

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 506**

51 Int. Cl.:

C25D 3/06 (2006.01)

C25D 3/10 (2006.01)

C25D 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2009 PCT/US2009/048819**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10110812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2009 E 09842435 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2411567**

54 Título: **Recubrimiento de aleación de cromo con una resistencia aumentada a la corrosión en entorno de cloruro de calcio**

30 Prioridad:

24.03.2009 US 409629

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

16.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERDMAN, RODERICK, D.;
HANDY, STACEY;
PEARSON, TREVOR;
YAMAMOTO, TOSHIYUKI;
ISHIWATA, KOTARO;
HARA, MASAHIRO y
NISHIYAMA, TATSUYA**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 709 506 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

Recubrimiento de aleación de cromo con una resistencia aumentada a la corrosión en entorno de cloruro de calcio

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a un método para cubrir un artículo con un recubrimiento a base de cromo metálico adherente, preferentemente un recubrimiento de cromo decorativo. El recubrimiento a base de cromo de la invención hace que el artículo sea más resistente a la corrosión que los depósitos de cromo tradicionales, especialmente en ambientes que contienen cloruro de calcio.

Antecedentes de la invención

El cromo ha estado presente durante mucho tiempo en los recubrimientos industriales. Las propiedades químicas y mecánicas del cromo lo hacen adecuado para una serie de aplicaciones, incluidas aplicaciones de ingeniería y aplicaciones decorativas. Las aplicaciones de ingeniería generalmente se definen como aplicaciones en las que la capa de cromo es relativamente gruesa (por ejemplo, más de 10 μm), mientras que las aplicaciones decorativas normalmente tienen una capa delgada de aproximadamente 0,2 - 1,0 μm . En aplicaciones decorativas, el depósito de cromo normalmente presenta un acabado metálico especular con un ligero tinte azulado.

La presente invención, en una realización, se refiere principalmente al campo de aplicación de recubrimientos decorativos. Las propiedades del cromo que lo hacen adecuado para estas aplicaciones decorativas incluyen su atractivo color y alta dureza, que incluso con recubrimientos finos proporciona cierta resistencia al rayado.

El método más rentable para depositar capas sustanciales de cromo es la electrodeposición que se utiliza tradicionalmente para depositar el cromo a partir de electrolitos que contienen compuestos de cromo hexavalente. Tales baños de electrodeposición tienen una pobre eficiencia y, como tal, la construcción de recubrimientos de cromo gruesos no es rentable. Por lo tanto, para proporcionar resistencia a los elementos y protección contra la corrosión para el sustrato base, una práctica típica primero aplica un recubrimiento grueso de níquel (normalmente entre 10 y 50 μm) y luego aplica solo una capa delgada de cromo sobre la parte superior de este recubrimiento de níquel. El recubrimiento de níquel puede consistir en una sola capa o una combinación de dos, tres o incluso cuatro capas distintas para proporcionar la máxima protección contra la corrosión del material del sustrato y para mantener el aspecto decorativo del recubrimiento. Dependiendo del material del sustrato del artículo, se pueden aplicar otras capas de pretratamiento y recubrimientos metálicos antes de la capa base de níquel, por ejemplo, en el caso de partes fabricadas con ABS u otros materiales no conductores, o de materiales de fundición a presión de cinc. Dichos tratamientos son generalmente bien conocidos por los expertos en la técnica.

Las aplicaciones comerciales típicas para estos tipos de recubrimientos decorativos incluyen accesorios para venta, accesorios sanitarios (tales como grifos, llaves y accesorios de ducha) y molduras de automóviles (tales como parachoques, manillas de puerta, rejas y otros adornos decorativos), a modo de ejemplo y no como limitación.

Tradicionalmente, la resistencia a la corrosión de los depósitos de níquel/cromo mencionados anteriormente se ha medido mediante un método conocido como prueba CASS, aplicada según la norma internacionalmente reconocida ASTM B368. Consiste en exponer los artículos galvanizados a un rocío de niebla corrosiva (que comprende cloruro de sodio acuoso, cloruro de cobre y ácido acético) en una cámara cerrada a una temperatura de 49 °C. Después de un tiempo de exposición establecido, se examina el aspecto de los artículos y se evalúa el grado de protección contra la corrosión según la norma ASTM B537.

El grado de protección contra la corrosión requerido depende del entorno probable con el que se encuentra el artículo galvanizado (por ejemplo, molduras automotrices exteriores o interiores). Los espesores y tipos de depósitos típicos recomendados se resumen en las normas ASTM B456 y B604. Por lo general, las empresas de automoción requerirán que las partes para adornos interiores puedan resistir las 24 horas de exposición a CASS, mientras que las partes exteriores típicamente requerirán protección contra tiempos de exposición de hasta 72 horas.

Los entornos a base de cloruro se utilizan para estas pruebas de corrosión, ya que el cloruro es un ion corrosivo agresivo y durante la temporada de invierno es una práctica normal dispersar el cloruro de sodio en las carreteras para facilitar que el hielo y la nieve se derritan con el fin de hacer que las carreteras sean transitables con un mayor grado de seguridad. Por lo tanto, la exposición de los componentes exteriores del automóvil a los iones de cloruro puede ser muy alta.

En ambientes invernales severos como el norte de Canadá y Rusia, el cloruro de sodio no es suficientemente efectivo en la fusión de la nieve y se han usado sales alternativas. Las sales alternativas típicas son el cloruro de calcio y el cloruro de magnesio.

En los últimos años, se ha hecho evidente para la industria de automoción que el uso de cloruro de calcio representa un problema en particular para los recubrimientos de cromo. Se ha descubierto que cuando se usa cloruro de calcio,

las sales pueden secarse en el exterior de los automóviles en combinación con tierra y lodo. Cuando esto sucede en un recubrimiento de cromo, se produce un tipo particular de corrosión acelerada y el depósito de cromo se elimina con eficacia, dejando el depósito de níquel expuesto. Esto reduce la protección contra la corrosión de todo el recubrimiento combinado, y además, cuando se limpia el coche de estas tierras, el depósito de cromo se ve poco atractivo, ya que exhibe manchas oscuras, aspecto moteado y parches amarillos.

De este modo, las empresas de automoción desean mejorar la resistencia de los recubrimientos de cromo a los entornos que contienen cloruro de calcio.

El documento US-A-2007/0227895 desvela la electrodeposición de cromo a partir de una solución acuosa que comprende una sal de cromo trivalente soluble en agua y una fuente de azufre divalente, de modo que el azufre elemental se encuentra en el depósito de cromo cristalino.

El documento EP-A-0058044 desvela la electrodeposición de cromo a partir de una solución acuosa que comprende, en los ejemplos 4 y 5, una sal de cromo trivalente soluble en agua, que es sulfato de cromo; un agente formador de complejo para los iones de cromo trivalente, que es ácido málico; un compuesto tamponador de pH, que es ácido bórico, para proporcionar un pH de 3,5; un compuesto orgánico que contiene azufre, que contiene azufre en la forma divalente, que es mono N-p-tolil tiourea o mono-N-alil tiourea; y sulfato de potasio, cloruro de potasio y sulfato de 2-etilhexilo.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un electrolito de electrodeposición de cromo capaz de producir una capa delgada resistente a la corrosión en un artículo decorativo.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un recubrimiento de aleación de cromo en un artículo decorativo que proporcione una resistencia a la corrosión aumentada, especialmente en ambientes que contienen cloruro de calcio.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un recubrimiento de aleación de cromo-azufre sobre un artículo decorativo de acuerdo con la presente invención.

La presente invención se refiere en general a una solución de electrodeposición de cromo según la reivindicación 1.

La presente invención también se refiere en general a un método para proporcionar un recubrimiento de aleación de cromo resistente a la corrosión en un artículo, para proporcionar una mejor resistencia a la corrosión sobre el mismo, de acuerdo con la reivindicación 8. Este método puede lograr un acabado atractivo y resistente a la corrosión en el artículo.

Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la invención, se hace referencia a la siguiente descripción tomada en relación con la figura adjunta, en la que:

la figura 1 muestra el diagrama de Pourbaix para el cromo.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

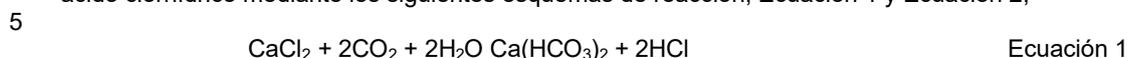
La presente invención se refiere en general a un baño de electrodeposición mejorado y a un método para proporcionar un recubrimiento de aleación de cromo resistente a la corrosión en un artículo para proporcionar una mejor resistencia a la corrosión, especialmente en ambientes de cloruro de calcio. En una realización preferida, el recubrimiento de aleación de cromo es un recubrimiento de aleación de cromo-azufre.

El método generalmente comprende las siguientes etapas;

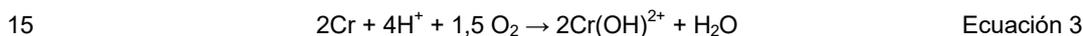
- (a) limpiar y pretratar adecuadamente el artículo;
- (b) recubrir el artículo por medios electrolíticos o no eléctricos con uno o más de los siguientes; paladio, estaño, cobre, níquel, u otro metal según se desee y
- (c) recubrir el artículo con un depósito que comprende una aleación de cromo-azufre como se describe en el presente documento para lograr un acabado atractivo y resistente a la corrosión en el artículo.

Los inventores de la presente invención han descubierto que los recubrimientos de cromo-azufre preparados de acuerdo con la presente invención proporcionan una protección mejorada contra la corrosión en ambientes de cloruro de calcio en comparación con los recubrimientos tradicionales de cromo obtenidos a partir de baños de electrodeposición de cromo hexavalente.

Sin desear quedar ligados a teoría alguna, los inventores proponen que la naturaleza higroscópica del cloruro de calcio retiene la humedad en los suelos secos. Esta humedad permite la disolución en los suelos de los gases atmosféricos (principalmente CO₂, pero también SO_x y NO_x) que crean un ambiente ácido debido a la generación de ácido clorhídrico mediante los siguientes esquemas de reacción, Ecuación 1 y Ecuación 2;



10 Como se observa en la Figura 1, que representa el diagrama de Pourbaix para el cromo, en ambientes de pH neutro, el cromo tiene un estado estable de óxido de cromo (iii) Cr₂O₃, pero en ambientes ligeramente ácidos con un pH por debajo de aproximadamente 4,8, el cromo se disolverá del recubrimiento en forma de Cr(OH)²⁺ según la Ecuación 3, y por debajo de aproximadamente 3,6 se disolverá como Cr³⁺ según la Ecuación 4.



20 Las empresas de automoción desean mejorar la resistencia de los recubrimientos de cromo a entornos que contienen cloruro de calcio y han ideado nuevos métodos de prueba para reproducir artificialmente este ambiente corrosivo. Actualmente no hay una prueba estándar (por ejemplo, para una norma ASTM como la que se aplica a las pruebas CASS) y, por lo tanto, cada fabricante de automóviles ha ideado su propia prueba específica. Si bien estos métodos de prueba varían en detalles, todos se basan en el mismo principio y típicamente incluyen las siguientes etapas;

- 25 (a) mezclar una pequeña cantidad de solución de cloruro de calcio con caolín para formar una pasta;
 (b) aplicar una cantidad fija de esta pasta a un área del artículo en prueba;
 (c) dejar la pasta durante un tiempo predeterminado en un ambiente de temperatura fija y, opcionalmente, humedad fija;
 30 (d) retirar la pasta lavando con agua, secar, y luego evaluar el aspecto del depósito;
 (e) repetir las etapas (a) a (d) como se desee.

35 Cuando este tipo de prueba se aplica a los depósitos de la presente invención, sorprendentemente se ha descubierto que tienen una resistencia a la corrosión considerablemente mejorada en comparación con los recubrimientos tradicionales de cromo obtenidos de baños de electrodeposición de cromo hexavalente.

40 Los depósitos de cromo de la invención son típicamente aleaciones de cromo-azufre y contienen algo de azufre co-depositado, preferentemente en forma de sulfuros. De nuevo, sin pretender quedar ligados a teoría alguna, los inventores proponen que la incorporación de este azufre co-depositado, preferentemente sulfuros, en el depósito, hace que el depósito sea más resistente al ataque en los ambientes de cloruro de calcio. Típicamente, los depósitos de cromo de la presente invención contienen entre 0,5 y 25 % en peso de azufre. Preferentemente, los depósitos de cromo de la presente invención comprenden entre aproximadamente 2,0 % en peso y 20 % en peso de azufre. La concentración de azufre en el depósito se puede ajustar ajustando la concentración de compuestos que contienen azufre en el baño de electrodeposición de cromo. Preferentemente, la concentración de los compuestos que contienen azufre en el baño de electrodeposición de cromo es de 0,001 a 10 g/l, más preferentemente de 0,01 a 2,5 g/l.

El electrolito de electrodeposición de cromo comprende los siguientes ingredientes;

- 50 (a) una sal de cromo trivalente soluble en agua;
 (b) típicamente, sales solubles en agua inertes adicionales para mejorar la conductividad de la solución;
 (c) más de un agente formador de complejos para los iones de cromo trivalente;
 (d) iones de hidrógeno para proporcionar un pH de 2,8 - 4,2;
 (e) un compuesto tamponador del pH; y
 55 (f) un compuesto orgánico que contiene azufre, que contiene azufre en forma divalente.

60 Los ejemplos típicos de compuestos utilizables en la composición de los electrolitos de acuerdo con la presente invención se exponen a continuación, aunque la presente invención no se limita a depósitos obtenidos a partir de electrolitos que contienen solo los ejemplos enumerados. Varios electrolitos de electrodeposición de cromo de la técnica anterior se describen en general en la patente de Gran Bretaña N.º 1488381, y en las patentes de Estados n.º 4.157.945, 4.374.007, 4.448.648, 4.448.649, 4.432.843, 4.472.250 y 4.502.927.

65 La sal de cromo trivalente soluble en agua se selecciona típicamente del grupo que consiste en sulfato de cromo, cloruro de cromo, metano sulfonato de cromo, y combinaciones de uno o más de los anteriores. Otras sales de cromo trivalente solubles en agua similares también se pueden usar en la práctica de la invención. La concentración de la sal de cromo trivalente soluble en agua en el electrolito de electrodeposición de cromo está preferentemente en

el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 125 gramos por litro, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 80 gramos por litro. Preferentemente, la concentración de iones de cromo en el baño de recubrimiento es de 5 a 20 g/l.

5 La sal soluble en agua inerte adicional es típicamente una o más sales solubles en agua de cloruro o sulfato, incluyendo, por ejemplo, las sales de cloruro o sulfato de sodio, potasio y amonio. En una realización preferida, las sales solubles en agua inertes adicionales comprenden uno o más de sulfato de sodio, sulfato de potasio y sulfato de amonio, a una concentración total de entre aproximadamente 100 y 300 gramos por litro en el electrolito de electrodeposición de cromo.

10 La fuente de iones de hidrógeno se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido fosfórico u otras especies ácidas que contienen fosfórico, y combinaciones de uno o más de los anteriores. La concentración de iones de hidrógeno en el baño de cromado debería ser suficiente para alcanzar un pH de 2,8-4,2.

15 El compuesto tamponador de pH se usa para mantener el pH del electrolito al nivel deseado y se selecciona típicamente del grupo que consiste en ácido bórico y sales del mismo, ácido acético y sales del mismo, ácido fosfórico y sales del mismo, glicina y sales de la misma, y combinaciones de uno o más de los anteriores. La concentración del compuesto tamponador del pH en la solución de electrolito depende del pH deseado del electrolito y está típicamente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 gramos por litro. Como se ha indicado, el pH del baño de recubrimiento debe estar en el intervalo de 2,8-4,2.

25 La fuente del azufre codepositado, preferentemente sulfuro, contenido en los depósitos de la invención es el compuesto orgánico que contiene azufre en la formulación del electrolito. El compuesto orgánico que contiene azufre se selecciona, preferentemente, del grupo que consiste en tiocianato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, otras sales solubles de dialquilditiocarbamato, tiourea incluyendo, por ejemplo, aliltiourea, sulfonato de mercaptopropano sódico, otras sales solubles de mercaptoalcanosulfonato y combinaciones de uno o más de los anteriores. Como se ha comentado anteriormente, el compuesto orgánico que contiene azufre contiene azufre en forma divalente, de modo que el depósito de cromo de la invención es una aleación de sulfuro de cromo que contiene azufre co-
30 depositado en forma de sulfuros. El compuesto orgánico que contiene azufre está típicamente presente en el electrolito de electrodeposición de cromo a una concentración capaz de producir una concentración en el intervalo de 0,5 y 25 % en peso de azufre en el depósito de cromo. Típicamente, cuanto mayor sea la concentración del compuesto orgánico que contiene azufre en el baño de recubrimiento, cuanto mayor sea la concentración de azufre en el depósito recubierto. Preferentemente, la concentración del compuesto orgánico portador de azufre en el
35 electrolito de electrodeposición es de 0,001 a 10 g/l, más preferentemente de 0,01 a 2,5 g/l.

El más de un agente formador de complejos para iones de cromo trivalente se elige de entre ácido málico, ácido maleico, ácido succínico, ácido aspártico y glicina. La concentración de cada uno de los agentes formadores de complejos en el baño de cromado está en el intervalo de 5 a 40 gramos por litro, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a 25 gramos por litro.

45 Además, aunque no se requiere que produzca depósitos de acuerdo con la presente invención, también se pueden añadir opcionalmente otros compuestos orgánicos para mejorar el aspecto estética del depósito y para disminuir la tensión superficial del electrolito. Típicamente estos compuestos incluyen sacarina, alilsulfonato de sodio, 2-butino-1,4-diol, 2-etilhexilsulfato de sodio, dihexilsulfosuccinato de sodio y otras sales solubles en agua de dichos compuestos, a modo de ejemplo y no como limitación.

Ejemplos

50 La utilidad de la invención se demuestra mediante los siguientes ejemplos no limitantes, aunque los ejemplos 1 y 3 no son conforme a la presente invención citada en las reivindicaciones.

En cada uno de los ejemplos, el espesor del recubrimiento de cromo se determina mediante pruebas de espesor coulométrico.

55 El estado de oxidación del azufre en los depósitos de los ejemplos 1, 4 y 6 se determinó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

60 Se usó espectroscopia electrónica de barrera (AES) para determinar la composición del depósito de los Ejemplos 1 a 5 y el Ejemplo comparativo 6. La figura de composición citada se toma de la película a granel para evitar los efectos de la oxidación de la superficie en el análisis de la composición.

La resistencia a la corrosión de los depósitos en un ambiente de cloruro de calcio se determina de la siguiente manera;

65 (a) 5 ml de una solución saturada de cloruro de calcio a 40 °C se mezclaron con 3 g de caolín para formar una

pasta.

(b) se aplicaron 80 - 100 mg de la pasta preparada al panel de prueba, extendidos sobre un área de prueba circular de 15 mm de diámetro.

(c) El panel de prueba se colocó en un horno a 60 °C durante 48 horas.

(d) Después de 48 horas se retiraron los paneles, la pasta seca se lavó y se evaluó el aspecto del depósito para determinar la corrosión.

Esta prueba representa una prueba de cloruro de calcio típica utilizada por un gran fabricante de automoción.

Cada panel de prueba se probó en 3 áreas de prueba diferentes y la pasta se preparó recientemente para cada prueba. Los paneles de prueba se dejaron reposar durante 14 días después de la deposición antes de someterlos a la prueba.

Ejemplo 1

Se preparó una solución de electrodeposición de cromo trivalente como sigue;

Sulfato de cromo básico	65 g/l
Ácido málico	15 g/l
Sulfato sódico	35 g/l
Sulfato de amonio	30 g/l
Sulfato de potasio	140 g/l
Ácido bórico	90 g/l
Sacarina de sodio deshidratada	2,5 g/l
Tiourea	10 mg/l
Dihexilsulfosuccinato de sodio	250 mg/l

Antes de añadir la sacarina sódica dihidratada, tiourea y dihexilsulfosuccinato de sodio, la solución se purificó por tratamiento con 1 ml/l de peróxido de hidrógeno al 35 % y 1 g/l de carbón activado, se filtró y el pH se ajustó a 3,3 - 3,5. Se realizó electrodeposición de un panel de acero con tres capas de níquel conforme a la norma ASTM B456 (níquel semibrillante, brillante y microporoso) y se recubrió con aproximadamente 0,3 µm de cromo de la solución del ejemplo 2 pasando una densidad de corriente de 10 A/dm² durante 12 minutos. La temperatura del electrolito fue de 60 °C y se utilizó un ánodo de óxido metálico mixto (IrO₂/Ta₂O₃).

Ejemplo 2

Se preparó una solución de electrodeposición de cromo trivalente como sigue;

Sulfato de cromo básico	40 g/l
Ácido málico	9,0 g/l
Ácido aspártico	1,0 g/l
Sulfato sódico	180 g/l
Ácido bórico	80 g/l
Sacarina de sodio deshidratada	2,0 g/l
Tiourea	10 mg/l
Dihexilsulfosuccinato de sodio	250 mg/l

Antes de añadir la sacarina sódica dihidratada, tiourea y dihexilsulfosuccinato de sodio, la solución se purificó por tratamiento con 1 ml/l de peróxido de hidrógeno al 35 % y 1 g/l de carbón activado, se filtró y el pH se ajustó a 3,3 - 3,5. Se realizó electrodeposición de un panel de acero con tres capas de níquel conforme a la norma ASTM B456 (níquel semibrillante, brillante y microporoso) y se recubrió con aproximadamente 0,3 µm de cromo de la solución del

ES 2 709 506 T3

ejemplo 3 pasando una densidad de corriente de 10 A/dm² durante 12 minutos. La temperatura del electrolito fue de 60 °C y se utilizó un ánodo de óxido metálico mixto (IrO₂/Ta₂O₃).

Ejemplo 3

5

Se preparó una solución de electrodeposición de cromo trivalente como sigue;

Sulfato de cromo básico	35 g/l
Ácido málico	8,5 g/l
Sulfato sódico	45 g/l
Sulfato de potasio	140 g/l
Ácido bórico	90 g/l
Sacarina de sodio deshidratada	3,0 g/l
Tiourea	15 mg/l
Dihexilsulfosuccinato de sodio	250 mg/l

10

Antes de añadir la sacarina sódica dihidratada, tiourea y dihexilsulfosuccinato de sodio, la solución se purificó por tratamiento con 1 ml/l de peróxido de hidrógeno al 35 % y 1 g/l de carbón activado, se filtró y el pH se ajustó a 3,3 - 3,5. Se realizó electrodeposición de un panel de acero con tres capas de níquel conforme a la norma ASTM B456 (níquel semibrillante, brillante y microporoso) y se recubrió con aproximadamente 0,3 µm de cromo de la solución del ejemplo 4 pasando una densidad de corriente de 10 A/dm² durante 10 minutos. La temperatura del electrolito fue de 60 °C y se utilizó un ánodo de óxido metálico mixto (IrO₂/Ta₂O₃).

15

Ejemplo 4

Se preparó una solución de electrodeposición de cromo trivalente como sigue;

Sulfato de cromo básico	40 g/l
Ácido málico	9,0 g/l
Ácido aspártico	15 g/l
Sulfato sódico	50 g/l
Sulfato de potasio	140 g/l
Ácido bórico	55 g/l
Sacarina de sodio deshidratada	3,0 g/l
Tiocianato de sodio	1,0 g/l
Dihexilsulfosuccinato de sodio	150 mg/l

20

Antes de añadir la sacarina sódica dihidratada, tiocianato de sodio y dihexilsulfosuccinato de sodio, la solución se purificó por tratamiento con 1 ml/l de peróxido de hidrógeno al 35 % y 1 g/l de carbón activado, se filtró y el pH se ajustó a 3,3 - 3,5. Se realizó la electrodeposición de un panel de acero con tres capas de níquel según la norma ASTM B456 (níquel semibrillante, brillante y microporoso) y se recubrió con aproximadamente 0,3 µm de cromo de la solución del ejemplo 5 pasando una densidad de corriente de 10 A/dm² durante 5 minutos. La temperatura del electrolito fue de 60 °C y se utilizó un ánodo de óxido metálico mixto (IrO₂/Ta₂O₃).

25

Ejemplo 5

30

Se preparó una solución de electrodeposición de cromo trivalente como sigue;

Sulfato de cromo básico	60 g/l
Ácido málico	12 g/l
Ácido aspártico	1,0 g/l

Sulfato sódico	35 g/l
Sulfato de amonio	30 g/l
Sulfato de potasio	140 g/l
Ácido bórico	90 g/l
Sacarina de sodio deshidratada	2,0 g/l
Tiourea	10 mg/l
Tiocianato de sodio	750 mg/l
Dihexilsulfosuccinato de sodio	200 mg/l

5 Antes de añadir la sacarina sódica dihidratada, tiourea, tiocianato de sodio y dihexilsulfosuccinato de sodio, la solución se purificó por tratamiento con 1 ml/l de peróxido de hidrógeno al 35 % y 1 g/l de carbón activado, se filtró y el pH se ajustó a 3,3 - 3,5. Se realizó la electrodeposición de un panel de acero con tres capas de níquel según la norma ASTM B456 (níquel semibrillante, brillante y microporoso) y se recubrió con aproximadamente 0,3 µm de cromo de la solución del ejemplo 6 pasando una densidad de corriente de 10 A/dm² durante 12 minutos. La temperatura del electrolito fue de 60 °C y se utilizó un ánodo de óxido metálico mixto (IrO₂/Ta₂O₃).

10 Ejemplo comparativo 6

Se creó una solución de electrodeposición de cromo de la siguiente manera;

Trióxido de cromo	225 g/l
ácido sulfúrico	1,0 g/l
Hexafluorosilicato de sodio	1,0 g/l

15 Esta solución representa una solución típica de electrodeposición de cromo decorativo que contiene cromo hexavalente.

20 Se realizó electrodeposición de un panel de acero con tres capas de níquel conforme a la norma ASTM B456 (níquel semibrillante, brillante y microporoso) y se recubrió con aproximadamente 0,3 µm de cromo de la solución descrita pasando densidad de corriente de 10 A/dm² durante 4 minutos.

Los resultados de los ejemplos se resumen a continuación en las Tablas 1-4:

Tabla 1. Datos de espesor

	Espesor del depósito (µm)
Ejemplo 1	0,23
Ejemplo 2	0,26
Ejemplo 3	0,22
Ejemplo 4	0,36
Ejemplo 5	0,41
Ejemplo comparativo 6	0,32

Tabla 2. Datos de XPS

	Energía pico (eV)	Asignación de picos	Área relativa (%)
Ejemplo 3	162,1	sulfuro	74
	169,5	sulfato	26
Ejemplo 5	162,2	sulfuro	92
	169,0	sulfato	8

	Energía pico (eV)	Asignación de picos	Área relativa (%)
Ejemplo comparativo 6	Sin pico de azufre detectado		

Tabla 3. Análisis de la composición de AES en % p/p

	Profundidad (nm)	Cr	S	C	O	N
Ejemplo 1	50	87,7	4,8	3,7	1,3	2,5
Ejemplo 2	100	91,7	2,0	1,9	2,0	2,4
Ejemplo 3	100	89,1	4,0	2,7	2,0	2,2
Ejemplo 4	50	65,1	16,7	7,6	7,9	3,0
Ejemplo 5	50	66,4	22,0	9,2	1,2	1,2
Ejemplo comparativo 6	50	96,5	0,0	0,0	0,7	2,8

5 Las tablas 2 y 3 demuestran la presencia de azufre en los depósitos de la invención y que generalmente está en forma de azufre (ii), y que el azufre está ausente del depósito de la técnica anterior obtenido de un baño de electrodeposición hexavalente.

Tabla 4. Resistencia a la corrosión de los ejemplos

10 Los paneles de prueba se examinan observándolos bajo iluminación fluorescente de interior a una distancia de 30 cm y se clasifican de la siguiente manera;

1 = no hay corrosión visible

2 = ligera decoloración

15 3 = decoloración moderada

4 = decoloración intensa y algo de eliminación del recubrimiento de cromo

5 = eliminación completa del recubrimiento de cromo

	Grado de corrosión		
Ejemplo 1	2	1	2
Ejemplo 2	2	2	2
Ejemplo 3	3	2	2
Ejemplo 4	1	1	1
Ejemplo 5	1	1	2
Ejemplo comparativo 6	3	4	3

20 Los resultados de los ejemplos muestran claramente las mejoras proporcionadas por los depósitos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una solución de electrodeposición de cromo, que comprende:

- 5 a. una sal de cromo trivalente soluble en agua;
 b. más de un agente formador de complejos para iones de cromo trivalente, donde los agentes formadores de complejos se seleccionan de entre ácido málico, ácido aspártico, ácido maleico, ácido succínico, glicina y sales solubles de cualquiera de los anteriores, y donde los agentes formadores de complejos están presentes en el intervalo de 5 a 40 gramos por litro;
 10 c. un compuesto tamponador del pH adicional; y
 d. un compuesto orgánico que contiene azufre, donde el compuesto orgánico que contiene azufre comprende azufre divalente;

donde el pH de la solución es de 2,8 - 4,2.

15 2. La solución de electrodeposición de cromo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una sal soluble en agua de cloruro o sulfato seleccionado del grupo que consiste en sales de sodio, potasio y amonio de cloruro o sulfato y combinaciones de uno o más de los anteriores.

20 3. La solución de electrodeposición de cromo de acuerdo con la reivindicación 1, donde la sal de cromo trivalente soluble en agua se selecciona de entre el grupo que consiste en sulfato de cromo, cloruro de cromo, metano sulfonato de cromo, y combinaciones de uno o más de los anteriores.

25 4. La solución de electrodeposición de cromo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde el compuesto orgánico que contiene azufre se selecciona del grupo que consiste en tiocianato de sodio, sales de dialquilditiocarbamato solubles, tiourea, sales solubles de mercaptoalcanosulfonato y combinaciones de uno o más de los anteriores.

30 5. La solución de electrodeposición de cromo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto tamponador del pH adicional se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico y sales del mismo, ácido acético y sales del mismo, ácido fosfórico y sales del mismo, glicina y sales de la misma, y combinaciones de uno o más de los anteriores.

35 6. Un método para proporcionar un recubrimiento de aleación de cromo resistente a la corrosión en un artículo, comprendiendo el método las etapas de:

a) opcionalmente, recubrir el artículo decorativo por medios electrolíticos o no eléctricos con una o más capas de metal o aleación de metal, donde dicho metal o aleación de metal comprende paladio, estaño, cobre o níquel; y posteriormente

40 b) poner en contacto el artículo con una solución de electrodeposición de cromo, donde la solución de electrodeposición de cromo comprende:

i) una sal de cromo trivalente soluble en agua;
 45 ii) más de un agente formador de complejos para iones de cromo trivalente, donde los agentes formadores de complejos se seleccionan de entre ácido málico, ácido aspártico, ácido maleico, ácido succínico, glicina y sales solubles de cualquiera de los anteriores, y donde los agentes formadores de complejos están presentes en el intervalo de 5 a 40 gramos por litro;

iii) un compuesto tamponador del pH adicional; y
 50 iv) un compuesto orgánico que contiene azufre, donde el compuesto orgánico que contiene azufre comprende azufre divalente, donde el compuesto orgánico que contiene azufre está presente en la solución de electrodeposición de cromo a una concentración de 0,001 a 10 g/l, y donde la solución de electrodeposición de cromo tiene un pH de 2,8-4,2, para producir de este modo un depósito de cromo que comprende de 0,5 % en peso a 25 % en peso de azufre sobre el artículo.

55 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde la solución de electrodeposición de cromo en la etapa b) comprende una sal soluble en agua de cloruro o sulfato seleccionado del grupo que consiste en sales de sodio, de potasio y de amonio de cloruro y sulfato y combinaciones de uno o más de los anteriores.

60 8. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde la sal de cromo trivalente soluble en agua de la solución de electrodeposición de cromo se selecciona del grupo que consiste en sulfato de cromo, cloruro de cromo, metano sulfonato de cromo, y combinaciones de uno o más de los anteriores.

65 9. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde el compuesto tamponador de pH adicional de la solución de electrodeposición de cromo se selecciona del grupo que consiste en ácido bórico y sales del mismo, ácido acético y sales del mismo, ácido fosfórico y sales del mismo, glicina y sales de la misma, y combinaciones de uno o más de los anteriores.

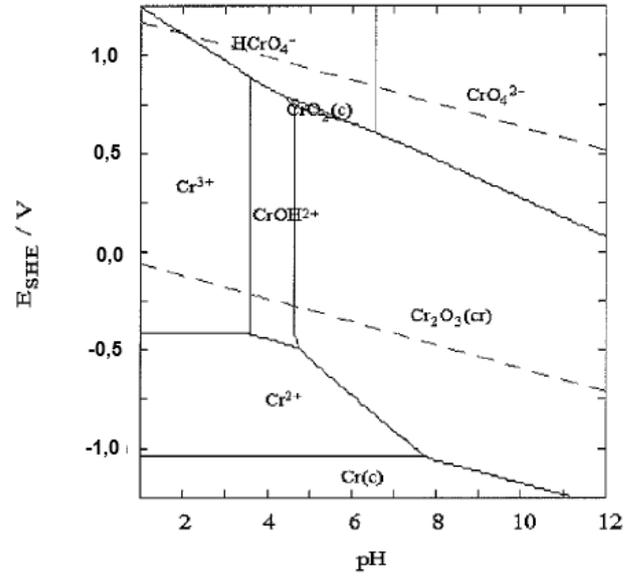
10. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde el compuesto orgánico que contiene azufre de la solución de electrodeposición de cromo se selecciona del grupo que consiste en tiocianato de sodio, sales de dialquilditiocarbamato solubles, tiourea, sales solubles de mercaptoalcanosulfonato y combinaciones de uno o más de los anteriores.

5

11. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde el espesor del recubrimiento de aleación de cromo resistente a la corrosión en el artículo decorativo recubierto de metal está entre 0,2 μm y 1,0 μm .

Figura 1. El diagrama de Pourbaix para Cromo

$[Cr^{3+}]_{TOT} = 10,00 \mu M$



$t = 25^\circ C$