilizador fue sustituido por 5 mg/l de ácido 3-mercaptobenzoico.

Se obtuvo un depósito de aleación fosforosa de níquel que tenía con contenido fosforoso de 8,6% en peso.

**REIVINDICACIONES.**

1. Un baño de chapado no electrolítico de níquel, exento de amoníaco y plomo, para el revestimiento de aleaciones fosforosas de níquel que tienen un contenido fosforoso de 5 a 11% en peso, que comprende
- 5 I un origen de iones níquel,
- II un origen de iones hipofosfitos,
- III una mezcla de complejantes que comprende
- 10 (a) por lo menos un primer complejante seleccionado del grupo que consiste en ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxicarboxílicos y sus sales, en el que la concentración del por lo menos un primer complejante está en el intervalo de 1 a 50 g/l, y
- (b) por lo menos un segundo complejante seleccionado del grupo que consiste en ácido iminosuccínico, ácido iminodisuccínico y sus sales y derivados, en el que la concentración del segundo complejante está en el intervalo de 0,2 a 10 g/l,
- 15 IV una mezcla de estabilizadores que comprende
- (a) iones bismuto, en la que la concentración de los iones bismuto está en el intervalo de 0,5 a 100 mg/l, y
- 20 (b) por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos mercaptobenzoicos, ácidos mercaptocarboxílicos y ácidos mercaptosulfónicos y sus sales, en el que la concentración del por lo menos un compuesto está en el intervalo de 0,1 a 100 mg/l.
2. Un baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el por lo menos un primer complejante se selecciona del grupo que consiste en ácido hidroximalónico, ácido glicínico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido mandélico, ácido tartárico, ácido málico, ácido paratartárico, ácido succínico, ácido aspártico y sus sales.
- 25 3. Un baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la concentración de iones bismuto está en el intervalo de 0,5 a 30 mg/l.
4. Un baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el derivado del ácido mercaptobenzoico se selecciona del grupo que consiste en ácido 2-mercaptobenzoico, ácido 3-mercaptobenzoico, ácido 4-mercaptobenzoico y sus sales y mezclas.
- 30 5. Un baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido mercaptocarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 3-mercapto-2-metilpropiónico, ácido 3-mercaptopropanoico, ácido 2-mercaptopropanoico, ácido mercaptoacético, ácido mercaptobutírico y ácido 3-mercaptoisobutírico.
- 35 6. Un baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido mercaptosulfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido 2-mercapto-1-etanosulfónico, ácido 3-mercapto-1-propanosulfónico y ácido 4-mercapto-1-butanosulfónico.
7. Un baño de chapado no electrolítico de níquel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido fosforoso está en el intervalo entre 6 y 9% en peso.
8. Un método para el chapado de sustratos no conductores con un metal, que comprende las siguientes etapas:
- 40 I proporcionar una capa conductora de siembra sobre el sustrato no conductor,
- II aplicar un recubrimiento fosforoso de níquel al citado sustrato no conductor poniéndolo en contacto con la composición de un baño de chapado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7,
- III opcionalmente, lavar con agua dicho sustrato chapado, y
- 45 IV aplicar un recubrimiento de cobre sobre el recubrimiento fosforoso de níquel poniendo el sustrato en contacto con un baño de chapado de cobre por inmersión que comprende iones cobre.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la temperatura de chapado está en el intervalo entre 25 y 35°C.
10. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 9, en el que el sustrato no conductor es un sustrato de plástico hecho de ABS o de una mezcla de ABS/PC.
- 50 11. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 8-10, que comprende además

- V aplicar sobre la capa de cobre depositada por inmersión en la etapa (IV) por lo menos una capa de un metal depositada electrolíticamente, en el que la por lo menos una capa depositada electrolíticamente se selecciona de cobre, níquel, cromo o sus aleaciones.