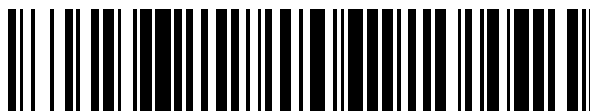


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 858**

51 Int. Cl.:

C23C 18/36 (2006.01)

C23C 18/40 (2006.01)

C23C 18/44 (2006.01)

C23C 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2015** **E 15189465 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018** **EP 3156517**

54 Título: **Uso de fosfa-adamantanos solubles en agua y estables en aire como estabilizadores en electrolitos para deposición no electrolítica de metal**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SCHÄFER, STEFAN;
SÖNTGERATH, KATRIN y
KLEINFELD, MARLIES

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 712 858 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

Uso de fosfa-adamantanos solubles en agua y estables en aire como estabilizadores en electrolitos para deposición no electrolítica de metal

La presente invención se refiere al uso de fosfa-adamantanos solubles en agua y estables en aire como estabilizadores en electrolitos para la deposición no electrolítica de metal, un electrolito, además de un procedimiento de deposición no electrolítica de metal, particularmente capas de níquel, cobre, cobalto, boro, plata, paladio u oro, así como capas de aleaciones que comprenden al menos uno de los metales mencionados anteriormente como metal de aleación.

La presente invención se refiere además a un estabilizador orgánico para procesos de chapado no electrolítico, y un electrolito para la deposición no electrolítica de una capa metálica sobre un sustrato, que comprende una fuente de iones metálicos para el metal que se va a depositar, un agente reductor, un agente complejante, un estabilizador y preferentemente un acelerador, así como un procedimiento de deposición no electrolítica de una capa de metal sobre una superficie a partir de un electrolito de acuerdo con la invención.

Entre los procedimientos electrolíticos para el chapado de sustratos con capas metálicas, los procedimientos de galvanización no electrolítica se conocen desde hace mucho tiempo en el estado de la técnica. Por chapado no electrolítico, también conocido como chapado químico, es posible el chapado de casi todos los metales y un gran número de superficies de sustrato no conductor. Las capas metálicas depositadas no electrolíticas difieren de las capas metálicas depositadas galvánicamente, es decir, aquellas capas depositadas por el uso de una corriente externa, tanto en aspectos físicos como mecánicos. A menudo, las capas de aleaciones metálicas con elementos no metálicos, como por ejemplo las capas de cobalto/fósforo, níquel/fósforo, níquel/boro o carburo de boro se depositan por medio de procedimientos de deposición no electrolítica. A este respecto, las capas depositadas no electrolíticas difieren también en muchos casos en su naturaleza química de las capas depositadas galvánicamente.

Una de las principales ventajas de la capa de metal depositada no electrolítica es la precisión del contorno del espesor de la capa de la capa depositada independiente de la geometría del sustrato.

Muchas veces, los procedimientos no electrolíticos también se utilizan para el revestimiento de otros sustratos no conductores, como por ejemplo sustratos de plástico, para hacer que la superficie de dichos sustratos sea conductora y/o para cambiar la apariencia del sustrato en el aspecto estético. Es más, por las capas depositadas, las propiedades del material del sustrato chapado se pueden mejorar o modificar. Especialmente, se puede mejorar la resistencia a la corrosión o la dureza de la superficie y/o la resistencia al desgaste del sustrato, p. ej., para aplicaciones en la industria del gas y/o petróleo.

Los procedimientos de chapado se basan en un proceso autocatalítico, en cuyo proceso los iones metálicos comprendidos en los electrolitos se reducen al metal elemental mediante un agente reductor que se oxida durante esta reacción redox.

Un agente reductor comúnmente utilizado en el campo de la deposición no electrolítica de metal en las superficies de los sustratos es el hipofosfito de sodio. Sin embargo, también se utilizan otros agentes reductores en dependencia de los metales que se depositarán.

En baños de galvanoplastia conocidos, es necesario utilizar un estabilizador para evitar la sedimentación descontrolada (deposición salvaje) del electrolito, lo que significa la deposición salvaje no regulada de metal sobre la superficie del sustrato y las paredes del tanque. Hasta ahora, en el estado de la técnica, los metales pesados como el plomo, el bismuto, el zinc o el estaño se utilizan como estabilizadores. De acuerdo con las regulaciones ambientales comunes [ROHS (Restricción del uso de ciertas sustancias peligrosas), WEEE (Residuos de equipos eléctricos y electrónicos), ELV (Fin de vida útil de los vehículos)] antes de la eliminación de los electrolitos agotados y la deposición conjunta de materiales pesados, tales como los metales pesados, deben retirarse de la solución acuosa utilizada como electrolito en una etapa de tratamiento adecuada. Asimismo, cuando los metales pesados están comprendidos en el electrolito solo en pequeñas cantidades, dicho tratamiento ocasiona gastos adicionales para la eliminación. Por lo tanto, debe evitarse el uso de metales pesados en electrolitos para la deposición de capas metálicas. En algunos otros tipos de electrolitos, como por ejemplo los electrolitos para la deposición no electrolítica de cobre, los cianuros se utilizan como estabilizadores. Al igual que los iones de metales pesados, estos cianuros están sujetos a regulaciones ambientales. Lo mismo es aplicable a los compuestos de selenio que también se utilizan comúnmente como estabilizadores. Además, algunos estabilizadores de metales pesados son difíciles de analizar. Dado que el análisis de la concentración de dichos estabilizadores de metales pesados es obligatorio pero difícil, el control del baño también puede resultar difícil.

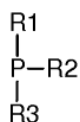
La patente de Estados Unidos n.º 6.146.702 desvela una composición de níquel-cobalto-fósforo no electrolítica y un proceso de chapado. El proceso se proporciona para mejorar la resistencia al desgaste del aluminio y otros materiales al depositar sobre el sustrato un revestimiento de aleación de níquel, cobalto y fósforo utilizando un baño de chapado no electrolítico para proporcionar una aleación chapada que tiene un contenido de cobalto de al menos

aproximadamente un 20 % en peso y una relación de % de Co /% de P en peso de al menos aproximadamente 5.

La solicitud de patente europea EP 1 413 646 A2 desvela, por ejemplo, un electrolito para la deposición no electrolítica de capas de níquel con una tensión de compresión interna. El electrolito desvelado en esta solicitud comprende una sal metálica del metal que se va a depositar, un agente reductor, un agente complejante, un acelerador y un estabilizador. En este caso, el acelerador se utiliza para aumentar la velocidad de deposición del metal en la superficie del sustrato.

El documento JP 2009-149965A desvela un procedimiento de plateado, que no necesita formar una capa innecesaria de una capa de níquel entre un sustrato que es difícil de chapar y una película bañada en plata, y puede formar la película bañada en plata que tiene una adherencia suficiente directamente sobre el sustrato que es difícil de chapar con el uso de un baño de chapado sin haluros en un entorno de trabajo satisfactorio. El procedimiento de chapado desvelado se utiliza para formar la película bañada en plata sobre el sustrato sobre el que se forma con facilidad una película de óxido y la película de óxido dificulta la adherencia de una película revestida, y comprende al menos las etapas que consisten en: (A) desengrasar el sustrato (B) eliminar la película de óxido con una solución fuertemente ácida; y posteriormente a la etapa (B), (C) chapar el sustrato con plata utilizando un baño de plateado ácido que contiene fosfina que esencialmente no contiene un ion haluro y un ion cianuro mientras se salta una etapa de chapado de baño de níquel o chapado de baño de aleación de níquel.

El documento JP 2005-290415A desvela un agente estabilizante para electrolitos de chapado de cobre no electrolítico, que imparte una estabilidad adecuada a una solución de chapado de cobre no electrolítico sin reducir las características de una película chapada de cobre no electrolítica, y está fabricada de un material altamente seguro. La solución de chapado de cobre no electrolítico incluye un compuesto de fosfina expresado por la siguiente fórmula general, como agente estabilizante:



en la que R1, R2 y R3, son cada uno igual o diferente, representan un grupo hidrocarbonado alifático monovalente que puede tener un grupo sustituyente, un grupo arilo que puede tener un grupo sustituyente, o un grupo heterocíclico que puede tener un grupo sustituyente.

El documento CN 101348927A desvela una solución de cobre revestida previamente sin cianógeno. La solución adopta un compuesto de fosfina orgánica no tóxica para reemplazar el cianuro como un agente complejante para el cobre revestido previamente, y es particularmente adecuado para el cobre revestido previamente que se utiliza para electrodepositar acero, aluminio, magnesio, zinc, titanio y aleación de titanio. La solución de cobre revestido previamente sin cianógenos tiene la siguiente característica técnica principal, cuya solución consiste en (a) un tipo de sulfato de cobre, carbonato cúprico básico o nitrato de cobre con una concentración de volumen de entre 30 y 60 g/l; (b) un tipo o dos tipos de compuestos seleccionados entre ácido metilendifosfónico, ácido 1-hidroxietiliden-1.1-difosfónico y ácido 1-hidroxibutileniden-1.1-difosfónico con la concentración volumétrica de entre 120 y 160 g/l; (c) un tipo o dos tipos de compuestos seleccionados entre ácido metilamino dimetilendifosfónico, hexametildiamina tetrametilendifosfónico y ácido etilendiamina tetrametilendifosfónico con una concentración volumétrica de entre 2 y 5 g/l; (d) un tipo de sal de citrato de potasio, citrato de amina o seignette con la concentración volumétrica de entre 6 y 12 g/l, y (e) un listón de alquil-poli(etil)enimina o sustancia amina etoxi sulfonada alifática (AESS) con una concentración volumétrica de entre 0,02 y 0,05 g/l. La solución de cobre revestida previamente sin cianógenos tiene las características de funcionamiento de servicio estable, composiciones de solución simple, mantenimiento conveniente, alta seguridad, protección ambiental, unión confiable de la capa de chapado y similares.

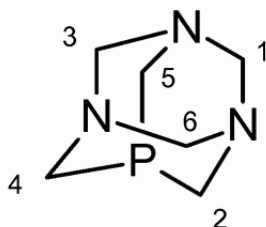
Otra forma de lograr el chapado en plásticos se desvela por ejemplo en el documento EP1138803A2. Este documento desvela un procedimiento de metalización de al menos una capa aislante de un elemento electrónico o micromecánico que comprende aplicar al menos una de las capas aislantes al sustrato y activar por medio de un tratamiento con un activador; aplicar la capa aislante adicional y estructurar; y metalizar la primera capa aislante.

Además, existe un interés en la técnica del revestimiento metálico para evitar los compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5, ya que estos compuestos también están sujetos a regulaciones ambientales. Sin embargo, a estas alturas, se necesitan a menudo tales compuestos en los electrolitos para obtener buenos resultados de chapado. Especialmente para los denominados electrolitos de níquel no electrolíticos de "con alto contenido de fósforo", el uso de compuestos de azufre es crítico, ya que dichos compuestos pueden afectar negativamente la resistencia a la corrosión de la capa de níquel revestida.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una formulación mejorada para el chapado no electrolítico que se estabiliza frente a la sedimentación no controlada del metal que se va a depositar.

Un objetivo más particular de varias realizaciones preferidas de la solicitud pendiente de aprobación es proporcionar un electrolito para la deposición no electrolítica que esté libre de estabilizadores de metales pesados, cianuros, compuestos de selenio y/o compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5.

- 5 Este objetivo se consigue con un electrolito acuoso para la deposición no electrolítica de una capa metálica sobre un sustrato, que comprende una fuente de iones metálicos para el metal que se va a depositar, un agente reductor, un agente complejante, un acelerador y un estabilizador, caracterizado por que el electrolito comprende como estabilizador un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I



(Fórmula I)

10 en la que los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono 1 a 6 pueden estar independientemente sustituidos entre sí con un resto del grupo que consiste en F, Cl, Br, un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono, y un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

15 Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un estabilizador mejorado para procedimientos de chapado no electrolítico, y un nuevo electrolito, así como un procedimiento de deposición no electrolítica de una capa metálica que tiene propiedades mejoradas.

20 Sorprendentemente, se descubrió que los fosfa-adamantanos de acuerdo con la fórmula general I son capaces de reemplazar los estabilizadores de metales pesados, cianuros, compuestos de selenio además de compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5 en electrolitos para la completa deposición no electrolítica de capas metálicas.

25 Si bien no queda ligado a esta teoría, el solicitante cree que los fosfa-adamantanos de acuerdo con la fórmula general I, debido a sus grupos amino indirectamente terciarios, así como a su grupo de fósforo terciario, son capaces de saturar al menos temporalmente los centros activos en la superficie del sustrato que son responsables de la deposición incontrolada. Así se puede evitar la deposición salvaje de los metales. Adicionalmente, también los iones extraños comprendidos en el electrolito que son responsables de la deposición salvaje, también, son 30 inactivados por el uso de tales fosfa-adamantanos.

Un beneficio adicional del electrolito de la invención es que se puede evitar un efecto conocido como debilitamiento del borde. Cuando se utilizan electrolitos para la deposición no electrolítica de capas metálicas que comprenden iones de metales pesados como estabilizadores a alta convección del electrolito, se produce una deposición 35 reducida de metal en los bordes del sustrato. Se considera que esto está relacionado con un aumento del ensamblaje de los iones de metales pesados utilizados como estabilizadores en estas áreas. Este efecto deteriora la precisión del contorno del chapado. De manera sorprendente, mediante el uso de fosfa-adamantanos de acuerdo con la fórmula general I como estabilizadores en los procedimientos de chapado no electrolítico, se puede evitar este efecto de debilitamiento de los bordes, lo que aumenta significativamente la precisión del contorno general del chapado, especialmente cuando se chapan grandes sustratos. 40

Además, el uso de un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I como estabilizador da como resultado una deposición más uniforme con menos nódulos.

45 Especialmente en sustratos de alúmina o zincato, el uso de fosfa-adamantanos de acuerdo con la fórmula general I como estabilizadores da como resultado una deposición mejorada y una reducción significativa del desecho.

Un beneficio adicional del electrolito de la invención es que se produce una reducción significativa de la deposición en los componentes del equipo de chapado, especialmente en los sistemas de calentamiento utilizados en el equipo de chapado. Por esto, la necesidad de mantenimiento se reduce significativamente, lo que a su vez se traduce en un 50 beneficio económico notable para los talleres de chapado debido a un menor tiempo de inactividad.

Un baño electrolítico, con una clase de metal única, que contiene el estabilizador de la presente invención conduce a 55 capas metálicas depositadas, que tienen propiedades como un metal amorfo. Estas propiedades son, por ejemplo, que estas capas no tienen efecto de debilitamiento del borde; son muy pasivas; tienen una buena resistencia contra la corrosión; resistencia al desgaste; y buenas propiedades de tensión compresiva.

Otros beneficios del estabilizador de acuerdo con la presente invención son que está libre de metales; proporciona un depósito con una resistencia a la corrosión significativamente mejor que incluye una excelente resistencia frente al ácido nítrico; es respetuoso con el medio ambiente (aditivo no tóxico); tiene una mayor concentración de fósforo a un nivel de pH dado; y se pueden utilizar temperaturas de chapado más bajas para lograr la misma velocidad de chapado y contenido de fósforo.

Sorprendentemente, se descubrió que mediante el uso de fosfa-adamantanos de acuerdo con la fórmula general I, los electrolitos de chapado para la deposición no electrolítica se vuelven menos sensibles a la transferencia de metales extraños, como p. ej., iones de paladio resultantes del pre-tratamiento de activación del sustrato que se va a chapar. Esto resulta especialmente relevante cuando los sustratos no conductores, como p. ej., los plásticos tienen por objeto ser chapados mediante procesos de chapado directo utilizando coloides de metales nobles para sembrar las superficies. Si bien los electrolitos de chapado conocidos resultaron ser bastante sensibles a metales extraños y, por lo tanto, requirieron intensas etapas de enjuague después de la activación, los electrolitos de chapado de la invención no muestran ningún deterioro significativo incluso a concentraciones de Pd >> 2 mg/l.

En particular, los fosfa-adamantanos de acuerdo con la fórmula general I que no tienen hidrógeno sustituido se consideran muy efectivos como estabilizadores en electrolitos de chapado no electrolítico. Por ende, 1,3,5-triaza-7-fosfatriciclo[3.3.1.1]decano (PTA) es una realización preferida de los fosfa-adamantanos de acuerdo con la fórmula general I. De manera beneficiosa, el PTA tiene una solubilidad suficientemente alta en sistemas acuosos y tiene una alta estabilidad a la oxidación.

Los fosfa-adamantanos de acuerdo con la fórmula general I pueden estar comprendidos en el electrolito de la invención dentro de un intervalo de $\geq 0,05$ mg/l y ≤ 100 mg/l, preferentemente entre $\geq 0,1$ mg/l y ≤ 25 mg/l, lo más preferentemente entre $\geq 0,5$ mg/l y ≤ 10 mg/l.

De acuerdo con una realización de la invención como agente reductor en el electrolito de la invención, puede comprenderse al menos un agente reductor del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetilaminoborano, aminoborano u otros boranos orgánicos. El agente reductor puede estar comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,08 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente, 0,1 mol/l y 0,3 mol/l. Preferentemente, el electrolito puede comprender p. ej., hipofosfito de sodio (monohidrato) con una concentración de 10 a 40 g/l, e incluso más preferentemente con una concentración de 12 a 30 g/l.

Como fuente de iones metálicos en el electrolito de la invención, se puede utilizar ventajosamente un compuesto metálico del grupo que consiste en cloruro de metal, sulfato de metal, acetato de metal, nitrato de metal, propionato de metal, formiato de metal, oxalato de metal, citrato de metal y ascorbinato de metal, es decir, la fuente de cationes del metal a depositar puede comprender el contraión de cualquiera de dichas sales. En este caso, especialmente, se prefieren los compuestos metálicos que tienen iones volátiles, como por ejemplo acetato de metal, nitrato de metal, propionato de metal y formiato de metal, ya que el carácter volátil del anión, en el que los aniones se filtran del electrolito en forma gaseosa, permite reducir la cantidad de aniones en el electrolito. Esto permite extender significativamente la vida útil del electrolito, que en condiciones normales solo está limitada. Por ejemplo, mediante el uso de aniones volátiles también se puede depositar una tasa de aceleración de metal de 22 capas metálicas que tienen una tensión de compresión interna. Los iones volátiles en el sentido de esta invención son iones que se forman junto con fracciones de contraión según los cuales son volátiles a la temperatura en la que se utiliza comúnmente el electrolito. Un ejemplo de tales iones volátiles es el acetato que se forma bajo las condiciones de chapado del ácido acético. Dado que el ácido acético tiene una presión de vapor de 16 hPa a 20 °C, se evaporará del electrolito en las condiciones de chapado y se puede recuperar del sistema de aire de salida.

De acuerdo con una realización de la invención como agente complejante, el electrolito de la invención comprende un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxipropiónico, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético. El agente complejante puede estar comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente 0,2 mol/l y 0,4 mol/l.

El electrolito de la invención comprende un acelerador, que puede comprender preferentemente un compuesto del grupo que consiste en sacarina, hidantoína, rodanina o carbamida y sus derivados. El acelerador puede estar comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mmol/l y 0,1 mol/l, preferentemente 0,005 mol/l y 0,025 mol/l.

Como metal que se va a depositar, el electrolito de la invención puede comprender un metal del grupo que consiste en níquel, cobre, cobalto, boro, plata, paladio y oro. Mediante una elección apropiada del metal a depositar también se pueden depositar aleaciones como, por ejemplo, aleaciones de níquel/cobalto, aleaciones de níquel/fósforo, aleaciones de cobalto/fósforo, níquel/boro o similares. Además, la deposición de capas de níquel/PTFE o de capas de níquel/carburo de boro/grafito a partir de baños de dispersión es posible mediante el electrolito de la invención.

El electrolito de la invención puede tener un valor de pH dentro de un intervalo de entre pH 4 y pH 7, preferentemente dentro de pH 4 y pH 6. Por ende, se prefiere que el electrolito de la invención sea ligeramente ácido. Para controlar el valor de pH del electrolito, puede comprender compuestos de ajuste de pH, como p. ej.,

ácidos, bases y/o tampones.

Con respecto a los ácidos, los ácidos orgánicos e inorgánicos pueden estar comprendidos en el electrolito, p. ej., ácido sulfúrico, ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido hipofosforado, ácidos sulfónicos o combinaciones de estos.

Con respecto a las bases, p. ej., carbonato de sodio, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio o una combinación de estos pueden estar comprendidos en el electrolito.

Con respecto al tampón, el electrolito puede comprender, p. ej., un tampón de ácido acético/acetato, o un tampón de ácido cítrico/citrato.

De acuerdo con otra realización de la invención, el electrolito puede comprender como estabilizante adicional un β -aminoácido.

Preferentemente, los β -aminoácidos que tienen un valor pK_a dentro de un intervalo de 4 a 8, preferentemente dentro de un intervalo de 5 a 7 parecen ser adecuados a este respecto. En particular, el ácido 3-amino propiónico (β -alanina), el ácido 3-aminobutírico, el ácido 3-amino-4-metil valérico y el ácido 2-aminoetano-sulfónico (taurina) se pueden utilizar como estabilizadores adicionales.

El β -aminoácido puede estar comprendido en el electrolito de la invención dentro de un intervalo de 1 mg/l a 5 g/l, preferentemente de 100 mg/l a 2 g/l, e incluso más preferido de 200 mg/l a 1,5 g/l.

La formulación de la invención puede comprender un estabilizador orgánico para procedimientos de chapado no electrolítico que comprende una molécula orgánica que es el producto de condensación (aducto) de al menos un β -aminoácido y al menos un componente carboxilo que puede introducirse en el medio acuoso como, p. ej., el ácido carboxílico libre o una sal del mismo.

El producto de condensación del β -aminoácido (p. ej., β -alanina) y un grupo funcional carboxílico derivado del ácido carboxílico o su sal, es una β -amida. El producto de condensación está presente en forma monomérica, oligomérica y/o polimérica, es decir, como la amida N-terminal de un monómero, dímero, trímero, oligopéptido y polipéptido del β -aminoácido.

El producto de condensación del β -aminoácido puede estar comprendido en el electrolito de la invención dentro de un intervalo de 1 mg/l a 5 g/l, preferentemente de 100 mg/l a 2 g/l, e incluso más preferido de 200 mg/l a 1,5 g/l.

La adición de una mezcla previa de un β -aminoácido, como p. ej., β -alanina, con un ácido carboxílico, como p. ej., ácido láctico, glicina o ácido málico aumenta el efecto estabilizador y puede utilizarse de manera beneficiosa como un segundo estabilizante en el sentido de la invención. Se ha descubierto que el ácido carboxílico reacciona con los β -aminoácidos para formar estructuras de amida, lo que se considera la razón del aumento del efecto estabilizador.

En consideración a esta preocupación, en realizaciones preferidas de la invención, el ácido carboxílico puede ser un compuesto del grupo que consiste en ácidos acrílicos, ácidos carboxílicos aromáticos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos alifáticos, cetoácidos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos carboxílicos de cadena lineal, Ácidos carboxílicos heterocíclicos, ácidos carboxílicos saturados, ácidos carboxílicos insaturados y ácidos alfa-hidroxi. También es posible utilizar otros compuestos orgánicos que tienen un grupo funcional carboxílico. En particular, se pueden utilizar las sales de ácidos carboxílicos (anión carboxilato $-RCO_2^-$).

El electrolito de acuerdo con esta invención puede comprender adicionalmente un estabilizador inorgánico, preferentemente antimonio. Dicho estabilizador inorgánico puede estar comprendido en una concentración de entre 0,05 mg/l y 0,5 g/l, preferentemente 0,5 mg/l y 0,1 g/l.

Aún en otra realización de la invención, el electrolito puede comprender tres estabilizadores diferentes, uno de los cuales es una fosfina de acuerdo con la fórmula general I, como p. ej., PTA, un segundo que es un β -aminoácido, y un tercero que es un estabilizador inorgánico, como p. ej., antimonio.

Mediante el uso del electrolito de la invención, se deposita una capa metálica sobre una superficie de un sustrato, en la que el contenido de fósforo de la capa metálica es 2-6 %, 6-10 % o $> 10,5$ %. La cantidad de fósforo tiene un efecto considerable sobre las propiedades de la capa de metal. Un alto contenido de fósforo de la capa metálica conduce a propiedades mejoradas, por ejemplo, una mejor resistencia a la corrosión y un menor contenido de fósforo, por ejemplo, una mayor dureza de la capa de metal.

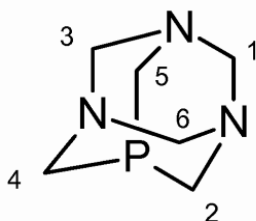
Una propiedad adicional de una capa metálica de acuerdo con la presente invención es que es muy pasiva.

Una ventaja adicional de las capas metálicas de acuerdo con la presente invención es la buena tensión de compresión residual.

Al utilizar un estabilizador de acuerdo con la presente invención, es posible producir capas metálicas que tienen diversos contenidos de fósforo: bajo contenido de fósforo, 3-5 % (cristalino); contenido medio de fósforo, 5-7 % (9) (parcialmente cristalino); alto contenido de fósforo, > 10 % (amorfo).

De acuerdo con otra realización de la invención, el electrolito puede comprender un halogenuro de metal alcalino y/o un halogenado de metal alcalino, es decir, una sal de un metal alcalino con un halógeno o una base conjugada de un ácido halógeno en el que el halógeno tiene un estado de oxidación de + 5. Dichos compuestos halogenados y/o halogenados de oxígeno pueden estar comprendidos en el electrolito de la invención en una concentración de entre $\geq 0,05$ g/l y ≤ 5 g/l, preferentemente entre $\geq 0,1$ g/l y ≤ 2 g/l. Si bien no queda ligado a esta teoría, se supone que estos compuestos actúan como estabilizadores térmicos, por lo que se evita la deposición por adición de níquel en los elementos calefactores o áreas de sobrecalentamiento local. Los ejemplos para halogenuros de metales alcalinos y/o halogenados de metales alcalinos son, p. ej., yoduro de potasio, yoduro de potasio, yoduro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de potasio, clorato de potasio, bromuro de sodio, cloruro de litio, yoduro de litio o clorato de litio.

Con respecto al procedimiento, el objetivo de la invención se consigue mediante un procedimiento de deposición no electrolítica de una capa metálica sobre un sustrato que comprende las etapas que consisten en poner en contacto el sustrato que se va a chapar con un electrolito que comprende una fuente de iones metálicos para el metal a depositar, un agente reductor, un agente complejante, un acelerador y un estabilizador, caracterizado por que el electrolito comprende como estabilizador un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I



(Fórmula I)

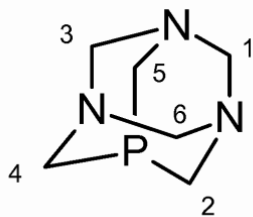
en la que los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono 1 a 6 pueden estar independientemente sustituidos entre sí con un resto del grupo que consiste en F, Cl, Br, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

De acuerdo con una realización del procedimiento de la invención, el sustrato se pone en contacto con el electrolito a una temperatura dentro del intervalo de entre ≥ 20 °C y ≤ 100 °C, preferentemente entre ≥ 25 °C y ≤ 95 °C, p. ej., entre ≥ 70 °C y ≤ 91 °C.

De acuerdo con otra realización del procedimiento de la invención, el sustrato se pone en contacto con el electrolito durante un tiempo entre ≥ 1 s y ≤ 480 min, preferentemente entre ≥ 10 s y ≤ 240 min.

El electrolito de la invención, así como el procedimiento de la invención de deposición no electrolítica de capas metálicas sobre sustratos, se explican en término de los siguientes ejemplos, mientras que el electrolito, así como el procedimiento, no pueden restringirse a estas realizaciones solamente.

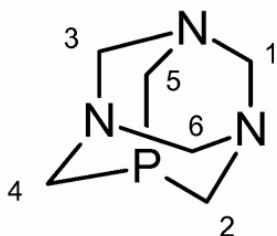
En realizaciones preferidas, la formulación de la invención contiene iones de al menos un metal del grupo que consiste en níquel, cobre, cobalto, boro, plata, paladio y oro. Como fuente de estos iones metálicos, las sales de los metales están comprendidas en el electrolito, p. ej., cloruro de metal, sulfato de metal, acetato de metal, nitrato de metal, propionato de metal, formiato de metal, oxalato de metal, citrato de metal y ascorbinato de metal de los respectivos metales. Los iones metálicos están comprendidos en el electrolito en una concentración entre 0,01 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente entre 0,02 mol/l y 0,2 mol/l. Como agente reductor, el electrolito comprende al menos un agente reductor del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetilaminoborano, aminoborano u otros boranos orgánicos. El agente reductor puede estar comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,08 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente, 0,1 mol/l y 0,3 mol/l. Como agente complejante, el electrolito comprende un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxiopropiónico, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético. El agente complejante está comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente 0,2 mol/l y 0,4 mol/l. Como acelerador, el electrolito comprende un compuesto del grupo que consiste en sacarina, hidantoína, rodanina o carbamida y sus derivados. El acelerador está comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mmol/l y 0,1 mol/l, preferentemente, 5 mmol/l y 0,25 mol/l. Como estabilizador, el electrolito comprende al menos un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I



(Fórmula I)

en la que los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono 1 a 6 pueden estar independientemente sustituidos entre sí con un resto del grupo que consiste en F, Cl, Br, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Dicho fosfa-adamantano está comprendido dentro de un intervalo de $\geq 0,05$ mg/l y ≤ 100 mg/l, preferentemente entre $\geq 0,1$ mg/l y ≤ 25 mg/l, lo más preferentemente entre $\geq 0,5$ mg/l y ≤ 10 mg/l. El uso de un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I como estabilizador da como resultado una deposición más uniforme con menos nódulos.

De acuerdo con otra realización de la invención, la formulación de la invención contiene iones de al menos un metal del grupo que consiste en níquel, cobre, cobalto, boro, plata, paladio y oro. Como fuente de estos iones metálicos, las sales de los metales están comprendidas en el electrolito, p. ej., Cloruro de metal, sulfato de metal, acetato de metal, nitrato de metal, propionato de metal, formiato de metal, oxalato de metal, citrato de metal y ascorbinato de metal de los respectivos metales. Los iones metálicos están comprendidos en el electrolito en una concentración entre 0,01 mol/l y 2 mol/l, preferentemente entre 0,02 mol/l y 0,5 mol/l. Como agente reductor, el electrolito comprende al menos un agente reductor del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetilaminoborano, aminoborano u otros boranos orgánicos. El agente reductor puede estar comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,08 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente 0,1 mol/l y 0,3 mol/l. Como agente complejante, el electrolito comprende un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxipropiónico, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético. El agente complejante está comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente 0,2 mol/l y 0,4 mol/l. Como acelerador, el electrolito comprende un compuesto del grupo que consiste en sacarina, hidantoína, rodanina o carbamida y sus derivados. El acelerador está comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mmol/l y 0,1 mol/l, preferentemente 5 mmol/l y 0,25 mol/l. Como estabilizador, el electrolito comprende al menos un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I

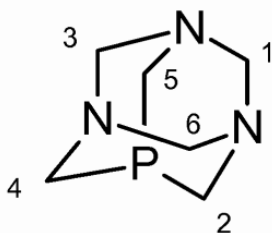


(Fórmula I)

en la que los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono 1 a 6 pueden estar independientemente sustituidos entre sí con un resto del grupo que consiste en F, Cl, Br, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Dicho fosfa-adamantano está comprendido dentro de un intervalo de $\geq 0,05$ mg/l y ≤ 100 mg/l, preferentemente entre $\geq 0,1$ mg/l y ≤ 25 mg/l, lo más preferentemente entre $\geq 0,5$ mg/l y ≤ 10 mg/l. Como estabilizador adicional, el electrolito comprende al menos un β -aminoácido que tiene un valor pK_a dentro de un intervalo de 4 a 8, preferentemente dentro de un intervalo de 5 a 7. En particular, el electrolito comprende al menos un β -aminoácido del grupo que consiste en ácido 3-amino propiónico (β -alanina), ácido 3-aminobutírico, ácido 3-amino-4-metil valérico y ácido 2-aminoetano-sulfónico (taurina). El β -aminoácido está comprendido en esta realización del electrolito de la invención dentro de un intervalo de 1 mg/l a 2 g/l, preferentemente 100 mg/l a 1 g/l, e incluso más preferido 200 mg/l a 400 mg/l. El uso de una combinación de dos estabilizadores origina beneficiosamente una mejora adicional de la deposición por reducción de nódulos.

En otra realización preferida de la invención, la formulación de la invención contiene iones de al menos un metal del grupo que consiste en níquel, cobre, cobalto, boro, plata, paladio y oro. Como fuente de estos iones metálicos, las sales de los metales están comprendidas en el electrolito, p. ej., cloruro de metal, sulfato de metal, acetato de metal, nitrato de metal, propionato de metal, formiato de metal, oxalato de metal, citrato de metal y ascorbinato de metal de los respectivos metales. Los iones metálicos están comprendidos en el electrolito en una concentración entre 0,01 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente entre 0,02 mol/l y 0,2 mol/l. Como agente reductor, el electrolito comprende al menos un agente reductor del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetilaminoborano, aminoborano u otros boranos orgánicos. El agente reductor puede estar comprendido en el electrolito en una

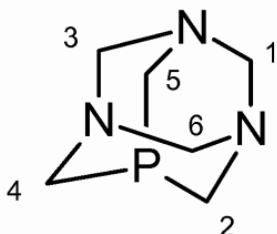
concentración de entre 0,08 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente 0,1 mol/l y 0,3 mol/l. Como agente complejante, el electrolito comprende un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxipropiónico, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético. El agente complejante está comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente 0,2 mol/l y 0,4 mol/l. Como acelerador, el electrolito comprende un compuesto del grupo que consiste en sacarina, hidantoína, rodanina o carbamida y sus derivados. El acelerador está comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mmol/l y 0,1 mol/l, preferentemente 5 mmol/l y 0,25 mol/l. Como estabilizador, el electrolito comprende al menos un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I



(Fórmula I)

en la que los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono 1 a 6 pueden estar independientemente sustituidos entre sí con un resto del grupo que consiste en F, Cl, Br, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Dicho fosfa-adamantano está comprendido dentro de un intervalo de $\geq 0,05$ mg/l y ≤ 100 mg/l, preferentemente entre $\geq 0,1$ mg/l y ≤ 25 mg/l, lo más preferentemente entre $\geq 0,5$ mg/l y ≤ 10 mg/l. Como estabilizador adicional, el electrolito comprende antimonio como estabilizador inorgánico. El antimonio está comprendido en una concentración de entre 0,05 mg/l y 0,5 g/l, preferentemente 0,5 mg/l y 0,1 g/l. El antimonio se agrega como sal soluble en agua, preferentemente como cloruro, sulfato, nitrato, propionato, formiato, oxalato, citrato, ascorbinato o una mezcla de estos.

En una realización preferida de la invención, la formulación de la invención contiene iones de al menos un metal del grupo que consiste en níquel, cobre, cobalto, boro, plata y oro. Como fuente de estos iones metálicos, las sales de los metales están comprendidas en el electrolito, p. ej., cloruro de metal, sulfato de metal, acetato de metal, nitrato de metal, propionato de metal, formiato de metal, oxalato de metal, citrato de metal y ascorbinato de metal de los respectivos metales. Los iones metálicos están comprendidos en el electrolito en una concentración entre 0,01 mol/l y 2 mol/l, preferentemente entre 0,02 mol/l y 0,5 mol/l. Como agente reductor, el electrolito comprende al menos un agente reductor del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetilaminoborano, aminoborano u otros boranos orgánicos. El agente reductor puede estar comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,08 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente 0,1 mol/l y 0,3 mol/l. Como agente complejante, el electrolito comprende un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxipropiónico, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético. El agente complejante está comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mol/l y 0,5 mol/l, preferentemente 0,2 mol/l y 0,4 mol/l. Como acelerador, el electrolito comprende un compuesto del grupo que consiste en sacarina, hidantoína, rodanina o carbamida y sus derivados. El acelerador está comprendido en el electrolito en una concentración de entre 0,05 mmol/l y 0,1 mol/l, preferentemente 5 mmol/l y 0,25 mol/l. Como estabilizador, el electrolito comprende al menos un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I



(Fórmula I)

en la que los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono 1 a 6 pueden estar independientemente sustituidos entre sí con un resto del grupo que consiste en F, Cl, Br, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Dicho fosfa-adamantano está comprendido dentro de un intervalo de $\geq 0,05$ mg/l y ≤ 100 mg/l, preferentemente entre $\geq 0,1$ mg/l y ≤ 25 mg/l, lo más preferentemente entre $\geq 0,5$ mg/l y ≤ 10 mg/l. Como estabilizador adicional, el electrolito comprende al menos un β -aminoácido que tiene un valor pK_a dentro de un intervalo de 4 a 8, preferentemente dentro de un intervalo de 5 a 7. En particular, el electrolito comprende al menos un β -aminoácido del grupo que consiste en ácido 3-amino propiónico (β -alanina), ácido 3-aminobutírico, ácido 3-amino-4-metil valérico y ácido 2-aminoetano-sulfónico (taurina). El β -aminoácido está comprendido en esta realización del electrolito de la invención

dentro de un intervalo de 1 mg/l a 2 g/l, preferentemente 100 mg/l a 1 g/l, e incluso más preferido 200 mg/l a 400 mg/l. Como tercer estabilizador, el electrolito comprende antimonio como estabilizador inorgánico. El antimonio está comprendido en una concentración de entre 0,05 mg/l y 0,5 g/l, preferentemente 0,5 mg/l y 0,1 g/l. El antimonio se agrega como sal soluble en agua, preferentemente como cloruro, sulfato, acetato, nitrato, propionato, formiato, oxalato, citrato, ascorbinato o una mezcla de estos.

En realizaciones preferidas, la formulación de la invención contiene un componente carboxilo. Por ejemplo, la formulación de electrolito puede contener un ácido orgánico monocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico. Este componente puede comprender un ácido aril carboxílico, un ácido carboxílico alifático o un ácido carboxílico heterocíclico. Entre los ácidos carboxílicos alifáticos adecuados están los ácidos grasos, ácidos α -hidroxicarboxílicos, que incluyen ácidos α -hidroxicarboxílicos, particularmente ácidos carboxílicos α - β -insaturados C₁ a C₄, particularmente C₁ a C₄ y especialmente acrílicos.

EJEMPLO 1 (ejemplo comparativo)

El electrolito comprende:

13,03 g/l de sulfato de níquel;
1,925 mg/l de yoduro de potasio
17,27 g/l de ácido láctico;
5,94 g/l de ácido málico;
40,2 g/l de hipofosfito de sodio;
9,81 g/l de hidróxido de sodio; y
1,00 mg/l de PTA

en el que el pH está en un intervalo de pH 4 a pH 7.

Ejemplo 2:

A una temperatura entre 80 °C y 94 °C, un sustrato (fleje) se puso en contacto con un electrolito que comprende:

8,8 g/l de acetato de níquel tetrahidrato;
0,2 g/l de yoduro de potasio
30 g/l de ácido láctico;
2,5 g/l de sacarina, sal de sodio
16 g/l de solución de hidróxido de sodio, 33 % en peso;
30 g/l de acetato de sodio
35 g/l de hipofosfito de sodio dihidrato
2,0 mg/l de PTA

en el que el pH está en un intervalo de pH 4 a pH 5 a una temperatura entre 80 y 94 °C, se chapó un panel de aluminio en un electrólito con la composición mencionada anteriormente. El aluminio se trató de acuerdo con el ciclo de tratamiento previo estándar antes del chapado en el baño de níquel no electrolítico. Un depósito de níquel brillante sin nódulos se puede chapar a partir de este electrolito con una velocidad de chapado de 6-8 $\mu\text{m/h}$ con una composición de 88 a 89 % en peso de níquel y de 11-12 % en peso de fósforo.

Ejemplo 3:

En otra realización preferida de la invención, el electrolito de acuerdo con la presente invención comprende:

8,8 g/l acetato de níquel tetrahidrato;
0,2 g/l de yoduro de potasio;
30 g/l de ácido láctico;
2,5 g/l de sacarina, sal de sodio;
16 g/l de solución de hidróxido de sodio, 33 % en peso;
35 g/l de hipofosfito de sodio dihidrato;
0,5 mg/l de PTA;
15 mg/l de tartrato de antimonio y potasio

en el que el pH está en un intervalo de pH 4,0 a pH 5 a una temperatura entre 80 °C y 94 °C, se chapó un panel de acero en un electrolito con la composición mencionada anteriormente. Un depósito de níquel brillante se puede chapar en este electrólito con una velocidad de chapado de 8 a 10 $\mu\text{m/h}$ con una composición de 88-89 % en peso de níquel y de 10-11,5 % en peso de fósforo.

Ejemplo 4:

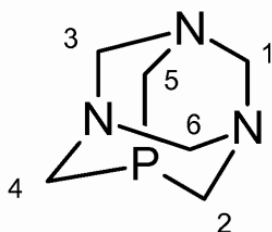
En otra realización preferida de la invención, el electrolito de acuerdo con la presente invención comprende:

- 5 8,8 g/l de sulfato de níquel;
 0,1 mg/l de yodato de potasio;
 25 g/l de ácido láctico;
 1,0 g/l de sacarina;
 2 g/l de β -alanina;
 15,5 g/l de solución de hidróxido de sodio, 33 % en peso;
 20 g/l de acetato de sodio;
10 35 g/l de hipofosfito de sodio dihidrato;
 0,5 mg/l de PTA;
 18 mg/l de tartrato de antimonio y potasio

- 15 en el que el pH está en un intervalo de pH 4,0 a pH 5 a una temperatura entre 80 °C y 94 °C, se chapó una placa de ABS en un electrolito con la composición mencionada anteriormente. La placa de ABS se trató previamente en un ciclo de pretratamiento POP estándar (chapado en plástico) antes del chapado. Un depósito de níquel brillante se puede chapar en este electrolito con una velocidad de chapado de 8 a 10 $\mu\text{m/h}$ con una composición de 90-91 % en peso de níquel y de 9-10 % en peso de fósforo.

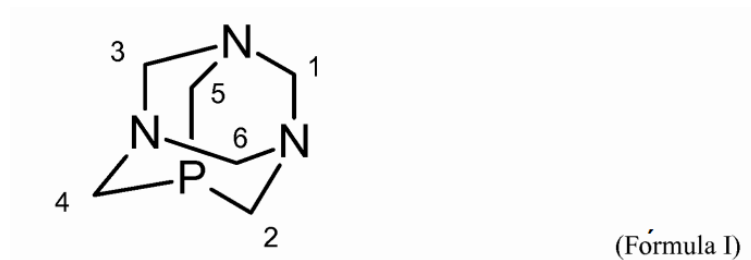
REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de electrolitos para la deposición no electrolítica de una capa de metal sobre un sustrato, que comprende una fuente de iones de metal para el metal que se va a depositar, un agente reductor para reducir los iones de metal, un agente complejante, un acelerador y un estabilizador, **caracterizada por que** el electrolito comprende como estabilizador un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I



(Fórmula I)

- 10 en la que los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono 1 a 6 pueden estar independientemente sustituidos entre sí con un resto del grupo que consiste en F, Cl, Br, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.
- 15 2. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el electrolito comprende el fosfa-adamantano a una concentración de entre $\geq 0,05$ mg/l y ≤ 100 mg/l, preferentemente entre $\geq 0,1$ mg/l y ≤ 25 mg/l, lo más preferentemente entre $\geq 0,5$ mg/l y ≤ 10 mg/l.
- 20 3. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el metal que se va a depositar es al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en níquel, cobre, cobalto, boro, plata y oro.
- 25 4. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que un acelerador es al menos un acelerador del grupo que consiste en sacarina, hidantoína, rodanina, carbamida y derivados de carbamida.
- 30 5. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el electrolito está libre de estabilizadores inorgánicos, específicamente libre de plomo, bismuto, zinc y/o estaño.
- 35 6. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición está libre de cianuros, compuestos de selenio y compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5.
- 40 7. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un ácido carboxílico adicional y/o al menos una sal de un ácido carboxílico.
- 45 8. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el ácido carboxílico es un compuesto del grupo que consiste en ácidos acrílicos, ácidos carboxílicos aromáticos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos alifáticos, cetoácidos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos carboxílicos de cadena lineal, ácidos carboxílicos heterocíclicos, ácidos carboxílicos saturados, ácidos carboxílicos insaturados y ácidos α -hidroxi.
- 50 9. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el valor de pH de la composición está en el intervalo de entre pH 4 y pH 7.
10. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente reductor es al menos un compuesto del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetil aminoborano, amino borano y otros boranos orgánicos.
11. La composición acuosa de electrolitos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente complejante es al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxipropiónico, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético.
- 55 12. Un procedimiento de deposición no electrolítica de una capa de metal sobre un sustrato, que comprende las etapas que consisten en poner en contacto el sustrato que va a ser chapado con un electrolito que comprende una fuente de iones de metal para el metal que se va a depositar, un agente reductor para reducir los iones de metal, un agente complejante, un acelerador, y un estabilizador, **caracterizado por que** el electrolito comprende como estabilizador un fosfa-adamantano de acuerdo con la fórmula general I



5 en la que los átomos de hidrógeno en los átomos de carbono 1 a 6 pueden estar independientemente sustituidos entre sí con un resto del grupo que consiste en F, Cl, Br, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y un grupo alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

- 10 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el sustrato se pone en contacto con el electrolito a una temperatura en el intervalo de entre $\geq 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\leq 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre $\geq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.
14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, en el que el sustrato se pone en contacto con el electrolito durante un tiempo entre $\geq 1\text{ s}$ y $\leq 180\text{ min}$, preferentemente entre $\geq 10\text{ s}$ y $\leq 60\text{ min}$.