

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 824**

51 Int. Cl.:

C23C 18/31 (2006.01)

C23C 18/36 (2006.01)

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 235/12 (2006.01)

C23C 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2010 PCT/US2010/041077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11003116**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2010 E 10730685 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2449148**

54 Título: **Electrolito que comprende beta-aminoácidos y método para la deposición de una capa de metal**

30 Prioridad:

03.07.2009 EP 09008744

22.04.2010 EP 10004296

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

30.05.2019

73 Titular/es:

MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)

**245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**STARK, FRANZ-JOSEF y
WERNER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 714 824 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

Electrolito que comprende beta-aminoácidos y método para la deposición de una capa de metal

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a un electrolito, así como a un método para la deposición no galvánica de metales, especialmente capas de níquel, cobre, cobalto, boro u oro, así como capas de aleaciones que comprende al menos uno de los metales anteriormente mencionados como metal aleante. Además, la presente invención se refiere al uso de β -aminoácidos como estabilizantes en electrolitos para la deposición no galvánica.

La presente invención se refiere además a un estabilizador orgánico para procesos de revestimiento no galvánico de metales, y el electrolito para la deposición no galvánica de una capa de metal sobre un sustrato, comprendiendo una fuente de iones metálicos del metal a depositar, un agente reductor, un agente formador de complejos, un estabilizador y, preferentemente, un acelerador, así como un método para la deposición no galvánica de una capa de metal sobre una superficie desde un electrolito de acuerdo con la invención. Además, la invención se refiere a un uso de al menos un ácido carboxílico y/o al menos una sal de un ácido carboxílico.

Entre los métodos electrolíticos para la deposición de una capa de metal sobre sustratos, Los métodos de revestimiento no galvánico de metales se conocen desde hace mucho tiempo en el estado de la técnica. Por revestimiento no galvánico de metales, también conocido como deposición química de metales, es posible el recubrimiento de prácticamente cualquier metal y de una gran cantidad de sustratos con superficies no conductoras. Las capas de metal depositadas de forma no galvánica difieren de las capas de metal depositadas de forma galvánica, es decir, aquellas capas depositadas mediante el uso de una corriente externa, en aspectos tanto físicos como mecánicos. A menudo, las capas de aleaciones metálicas con elementos no metálicos, como por ejemplo, cobalto/fósforo, níquel/fósforo o carburo de boro se depositan por métodos de deposición no galvánica. A este respecto, las capas depositadas de forma no galvánica difieren, en muchos casos, también en su naturaleza química de las capas depositadas de forma galvánica.

Una ventaja principal de las capas de metal depositadas de forma no galvánica es la precisión del contorno del espesor de la capa para la capa depositada, independientemente de la geometría del sustrato, rasgo que confiere a los métodos no galvanoplásticos en la primera opción en el campo de la fabricación de las placas de circuitos impresos (PCB), y aquí especialmente para la metalización de los contactos en orificio pasante, vías y zócalos.

Muchas veces, los métodos no galvánicos también se utilizan para el recubrimiento de otros sustratos no conductores, como por ejemplo, sustratos plásticos, para convertir la superficie de dichos sustratos en conductoras y/o para cambiar el aspecto del sustrato en sentido estético. Además, mediante las capas depositadas, las propiedades del material del sustrato recubierto se pueden mejorar o arreglar. Especialmente, se pueden mejorar la resistencia a la corrosión o la dureza de la superficie y/o la resistencia al desgaste, de la superficie.

Los métodos de revestimiento no galvánico de metales se basan en un proceso autocatalítico, en dicho 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 habitualmente utilizado en el campo de la deposición no galvánica de metales sobre superficies de sustrato es el hipofosfito de sodio. Sin embargo, también se utilizan otros agentes reductores que dependen de los metales a depositar.

La patente de Estados Unidos n.º 6.146.702 divulga una composición de níquel, cobalto y fósforo no galvánica y un proceso de deposición de metales. Se proporciona el proceso para mejorar la resistencia al desgaste del aluminio y otros materiales mediante el depósito sobre el sustrato de un recubrimiento de níquel, cobalto, fósforo usando un baño de revestimiento no galvánico de metales para proporcionar una aleación con depósito de metales que tiene un contenido de cobalto de al menos un 20 % en peso y una relación en peso de % Co/% P de al menos 5.

La solicitud de patente europea EP 1 413 646 A2 divulga, por ejemplo, un electrolito para la deposición no galvánica de capas de níquel que tienen esfuerzos compresivos internos. El electrolito divulgado en dicha solicitud comprende una sal metálica del metal a depositar, un agente reductor, un agente formador de complejos, un acelerador, y un estabilizante. Otros documentos de patente divulgan el uso de beta aminoácidos en el baño de revestimiento no galvánico de metales, por ejemplo, los documentos WO 02/36853 A, WO 91/05085 A, JP 2007 162069 A, GB 785 695 A, GB 785 696 A, US 5 258 061 A y EP 1 413 646 A.

En este caso, el acelerador se utiliza para aumentar la tasa de deposición del metal sobre la superficie del sustrato.

En los baños de electrodeposición conocidos, es necesario utilizar un estabilizador para evitar la precipitación incontrolada (deposición libre) del electrolito, lo que significa la deposición libre no regulada de metal sobre la superficie del sustrato. Hasta el momento, en el estado de la técnica, los metales pesados como el plomo, bismuto,

cinc o estaño se utilizan como estabilizantes. De acuerdo con las normativas ambientales comunes [ROHS (Restricción del uso de ciertas sustancias peligrosas), WEEE (Residuos de equipos eléctricos y electrónicos), ELV (Final de la vida útil de vehículos)] antes del vertido de los electrolitos agotados y la deposición simultánea de metales pesados tales como metales pesados, dichos metales pesados deben retirarse de la solución acuosa utilizada como electrolito en una etapa de tratamiento adecuada. También, cuando los metales pesados están comprendidos en el electrolito solo en pequeñas cantidades, dicho tratamiento provoca gastos adicional para el vertido. Por lo tanto, debe evitarse el uso de metales pesados en los electrolitos para la deposición de capas metálicas. En algunos otros tipos de electrolitos, como por ejemplo, electrolitos para la deposición no galvánica del cobre, los cianuros se utilizan como estabilizantes. Análogamente a los iones metálicos pesados, dichos cianuros están sujetos a las regulaciones ambientales. Lo mismo se aplica a los compuestos de selenio, que también se utilizan habitualmente como estabilizantes.

Además, existe interés en la técnica de los revestimientos metálicos para evitar los compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5, ya que estos compuestos están también sujetos a las reglamentaciones ambientales. Sin embargo, por el momento, dichos compuestos son frecuentemente necesarios en los electrolitos para obtener buenos resultados del revestimiento metálico.

Sumario de la invención

Es por tanto un objetivo de la presente invención proporcionar una formulación para el revestimiento no galvánico de metales que esté estabilizado contra la precipitación incontrolada del metal a depositar.

Es un objetivo más particular de varias realizaciones preferidas de la solicitud pendiente proporcionar un electrolito para la deposición no galvánica que esté exento 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.

Este objetivo se consigue mediante un electrolito para la deposición no galvánica de una capa de metal sobre un sustrato, que comprende una fuente de un catión del metal a depositar, un agente reductor, en el que el agente reductor es un compuesto del grupo que consiste de hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetil aminoborano, aminoborano, y otros boranos orgánicos; un agente formador de complejos, en el que el agente complejante es un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxi propiónico, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético; y un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en β -aminoácidos, los derivados de β -aminoácido y combinaciones de los mismos, en el que la concentración equivalente total de β -aminoácido en el baño de revestimiento está en el intervalo de 0,05 a 1,2 g/l y en el que el metal es níquel, cobre, cobalto, boro, u oro, o una aleación de níquel, cobre, cobalto, boro, u oro, y en el que la proporción entre β -aminoácido equivalente total y el agente reductor no es mayor de 0,10 equivalentes/mol.

Es un **objeto** adicional de la presente invención proporcionar un estabilizador mejorado para los procesos de revestimiento no galvánico de metales, y un nuevo electrolito así como un método para la deposición no galvánica de una capa de metal que tiene propiedades mejoradas.

La invención se dirige especialmente a una formulación útil en la deposición no galvánica de una capa de metal sobre un sustrato en la que la formulación comprende una fuente de un catión del metal a depositar, un agente reductor, un agente complejante, y un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en β -aminoácidos, derivados de β -aminoácido y combinaciones de los mismos. La proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y la concentración molar de dicho agente reductor no es superior a 0,07 equivalentes/mol.

La invención se dirige además a una formulación útil en la deposición no galvánica de una capa de metal sobre un sustrato, comprendiendo dicha formulación una fuente de un catión del metal a depositar, un agente reductor, un agente complejante, y un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en β -aminoácidos, derivados de β -aminoácido y combinaciones de los mismos, y al menos un compuesto de carboxilo adicional selecciona entre el grupo que consiste de ácidos carboxílicos y sales de los mismos. La proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y la diferencia entre la concentración de carboxilo equivalente total de la formulación y la concentración de β -aminoácido equivalente total no es superior a 0,028.

En un aspecto adicional, la invención se dirige a un baño acuoso para el revestimiento no galvánico de metales que comprende entre 0,05 y 0,2 moles/litro del catión de un metal a depositarse de forma no galvánica sobre un sustrato, entre 0,05 y 1,25 moles/litro de un agente reductor, entre 0,1 y 2 moles/litro de un agente complejante, entre 0,002 y 0,25 moles/litro de un acelerador, y entre 0,0005 y 0,015 moles/litro de β -aminoácido equivalente total.

En otro aspecto adicional, la invención se dirige a un baño acuoso para el revestimiento no galvánico de metales que comprende un metal a depositarse de forma no galvánica sobre un sustrato, un agente reductor, un agente complejante, y una amida de un β -aminoácido.

También se divulga en el presente documento un proceso para la preparación de una solución para revestimiento no galvánico de metales. De acuerdo con el proceso, un β -aminoácido o un derivado de β -aminoácido se pone en

contacto con un componente de carboxilo en un medio acuoso para formar una premezcla. La premezcla se combina con una solución acuosa que comprende una fuente de un catión del metal a depositar. De acuerdo con el proceso, una primera solución que comprende un primer catión metálico se hace pasar a través de una primera capa de una membrana de diálisis que comprende una resina de intercambio catiónico. Comprendiendo el primer catión metálico un metal a depositar desde el baño para el revestimiento no galvánico de metales. Una segunda solución que comprende un β -aminoácido o un derivado de β -aminoácido y otro catión se hace pasar a través de la cara de dicha membrana de forma opuesta a la primera cara. Un primer catión metálico de la primera solución se intercambia con dicho otro catión metálico de la segunda solución, convirtiendo de esta forma dicha segunda solución en una formulación útil en el revestimiento no galvánico de metales.

La invención también se dirige a un método de acuerdo con la reivindicación para la deposición no galvánica de una capa de metal sobre un sustrato que comprende poner en contacto el sustrato a revestir con una formulación de revestimiento.

15 Descripción de la realización preferida

Sorprendentemente, se ha descubierto que los β -aminoácidos son capaces de sustituir los estabilizantes de metales pesados, cianuros, compuestos de selenio, así como compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5 en los electrolitos para la deposición no galvánica de capas de metal, totalmente.

Sin desear quedar ligado por esta teoría, el solicitante cree que los β -aminoácidos, debido a su grupo amino y a su grupo carboxilo indirectamente adyacentes son capaces de colmar al menos temporalmente los centros activos sobre la superficie del sustrato que son responsables de la deposición incontrolada. De esta forma, la deposición libre de los metales se puede evitar. Adicionalmente, también los iones extraños comprendidos en el electrolito que son responsables de la deposición libre, además, quedan inactivados mediante el β -aminoácido usado.

Un beneficio adicional del electrolito inventivo y del uso inventivo de los β -aminoácidos es que se puede evitar el efecto conocido como debilidad del borde. Cuando se utilizan electrolitos para la deposición no galvánica de capas de metal que comprenden iones de metales pesados como estabilizantes con elevada convección del electrolito, se produce una menor deposición del metal en los bordes del sustrato. Se considera que esto está relacionado con un ensamblaje creciente de los iones metálicos usados como estabilizantes en estas zonas. Este efecto deteriora la precisión del contorno del revestimiento metálico. Sorprendentemente, mediante el uso de β -aminoácidos como estabilizantes en los métodos de revestimiento no galvánico de metales, este efecto de debilitamiento del borde se puede evitar, lo que aumenta significativamente la precisión global del contorno del revestimiento, especialmente cuando se revisten sustratos grandes.

En particular, los β -aminoácidos que tienen un valor de pK_a comprendido en 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), ácido 3-aminobutírico, ácido 3-amino-4-metilvalérico y ácido 2-aminoetanosulfónico (taurina) son de utilidad.

El β -aminoácido puede estar comprendido en el electrolito de la invención en un intervalo de 1 mg/l a 2 g/l, preferentemente de 100 mg/l a 1 g/l, e incluso más preferentemente de 200 mg/l a 400 mg/l.

Como agente reductor en el electrolito inventivo, se puede incluir un agente reductor del grupo que consiste en hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetilaminoborano, aminoborano, u otros organoboranos.

Como fuente de iones metálicos del electrolito de la invención, ventajosamente, se puede usar 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 contraanión e cualquiera de dichas sales. En este caso, especialmente, los compuestos metálicos que tienen iones volátiles, como por ejemplo, acetato de metal, nitrato de metal, propionato de metal, y formiato de metal son preferidos debido al carácter volátil del anión, estos aniones salen del electrolito en forma gaseosa, lo que permite reducir la cantidad de aniones en el electrolito. Esto permite extender la duración del electrolito significativamente, que en condiciones normales es solo limitada. Por ejemplo, mediante el uso de aniones volátiles, también se pueden depositar por turnos 22 capas metálicas que tienen esfuerzos compresivos internos.

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.

Preferentemente, el electrolito inventivo comprende un acelerador, que puede comprender preferentemente un compuesto del grupo que consiste en sacarina, hidantoína, rodanina, o carbamida y sus derivados.

Como el metal a depositar, el electrolito de la invención puede comprender un metal del grupo que consiste en níquel, cobre, cobalto, boro y oro. Mediante la elección adecuada del metal a depositar, también se pueden depositar

aleaciones tales como aleaciones níquel/cobalto, níquel/fosfoaleaciones, cobalto/fosfoaleaciones, boro/fosfoaleaciones o similares. Además, la deposición de capas de níquel/PTFE o de carburo de boro/grafito de los baños de dispersión es posible mediante el electrolito de la invención.

- 5 El electrolito de la invención puede tener un valor de pH dentro de un intervalo de pH 3 y pH 12, preferentemente dentro de pH 3,9 y pH 6.

La temperatura a la que el electrolito se utiliza para la deposición puede estar comprendida entre la temperatura ambiente y 100° C.

- 10 El electrolito de la invención así como el método de la invención para la deposición no galvánica de capas metálicas sobre sustratos se explica en términos de ejemplos en lo sucesivo, mientras que el electrolito, así como el método, no se pueden restringir solamente a estas realizaciones.

- 15 En las realizaciones preferidas, la formulación de la invención contiene un componente de carboxilo diferente al resto carboxilo del β -aminoácido. Por ejemplo, la formulación puede contener por separado un ácido orgánico monocarboxílicos, dicarboxílico, o tricarboxílico. Este componente puede comprender un ácido arilcarboxílico, un ácido carboxílico alifático, o un ácido carboxílico heteroalifático. Entre los ácidos carboxílicos alifáticos adecuados están los ácidos grasos, ácidos α -hidroxicarboxílicos, incluidos ácidos α -hidroxidicarboxílicos, especialmente ácidos
20 carboxílicos C₁ a C₄, α,β -insaturados, especialmente C₁ a C₄ y especialmente acrílico.

- Más preferentemente, la formulación de la invención comprende un estabilizante orgánico para procesos de revestimiento no galvánico de metales que comprenden una molécula orgánica que es el producto de condensación
25 (aducto) de al menos un β -aminoácido y al menos un componente de carboxilo que se puede introducir en el medio acuoso tal como, por ejemplo, el ácido carboxílico libre o una sal del mismo.

- El producto de condensación del β -aminoácido (por ejemplo, β -alanina) y un grupo funcional carboxílico como se deriva del ácido carboxílico o de su sal, es una β -amida. El producto de condensación está presente en una forma
30 monomérica, oligomérica y/o polimérica, es decir, como el extremo N amida de un monómero de β -aminoácido, un dímero, un trímero, oligopéptido y polipéptido.

- Los metales amorfos (vidrios metálicos/metales vítreos) son materiales metálicos que tienen una estructura desordenada a escala atómica. Los metales amorfos son no-cristalinos y tienen una resistencia mejorada al
35 desgaste y a la corrosión, debido a la ausencia de límites de grano, y son de un solo tipo de metal.

- Un baño electrolítico, con un solo tipo de metal, que contenga el estabilizador de la presente invención lleva a la deposición de capas metálicas, que tienen propiedades parecidas a un metal amorfo. Estas propiedades son, por
40 ejemplo, que estas capas no tienen efecto de debilidad del borde; son muy pasivas; tienen una buena resistencia contra la corrosión; resistencia al desgaste; y buenas propiedades de esfuerzos compresivos.

- Otros beneficios del estabilizador de acuerdo con la presente invención son, que está exento de metales; proporciona un depósito que tiene una resistencia a la corrosión significativamente mejor incluida una excelente
45 resistencia al ácido nítrico; es respetuoso con el medio ambiente (aditivo no tóxico); tiene una concentración de fósforo más altas a un nivel de pH dado; y se pueden usar temperaturas de revestimiento más bajas para conseguir la misma velocidad de revestimiento y contenido de fósforo.

Preferentemente, el β -aminoácido es un compuesto del grupo que consiste en ácido 3-aminopropiónico (β -alanina), ácido 3-aminobutírico, ácido 3-amino-4-metilvalérico y ácido 2f-aminoetanosulfónico (taurina).

- 50 Aunque los aminoácidos, por ejemplo β -alanina, funcionan eficazmente como estabilizador, es posible que no actúen directamente como estabilizador cuando se añaden inicialmente a la solución, o no sean tan eficaces como se desea para este fin. Se puede conseguir una mejora en la estabilidad después de cierto tiempo. Sin embargo, cuando la β -alanina se premezcla con ácido láctico (o glicina, ácido málico), funciona inmediatamente como estabilizador. Se ha descubierto que el ácido carboxílico reacciona con la β -alanina para formar una estructura amida. Este elemento de
55 estructura actúa como un estabilizador más eficaz.

- En realizaciones preferidas de la presente invención, el ácido carboxílico es un compuesto del grupo que consiste en ácidos acrílicos, ácidos carboxílicos aromáticos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos alifáticos, cetoácidos, ácidos
60 dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos carboxílicos de cadena lineal, ácidos carboxílicos heterocíclicos, ácidos carboxílicos saturados, ácidos carboxílicos insaturados, y α -hidroxiácidos. Es también posible utilizar otros compuestos orgánicos que tengan un grupo funcional carboxílico. En particular, se pueden usar las sales de ácidos carboxílicos (anión carboxilato - RCO₂⁻).

- Un objeto de la presente invención es una formulación (electrolito) para la deposición no galvánica de una capa de
65 metal sobre un sustrato, comprendiendo una fuente de iones metálicos del metal a depositar, un agente reductor, un agente formador de complejos, un acelerador, y un estabilizante, en el que el estabilizante es un β -aminoácido, y en

el que el electrolito comprende al menos un ácido carboxílico adicional y/o al menos una sal de un ácido carboxílico.

A diferencia de las soluciones de electrolitos conocidas, el electrolito de la presente invención es autoestabilizante. Por tanto, no es necesario utilizar varios estabilizadores y/o grandes cantidades de estabilizantes. Es una ventaja de la presente invención que sea prácticamente no posible sobredosificar el estabilizador, cuando se usa el electrolito de acuerdo con la presente invención.

La formulación de la invención (electrolito) que comprende al menos un ácido carboxílico adicional y/o al menos una sal de un ácido carboxílico presenta varias ventajas. Por ejemplo, una capa de metal depositado usando el electrolito de acuerdo con la presente invención presenta una resistencia a la corrosión mejorada. Hasta el momento, en el estado de la técnica, se conocen pruebas de pulverizaciones ácidas de sal de ácido [AASS] de 25 µm durante aproximadamente 150 horas. Usando el electrolito de acuerdo con la presente invención, las capas de metal se pueden depositar sobre una superficie de una sustancia que resiste más de 1000 horas en un ensayo con una pulverización ácida de sal de ácido [AASS].

No se pudo observar un efecto de debilidad del borde, si el electrolito comprende al menos un ácido carboxílico y/o al menos una sal de un ácido carboxílico.

Se ha descubierto que los β-aminoácidos son capaces de sustituir los estabilizantes de metales pesados, cianuros, compuestos de selenio, así como compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5 en los electrolitos para la deposición no galvánica de capas de metal, totalmente.

Se ha descubierto que el uso de β-aminoácidos, por ejemplo, en un intervalo de < 0,5 g/l, con respecto a un ácido carboxílico produce β-amidas. Estos compuestos se podrían presentar en forma polimérica o en forma oligomérica, así como en una mezcla de los mismos. Un baño que contiene el electrolito de la invención es muy estable, y genera capas de metal con propiedades mejoradas.

Como agente reductor, el electrolito de la invención preferentemente contiene, un agente reductor del grupo que consiste de hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetilaminoborano, aminoborano, o puede comprender otros boranos orgánicos.

El agente reductor se consume durante la reducción. Por tanto, es necesario rellenar el agente reductor consumido. Usando el electrolito de acuerdo con la presente invención es posible reducir la pérdida de agente de reducción a la mitad. Por tanto, es posible usar aproximadamente un 15 % menos de agente reductor, tal como hipofosfito de sodio.

El electrolito preferido comprende hipofosfito de sodio con una concentración de 10 a 25 g/l, e incluso más preferiblemente con una concentración de 12 a 18 g/l.

Como fuente de iones metálicos del electrolito de la invención que comprende un componente de carboxilo y/o una amida de un β-aminoácido, se pueden usar ventajosamente los mismos compuesto metálicos que se han descrito anteriormente, es decir, se puede usar 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. En este caso, especialmente, los compuestos metálicos que tienen iones volátiles, como por ejemplo, acetato de metal, nitrato de metal, propionato de metal, y formiato de metal son preferidos debido al carácter volátil del anión, estos aniones salen del electrolito en forma gaseosa, lo que permite reducir la cantidad de aniones en el electrolito. Esto permite extender la duración del electrolito significativamente, que en condiciones normales es solo limitada. Por ejemplo, mediante el uso de aniones volátiles, también se pueden depositar por turnos 22= es decir 110 G Ni/l capas metálicas que tienen esfuerzos compresivos internos.

En las formulaciones de revestimiento no galvánico de metales que contienen un componente de carboxilo y/o una amida de un β-aminoácido, el valor de pK_a preferido del aminoácido, la selección del aminoácido, la concentración equivalente total de β-aminoácido, el pH del electrolito (formulación), la temperatura a la que el electrolito se utiliza para la deposición, la naturaleza y selección del agente complejante, la naturaleza y la selección del acelerador, y otras características de la formulación y su uso en el revestimiento no galvánico de metales son como se han descrito anteriormente en el presente documento.

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

13,03 g/l	sulfato de níquel;
1,925 mg/l	yodito de potasio;
17,27 g/l	ácido láctico;
5,94 g/l	ácido málico;
40,2 g/l	hipofosfito de sodio;
9,81 g/l	hidróxido sódico;
0,35 g/l	β-alanina

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

Además, el objetivo de la presente invención se consigue según un método para la deposición no galvánica de una capa de metal sobre un sustrato desde un electrolito de acuerdo con la presente invención, en el que se usa hipofosfito de sodio como agente reductor.

Preferentemente, un agente reductor de hipofosfito de sodio está presente a una concentración de 5 a 100 g/l, e incluso más preferiblemente a una concentración de 20 a 60 g/l, se usa como agente reductor.

Otro objeto de la presente invención es una capa de metal sobre una superficie de un sustrato que se ha depositado según un método de acuerdo con la presente invención, en el que el contenido de fósforo de la capa de metal 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 elevado contenido de fósforo de la capa de metal conduce a propiedades mejoradas, por ejemplo, resistencia a la corrosión mejorada y un menor contenido de fósforo por ejemplo dureza mejorada en la capa de metal.

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

Una ventaja adicional de la capa de metal de acuerdo con la presente invención es el buen esfuerzo compresivo residual.

Un objetivo adicional de la presente invención es el uso de un estabilizador de acuerdo con la presente invención y/o el método de acuerdo con la presente invención para la deposición no galvánica de una capa de metal sobre una superficie de un sustrato.

El electrolito de la invención, así como el método de la invención, para la deposición no galvánica de capas de metal sobre sustratos se explica en términos de un ejemplo en lo sucesivo, mientras que el electrolito, así como el método, no se pueden restringir solamente a estas realizaciones.

El estabilizador de acuerdo con la presente invención es especialmente adecuado para la deposición de capas de níquel. Especialmente en el proceso de deposición de níquel no galvánico, este estabilizador de alto rendimiento presenta varias ventajas. No necesita estabilizador de metal, el baño estabilizado con amida muestra mejor resistencia a la corrosión y se puede adaptar a, los denominados sistemas híbridos que contienen sulfato de níquel y/o acetato de níquel.

No se añadieron metales al estabilizador, pero es posible que el estabilizador contenga trazas de cobalto.

Es estabilizador actúa en el intervalo de pH de pH 2 a pH 12.

Mediante el uso del estabilizador de acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar capas de metal que tengan diferentes contenidos de fósforo: bajo contenido de fósforo, 3 - 5 % (cristalino); contenido intermedio de fósforo, 5 - 7 (9) % (parcialmente cristalino); alto contenido de fósforo, > 10 % (amorfo).

Además, de acuerdo con la invención, se ha descubierto que un β -aminoácido es eficaz como estabilizador a concentraciones relativas en el baño de revestimiento que son sustancialmente inferiores a las concentraciones de estabilizador habitualmente usadas en la técnica anterior. Esto evita la "sobredosificación" del estabilizador, que puede limitar indebidamente la reactividad del catión y alterar negativamente la productividad de un proceso mediante el cual la formulación de electrolito de la invención se utiliza para el revestimiento no galvánico de metales. Sin embargo, se ha descubierto también que hay poco o ningún efecto adverso de una "sobredosificación", es decir, usando una concentración de estabilizador mayor de la necesaria, donde el estabilizador comprende una concentración notable de un componente de carboxilo, y especialmente cuando el β -aminoácido se ha convertido sustancialmente en una amida de un componente de carboxilo en el baño.

Se ha descubierto que los β -aminoácidos son eficaces contra las deposiciones libres donde la proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y la concentración molar del agente reductor es tan baja como 0,002 equivalentes por mol de agente reductor. Los intervalos generalmente preferidos para la relación de concentración de β -aminoácido equivalente total al agente reductor está comprendida entre 0,002 y 0,10 o entre 0,02 y 0,10, más preferentemente entre 0,003 y 0,08 o entre 0,03 y 0,08 equivalentes/mol. Para garantizar contra la "sobredosificación", es especialmente preferido que la proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y la concentración de agente reductor no sea superior a 0,07, por ejemplo, entre 0,002 y 0,07, más preferentemente no superior a 0,05, por ejemplo, entre 0,003 y 0,05, aún más preferentemente no superior a 0,03 equivalentes/mol.

Sin embargo, donde el β -aminoácido está vinculado en forma de una amida, se pueden tolerar concentraciones totales mayores de β -aminoácido equivalente, por ejemplo, en el intervalo entre 0,002 y 0,2 β -aminoácido equivalente total por mol de agente reductor. En este intervalo, una proporción entre β -aminoácido equivalente total

y el agente reductor no mayor de 0,15 equivalentes/mol, no mayor de 0,10 equivalentes por mol, no mayor de 0,07 equivalentes/mol, no mayor de 0,05 equivalentes/mol, o no mayor de 0,03 equivalentes por mol, sigue siendo preferida, con una proporción e concentración mínima de preferentemente al menos 0,003 equivalentes por mol.

5 Para garantizar una conversión relativamente elevada del β -aminoácido, β -aminoácidos oligómero, β -aminoácido polimérico, y/o las sales del monómero, oligomérico o polímero a la correspondiente amida, la proporción entre el contenido de β -aminoácido equivalente al componente de carboxilo equivalente total es preferentemente relativamente baja, es decir, hay un notable exceso del componente de carboxilo, que comprende un ácido carboxílico, aniones carboxilato, una mezcla de ácidos carboxílicos y aniones carboxílicos, así como amidas y
10 ésteres resultado de la condensación de grupos carboxilo con aminas o alcoholes en la formulación. Como el propio β -aminoácido es un componente de carboxilo, la relación entre los restos de β -aminoácido y los restos de carboxilo se expresa de forma útil como la proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y la diferencia entre la concentración de componente de carboxilo equivalente total y la concentración de β -aminoácido equivalente total. La diferencia que constituye el denominador de esta relación a veces se denomina en el presente documento
15 como el "diferencial de carboxilo".

Se entenderá que la expresión "concentración de β -aminoácido equivalente total" se refiere a la concentración total de restos de β -aminoácido en la formulación, ya sea en la forma del aminoácido, sal de aminoácido, amida formada por la reacción del β -aminoácido con un resto de carboxilo, sales de dichas amidas, oligómeros, sales de oligómeros, polímeros, sales de polímeros, amidas del extremo N de oligómeros o polímeros, etc. Análogamente, la
20 expresión "concentración de carboxilo equivalente total" se refiere a la concentración total de restos carboxilo en la formulación, ya estén presentes como el ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico, amida, sal de amida, amidas oligoméricas, amidas poliméricas, u oligómeros o sales de amidas poliméricas. El "componente de carboxilo" es la combinación de estas diferentes fuentes, o fuentes potenciales, de restos carboxilo.

25 La proporción preferida entre β -aminoácido equivalente total y el diferencial de carboxilo está controlada por la constante de equilibrio de la reacción de formación de la amida, un parámetro que, a su vez, puede depender el pH y otros parámetros de la formulación. En general, la proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y el diferencial de carboxilo está en el intervalo comprendido entre 0,001 y 0,5. Dentro de este intervalo, la proporción es preferentemente no superior a 0,4, más preferentemente no superior a 0,3, aún más preferentemente no superior a 0,2 o 0,10. Para tanto impulsar la conversión de β -aminoácido en el correspondiente y evitar la sobredosificación si la conversión es menos que completa, se prefiere especialmente que la proporción entre la
30 concentración de β -aminoácido equivalente total y el diferencial de carboxilo no sea superior a 0,07, 0,05 o 0,03, y especialmente deseable que se mantenga a un nivel no superior a 0,028, más preferentemente no superior a 0,025, lo más preferentemente no superior a 0,020. Preferentemente, la proporción es al menos 0,002 o 0,003, por ejemplo, de 0,002 a 0,10, o de 0,003 a 0,3.

Para mantener un elevado contenido de amida, se prefiere que el pH de la formulación (electrolito) esté comprendido entre 4 y 6. La conversión en equilibrio del ácido carboxílico y la amina a la amida está generalmente favorecida en
40 este intervalo de pH.

La relativamente baja concentración de β -aminoácido equivalente en las formulaciones de la invención se puede definir adicionalmente por referencia a una proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y la suma de las concentraciones de cationes del metal a depositar desde el baño para el revestimiento no galvánico de
45 metales. Se prefiere por lo general que esta proporción esté comprendida entre 0,01 y 0,2 equivalentes por mol, o entre 0,02 y 0,2 equivalentes/mol. Dentro de estos intervalos, la proporción entre β -aminoácido equivalente y la suma de las concentraciones de catión preferentemente no es superior a 0,15, más preferentemente no superior a 0,10, y lo más preferentemente no superior a 0,08 equivalentes/mol.

50 La invención abarca todas las combinaciones de las proporciones anteriormente citadas de β -aminoácido equivalente total a agente reductor, β -aminoácido equivalente total al diferencial de carboxilo equivalente, y β -aminoácido equivalente total a la suma de concentraciones de catión metálico reducible, y esto especialmente en las formulaciones preferidas que incluyen un acelerador.

55 Se prefiere generalmente además que la concentración equivalente total del β -aminoácido en el baño de revestimiento no sea mayor de 1,2 g/l, por ejemplo, en el intervalo de 0,05 a 1,2 g/l. Dentro de este intervalo, la concentración de β -aminoácido equivalente total es preferentemente no superior a 0,5 g/l. En dichas formulaciones, la concentración del agente reductor es preferentemente entre 0,05 y 1,25 moles/l, por ejemplo, entre 5 y 100 g/l Na de hipofosfito. Más preferentemente, el contenido del agente reductor está entre 0,20 y 0,70 moles/l, por ejemplo,
60 entre 20 y 60 g/l. hipofosfito de Na.

Por tanto, como ejemplo adicional, una composición de revestimiento preferida comprende entre 0,05 y 0,2 moles/litro del catión de un metal a depositarse de forma no galvánica sobre un sustrato, entre 0,05 y 1,25 moles/litro de un agente reductor, entre 0,1 y 2 moles/litro de un agente complejante, entre 0,002 y 0,25 moles/litro de un
65 acelerador, y entre 0,0005 y 0,015 moles/litro de β -aminoácido equivalente total.

Se prefiere particularmente que la formulación de la invención incluya un α -hidroxiácido tal como ácido láctico. Se ha descubierto además que es ventajoso incluir la combinación de un ácido α -hidroximonocarboxílico y un ácido α -hidroxidicarboxílico, por ejemplo, una combinación de ácido láctico y ácido málico en las formulaciones de electrolitos de la invención. Otros ácidos α -hidroximonocarboxílicos comunes incluyen los ácidos glicólico, hidroximetilglicólico, hidroxibutanoico, hidroxipentanoico, glucurónico y glucónico. Otros ácidos α -hidroxidicarboxílicos incluyen los ácido tartrónico, tartárico, α -hidroxiglucurónico y α -hidroxialdípico.

Se ha descubierto además que las aleaciones metálicas de fósforo de resistencia a la corrosión favorable se depositan a partir de formulaciones que contienen solo un único ion metálico que se puede reducir desde la solución de revestimiento por el agente reductor sobre una superficie en contacto con la formulación en las condiciones de revestimiento no galvánico. Por tanto, En determinadas realizaciones preferidas de la invención, la formulación contiene una concentración de material de solamente un único de dichos mencionados cationes reducibles.

También se divulga en el presente documento un proceso para la preparación de una formulación para revestimiento no galvánico de metales. De acuerdo con el proceso, un β -aminoácido se pone en contacto en primer lugar con un exceso sustancial de ácido carboxílico o una sal del mismo en un medio acuoso para la condensación del grupo carboxilo con el grupo amina del aminoácido para formar la amida correspondiente. Las proporciones preferidas entre el β -aminoácido equivalente y el componente de carboxilo en el medio de reacción acuoso son esencialmente las mismas que se han indicado anteriormente para la proporción preferida de la concentración de β -aminoácido equivalente total al diferencial de carboxilo en las formulaciones de revestimiento de la invención como se ha descrito anteriormente en el presente documento. Preferentemente, uno o más ácidos carboxílicos se cargaron en el medio acuoso en una proporción entre 3,5 y 10 equivalentes de carboxilo/l, seguido por un β -aminoácido en una proporción entre 0,01 y 0,1 moles/l. Una reacción de condensación se produce entre el grupo amina del β -aminoácido y el resto carboxilo del ácido carboxílico, produciendo por tanto la amida correspondiente.

La premezcla puede contener también otros componentes de la solución de revestimiento no galvánica, incluyendo, por ejemplo, el agente reductor, el acelerador y un agente complejante. Después que se ha preparado la premezcla y el β -aminoácido y el grupo carboxilo han reaccionado para formar la amida, se preparó la formulación para revestimiento no galvánico de metales combinando la premezcla con una solución de una sal metálica que contiene un catión del metal a depositar. Una vez que la solución de revestimiento se ha preparado de esta manera, se puede usar directamente en una operación de revestimiento no galvánico de metales.

En determinadas realizaciones preferidas, el ion metálico se introduce en la solución de revestimiento mediante una diálisis Donnan. La diálisis Donnan es particularmente adecuada para el proceso en dos etapas en el que una premezcla se prepara mezclando el β -aminoácido con un ácido carboxílico u otra fuente de carboxilo en un medio acuoso que puede contener también un agente reductor, un agente complejante y un acelerador. En esta operación, una primera solución que contiene un catión del metal a depositar se pasó tangencialmente a lo largo de un lado de la membrana de diálisis que comprende una resina de intercambio catiónico, por ejemplo, una resina que tiene grupos de ácido sulfónico a los cuales se atrae el catión. Una segunda solución que contiene otro catión, por ejemplo, una solución de NaOH, se pasó tangencialmente a lo largo de la cara opuesta de la membrana en una dirección paralela a la membrana que es preferentemente contracorriente a la dirección del flujo de la solución que contiene el metal a revestir. Ventajosamente, la segunda solución contiene componentes del baño de revestimiento diferentes a los cationes del metal a revestir. Preferentemente, la segunda solución contiene el agente reductor, el agente complejante, un acelerador, y el estabilizante. En una realización particularmente ventajosa, la segunda solución comprende una premezcla que contiene una amida que se ha preparado poniendo en contacto el β -aminoácido con un ácido carboxílico o un derivado de ácido carboxílico.

La diálisis puede llevarse a cabo convenientemente en condiciones ambientales de temperatura y presión. La velocidad del flujo de las soluciones a través de la membrana es normalmente de entre 0,25 a 4 l/m²-min.

El intercambio de iones mediante la membrana se realiza en la unidad de diálisis con un catión de la segunda solución, por ejemplo, un ion de metal alcalino tal como Na⁺ que se transfiere a la primera solución y el metal que se va a depositar en la operación de revestimiento del electrolito posterior, por ejemplo, Ni²⁺ o Cu²⁺, que se transfiere a la segunda solución. La transferencia del metal a revestir desde la primera solución a la segunda da como resultado la transformación de la segunda solución en una formulación directamente útil para el revestimiento no galvánico de metales. A medida que sale de la unidad de diálisis en el lado de la membrana opuesto al lado sobre el cual se pasó la primera solución, la segunda solución adquiere una composición que es directamente útil para el revestimiento no galvánico de metales, sujeto según sea necesario a concentración, dilución o introducción de aditivos adicionales.

La primera solución sale de la unidad de diálisis como una solución cáustica relativamente diluida, por ejemplo, NaOH al 10 % en peso. Se puede llevar a cabo la diálisis Donnan de acuerdo con el proceso más particularmente descrito en la solicitud estadounidense publicada 2005/0194256.

La diálisis Donnan permite la preparar formulación de la invención a partir de sales del metal a depositar, que son muy solubles en un medio acuoso, sin incorporar necesariamente el contraanión de dicha sal, que puede, en algunos casos no ser deseado. En la diálisis Donnan solo se transfiere al catión a través de la membrana, y la

solución a la cual se transfiere puede contener predominantemente un contraanión que es más aceptable en la formulación de revestimiento que el contraanión de la sal soluble del metal que se va a depositar, por ejemplo, la sal soluble liberada en un lado de la membrana de intercambio catiónico puede ser un sulfato mientras que el contraanión en el lado al que se transfiere el catión puede ser preferentemente un hidróxido. En algunos casos, el compuesto que comprende un par de iones del metal a depositar y el anión aceptable puede ser de solubilidad limitada en un medio acuoso. Pero cuando el catión se transfiere mediante diálisis a una solución receptora que contiene el catión deseado, la presencia de un agente complejante en la solución receptora evita la precipitación indeseada del par de iones, por ejemplo, como un hidróxido metálico.

10 **Ejemplo 1**

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

15 12,5 g/l a 25,5 g/l acetato-4-hidrato de níquel

30 g/l a 50 g/l de hipofosfito de sodio

32 g/l a 55 g/l de ácido láctico

20

0,5 g/l a 10 g/l de ácido malónico

2,5 g/l a 22 g/l de sacarina de sodio

25

0,1 g/l a 2 g/l de yoduro de potasio y

200 mg/l a 400 mg/l de β-alanina

A un pH en un intervalo de pH 4 a pH 5 a partir de este electrolito se depositó una capa de níquel semibrillante sobre la superficie del sustrato a una tasa de revestimiento de 8 μm/h a 12 μm/h.

30

Ejemplo 2

A una temperatura entre 80° C y 94° C una lámina de acero se puso en contacto con un electrolito que comprende:

35

12,5 g/l a 25,5 g/l acetato-4-hidrato de níquel

30 g/l a 70 g/l de hipofosfito de sodio

40

10 g/l a 30 g/l de glicina

10 g/l a 40 g/l de un 25 % en peso de solución acuosa de amoníaco

45

0,2 a 0,8 g/l de yoduro de potasio y 200 mg/l a 400 mg/l de β-alanina

A un pH en un intervalo de pH 5 a pH 7 a partir de este electrolito se depositó una capa de níquel semibrillante sobre la superficie del sustrato a una tasa de revestimiento de 15 μm/h a 40 μm/h, dependiendo de la temperatura del electrolito.

50 **Ejemplo 3**

Las muestras de plástico realizadas de ABS decapado con ácido cromosulfúrico y activadas con un sistema activador de Pd se pusieron en contacto con un electrolito que comprende:

55

10 g/l de sulfato de cobre

8 g/l hidróxido sódico

10 g/l de formaldehído (como una solución al 37 % en peso en H₂O)

60

26 g/l de quadrol (comercialmente disponible de BASF AG)

2,5 g/l yoduro sódico

65

200 mg/l de β-alanina

5 A partir del electrolito anteriormente mencionado, se revistió una capa con un espesor de 0,4 a 0,6 μm sobre el sustrato en 20 min a una temperatura de 40° C. El resultado del revestimiento era totalmente comparable con el resultado del revestimiento conseguido cuando se deposita una capa de cobre en condiciones iguales sobre un sustrato de plástico ABS procedente de un electrolito comercialmente disponible como Enthone Enplate CU872, en el que Enthone Enplate CU872 comprende iones de metales pesados.

10 Adicionalmente, en el ejemplo anteriormente mencionado, el sulfato de cobre puede sustituirse por cloruro de cobre en una cantidad molar igual. El electrolito resultante no está solo exento de compuestos de azufre que tienen un estado de oxidación entre -2 y +5, sino totalmente libre de azufre.

10 **Ejemplo 4**

15 Se desgrasaron muestras de latón en una solución desgrasante alcalina y se activaron en ácido sulfúrico al 10 %, se enjuagaron y se pusieron en contacto con un electrolito que comprende:

15 5 g/l de sulfato de cobre

4 g/l hidróxido sódico

20 10 g/l de formaldehído (como solución al 37 % en peso en H_2O)

400 mg/l de β -alanina

25 11 g/l de quadrol

A una temperatura de 80° C a partir de este electrolito en 20 min se depositó una capa de cobre que tenía un espesor de 0,5 μm sobre la superficie del latón.

30 En un ejemplo alternativo el quadrol [a N, N, N, N-Tetraquis(2-hidroxiopropil)etilendiamina] comprendido en electrolito se intercambió por 15 - 20 g/l de ácido tetrasodioetilendiaminatetraacético (Na_4EDTA). El resultado del revestimiento fue casi el mismo que para el uso de quadrol.

Ejemplo 5

35 A una temperatura de 85° C y un pH en el intervalo entre pH 4 - 5 una lámina de acero se puso en contacto con un electrolito que comprende:

10 g/l a 28 g/l sulfato-6-hidrato de níquel

40 30 g/l a 50 g/l de hipofosfito de sodio

32 g/l a 55 g/l de ácido láctico

45 0,5 g/l a 10 g/l de ácido malónico

2,5 g/l a 22 g/l de sacarina de sodio

0,1 g/l a 2 g/l de yoduro de potasio y

50 200 mg/l a 400 mg/l de β -alanina

A una tasa de revestimiento de 9 $\mu\text{m}/\text{h}$ se depositó una capa de níquel semibrillante sobre la superficie del acero.

Ejemplo 6

55 A una temperatura de 40 °C, un sustrato de cobre se puso en contacto con un electrolito que tenía un valor de pH de 10 que comprende:

25 g/l de acetato-4-hidrato de níquel

60 30 g/l de ácido cítrico

30 g/l de hipofosfito de sodio

65 1 g/l de dimetilaminoborano

7 g/l de glicina

200 mg/l de β -alanina.

5 A partir de este electrolito, se depositó una capa de níquel satinada a una tasa de revestimiento de 2,5 $\mu\text{m}/\text{h}$. No se produjo el salto del revestimiento. El electrolito ha mostrado una alta estabilidad durante largo tiempo.

Se usó el mismo electrolito para depositar una capa de níquel sobre un sustrato de latón con los mismos resultados conseguidos cuando se revistieron sustratos de cobre.

10

Ejemplo 7

6,7 g/l de cloruro de cobre (II) dihidratado

15 23 g/l de quadrol

8,9 g/l de formaldehído (como una solución al 37 % en peso en H_2O)

20 8,2 g/l de hidróxido de sodio

200 mg/l de β -alanina

25 A partir del electrolito anteriormente mencionado, se revistió una capa con un espesor de 0,4 a 0,6 μm sobre el sustrato en 20 min a una temperatura de 40° C. El resultado del revestimiento era totalmente comparable con el resultado del revestimiento conseguido cuando se deposita una capa de cobre en condiciones iguales sobre un sustrato de plástico ABS procedente de un electrolito comercialmente disponible como Enthone Enplate CU872, en el que Enthone Enplate CU872 comprende iones de metales pesados.

Ejemplo 8

30

Las muestras de plástico realizadas de ABS decapado con ácido cromosulfúrico y activadas con un sistema activador de Pd se pusieron en contacto con un electrolito que comprende:

35 10 g/l de hidróxido de sodio

10 g/l de formaldehído (como una solución al 37 % en peso en H_2O)

23 g/l de quadrol (N, N, N', N'-Tetraquis (2-hidroxiopropil)etilendiamina)

40 200 - 400 mg/l de β -alanina

Adición de cobre:

45 El cobre se añadió a este electrolito antes de entrar en contacto con las muestras de ABS mediante la diálisis de Donnan a través de la membrana de intercambio de iones selectiva para cationes alcalinos estables al electrolito. Se usó una solución de sulfato de cobre como fuente de cobre. La solución de revestimiento y la solución de sulfato de cobre fluyeron en contracorriente a través del sistema de membrana de diálisis. Los iones de sodio en la solución de revestimiento se sustituyeron por iones de cobre a partir de una solución de sulfato de cobre sin entrada/salida por arrastre de los contraiones (hidróxido y sulfato). La velocidad del flujo fue de 1 $\text{l}/\text{m}^2\text{-min}$. tangencialmente a través de la superficie de la membrana de intercambio de iones, hasta que la concentración de cobre en el baño alcanza 2,5 g/l. Después de eso, la diálisis solo se activaba si la concentración de cobre era inferior a 2,3 g/l.

50 Mantenimiento del electrolito de cobre no galvánico - reposición de partes de hidróxido. A fin de detener el aumento de la carga de sal durante el revestimiento, se llevó a cabo un análisis de Donnan adicional. Este sistema de diálisis utilizado para esta diálisis adicional consistió en membranas de intercambio de aniones alcalinas estables. Los iones formiato y CO_3^{2-} (subproductos no deseados) se sustituyeron selectivamente por hidróxido, que se usó para la reacción del depósito de cobre no galvánico.

60 La solución de revestimiento y la solución de hidruro de sodio (20 g/l) circulaban en contracorriente. La velocidad del flujo era de 1-2 $\text{l}/(\text{m}^2\text{h})$ para la solución de revestimiento y de 0,5 -11/ (m^2h) para la solución de NaOH. La velocidad de intercambio era de 7 -15 g (NaOH)/($\text{h}\cdot\text{m}^2$) (relacionada con la concentración de formiato y carbonato en el baño).

Mediante la ayuda de la diálisis se detuvo la deriva hacia una alta carga de sal.

65 Como resultado del revestimiento, se depositó una capa de cobre que tenía un espesor de 0,4 μm en 25 min a una temperatura de 40° C sobre los sustratos plásticos.

Ejemplo 9

1. Premezcla de agentes complejantes, hipofosfito y/o un acelerador que incluye una formación estabilizante (parte B):

5	200-400 g/l	hipofosfito de sodio;
	100 - 500 g/l	NaOH;
	200 - 500 g/l	ácido láctico;
	100 - 200 g/l	ácido málico; y
	2 - 5 g/l	β-alanina.

2. Premezcla de componente de agente de reducción y estabilizante (parte C):

	500 - 800 g/l	hipofosfito de sodio;
	25 - 250 g/l	hidróxido sódico;
	25 - 100 g/l	ácido láctico;
	10 - 80 g/l	ácido málico; y
	5 - 15 g/l	β-alanina.

10 3. Premezcla de sales de níquel (parte A):

	300 - 550 g/l	NiSO ₄ * 6 H ₂ O; y
	50 - 445 g/l	Ni (OOCCH ₃) ₂ * 4 H ₂ O

Las premezclas 1 y 2 se prepararon y mezclaron durante al menos 15 min para conseguir una reacción completa de los ácidos con la β-alanina con el fin de formar la amida. A continuación 100-150 g/l de la parte B, y 30-100 ml/l de la parte A se mezclaron y calentaron a 70-95 °C.

La parte C y la parte A se usaron para el relleno. Normalmente en la relación 1:1.

20 Variaciones permisibles en las proporciones y alternativas en los elementos de la invención: Composición del electrolito del revestimiento: 3 - 6 g/l Ni²⁺; 25- 40 g/l de hipofosfito de sodio; pH 4 a pH 9; 400 - 1200 mg/l del estabilizante.

Ejemplo 10

25 Composición de electrolito para la deposición no galvánica de una capa de níquel sobre un sustrato, que contiene:

13,03 g/l de sulfato de níquel;

30 1,925 mg/l de yoduro de potasio;

17,27 g/l de ácido láctico;

5,94 g/l de ácido málico;

35 40,2 g/l de hipofosfito sódico;

9,81 g/l de hidróxido sódico;

40 0,35 g/l de β-alanina;

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

45 El uso del electrolito de acuerdo con la presente invención conduce a capas metálicas que tienen un contenido de fósforo de > 10,5 %.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la deposición no galvánica de una capa de metal sobre un sustrato, que comprende poner en contacto el sustrato a revestir con una formulación de revestimiento que comprende una fuente de iones metálicos del metal a depositar, un agente reductor, en donde el agente reductor es un compuesto del grupo que consiste de hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetil aminoborano, aminoborano y otros boranos orgánicos; un agente formador de complejos, en donde el agente complejante es un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxiacético, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético; un acelerador, en donde el acelerador es un compuesto del grupo que consiste en sacarina, hidantoína, rodantina o carbamida y sus derivados; un β -aminoácido y/o un derivado de β -aminoácido como estabilizador, en donde la concentración equivalente total de β -aminoácido en el baño de revestimiento está en el intervalo de 0,05 a 1,2 g/l.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el β -aminoácido y/o el derivado tienen un valor de pKa en el intervalo de 4 a 8.
3. El método de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el β -aminoácido es un ácido del grupo que consiste en ácido 3-aminopropiónico, ácido 3-aminobutírico, ácido 3-amino-4-metilvalérico y ácido 2-aminoetanosulfónico.
4. El método de una de las reivindicaciones anteriores en el que el electrolito está exento de estabilizadores inorgánicos, específicamente exentos de plomo, bismuto, antimonio, cinc y/o estaño.
5. El método de una de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal a depositar es un metal del grupo que consiste en níquel, cobre, cobalto, boro, oro o una aleación que comprende al menos uno de estos metales.
6. El método de una de las reivindicaciones anteriores en el que el electrolito está exento de cianuros, compuestos de selenio y compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5.
7. El método de una de las reivindicaciones anteriores en el que el electrolito comprende además al menos un ácido carboxílico adicional y/o al menos una sal de un ácido carboxílico.
8. El método de la reivindicación 1, que en el que el electrolito comprende:
- | | |
|------------|----------------------|
| 13,03 g/l | sulfato de níquel; |
| 1,925 mg/l | yodito de potasio; |
| 17,27 g/l | ácido láctico; |
| 5,94 g/l | ácido málico; |
| 40,2 g/l | hipofosfito de sodio |
| 9,81 g/l | hidróxido sódico; |
| 0,35 g/l | β -alanina; |
- en donde el pH está en el intervalo de pH 4 a pH 7.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y la concentración molar de dicho agente reductor no es superior a aproximadamente 0,07 equivalentes/mol.
10. El método de la reivindicación 1, que en el que el electrolito comprende:
- una fuente de iones metálicos del metal a depositar, en donde el metal a depositar comprende níquel, cobre, cobalto, boro u oro, o una aleación de níquel, cobre, cobalto, boro u oro;
- el agente reductor, en donde el agente reductor es un compuesto del grupo que consiste de hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetil aminoborano, aminoborano y otros boranos orgánicos
- el agente complejante, en donde el agente complejante comprende un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxiacético, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético;
- el acelerador, en donde el acelerador comprende un compuesto del grupo que consiste de sacarina, hidantoína, rodantina, carbamida y derivados de carbamida;
- el β -aminoácido y/o un derivado de β -aminoácido como estabilizador, en donde el β -aminoácido y/o el derivado de β -aminoácido tienen un valor de pKa en el intervalo de 4 a 8;
- en donde el electrolito está exento de estabilizadores inorgánicos de plomo, bismuto, antimonio, cinc y/o estaño.
11. Una formulación útil en la deposición no galvánica de una capa de metal sobre un sustrato, comprendiendo dicha formulación una fuente de un catión del metal a depositar, un agente reductor, en donde el agente reductor es un compuesto del grupo que consiste de hipofosfito de sodio, formaldehído, dimetil aminoborano, aminoborano y otros boranos orgánicos; un agente formador de complejos, en donde el agente complejante es un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxiacético, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético; y un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en β -aminoácidos, derivados de β -aminoácido y combinaciones de

los mismos,

en donde la concentración equivalente total de β -aminoácido en el baño de revestimiento está en el intervalo de 0,05 a 1,2 g/l y

en donde el metal es níquel, cobre, cobalto, boro u oro, o una aleación de níquel, cobre, cobalto, boro u oro, y

5 en donde la proporción entre β -aminoácido equivalente total y el agente reductor no es mayor de 0,10 equivalentes/mol.

12. La formulación de la reivindicación 11, en la que:

- 10 el agente reductor es hipofosfito de sodio en una concentración comprendida entre 5 y 100 g/l;
el agente complejante comprende un compuesto del grupo que consiste en ácido 2-hidroxiopropiónico, ácido propanodioico (ácido malónico), EDTA y ácido aminoacético;
está presente un acelerador que comprende un compuesto del grupo que consiste de sacarina, hidantoína, rodamina, carbamida y derivados de carbamida;
- 15 el β -aminoácido y/o el derivado de β -aminoácido tienen un valor de pKa en el intervalo de 4 a 8;
el electrolito está exento de cianuros, compuestos de selenio y compuestos de azufre que comprenden azufre en un estado de oxidación entre -2 y +5;
- 20 la proporción entre la concentración de β -aminoácido equivalente total y la diferencia entre la concentración de carboxilo equivalente total de la formulación y dicha concentración de β -aminoácido equivalente total no es superior a 0,028;
y que comprende al menos un compuesto de carboxilo adicional seleccionado entre el grupo que consiste de ácidos carboxílicos y sales de los mismos.