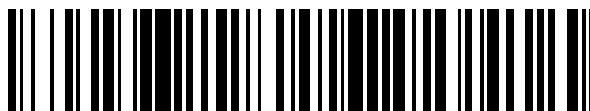


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 265**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/06** (2006.01)

**C25D 3/08** (2006.01)

**C25D 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 14198132 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 2886683**

54 Título: **Baño de galvanoplastia y método para producir capas de cromo oscuro**

30 Prioridad:

**03.05.2011 EP 11164641**

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

**20.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHULZ, KLAUS-DIETER;  
WACHTER, PHILIPP y  
HARTMANN, DR. PHILIP**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 774 265 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Baño de galvanoplastia y método para producir capas de cromo oscuro

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a métodos y baños de galvanoplastia para electrodepositar una capa de cromo oscuro. Más en particular, la invención se refiere a métodos que emplean baños de galvanoplastia de cromo trivalente que contienen compuestos de azufre. Adicionalmente, la invención se refiere a depósitos de cromo oscuro y a piezas de trabajo que llevan depósitos de cromo oscuro, así como su aplicación con fines decorativos.

**Antecedentes de la invención**

10 El interés por los depósitos de cromo oscuro ha empezado ya con el desarrollo de depósitos de cromo a partir de cromo hexavalente debido a su elevada resistencia frente al desgaste y la corrosión y la elevada conductividad térmica y eléctrica. Se han usado revestimientos de cromo oscuro con fines decorativos y como revestimiento de absorción de la radiación solar para paneles de colectores solares.

15 Después, se centró la atención en depósitos de cromo que se originan a partir de cromo trivalente debido a su mejor tolerancia medioambiental. Curiosamente, los primeros baños de galvanoplastia de cromo trivalente aplicables comercialmente dieron lugar a la producción de revestimientos de cromo que ya eran de un color ligeramente más oscuro que los revestimientos resultantes de baños de galvanoplastia de cromo hexavalente.

20 Pero el color de los revestimientos obtenidos a partir de cromo trivalente no fue suficientemente oscuro para cumplir las expectativas para piezas decorativas o satisfacer los requisitos para colectores solares. Se desarrollaron unas cuantas estrategias para producir revestimientos de cromo oscuro a partir de cromo trivalente que están principalmente en el campo de los colectores solares.

La patente de Estados Unidos 4.196.063 de Barnes and Ward se refiere a baños de chapado de cromo trivalente que contienen iones de cobalto o iones de hierro II e iones fosfato, alternativamente hierro III e hipofosfito, que producen depósitos de cromo negro con mejor conductividad eléctrica y térmica, mejor resistencia al desgaste y mejor tenacidad que los depósitos negros procedentes de baños de cromo hexavalente.

25 Selvam *et al.* (Metal Finishing, 1982, 107-112) llevaron a cabo una investigación sistemática sobre composiciones de baños de cromo trivalente y condiciones de galvanoplastia de revestimientos de cromo negro procedentes de estos baños para aplicación en dispositivos térmicos solares. Se obtuvieron depósitos negros con propiedades similares a depósitos negros procedentes de baños de chapado de cromo hexavalente para composiciones de baño que contenían cloruro de cromo, cloruro de amonio y ácido oxálico. Adicionalmente, los autores mencionan desventajas de la composición y el método de chapado como formación de cloro, elevado consumo de ácido oxálico, control de pH crítico y depósitos negros no adherentes.

30 Abbot *et al.* (Trans Inst Met Fin, 2004, 82(1-2), 14-17) informan sobre la posibilidad de producir un revestimiento de cromo negro mediante electrodeposición del mismo a partir de un líquido iónico formado por cloruro de cromo trivalente y cloruro de colina que adicionalmente contiene cloruro de litio. Los depósitos de cromo negro son especialmente gruesos, adherentes y libres de fisuras y se asume que tienen una estructura nanocristalina.

40 Abdel Hamid (Surface & Coatings Technology 203, 2009, 3442-3449) presenta un depósito de cromo negro sobre acero que se recubrió por galvanoplastia a partir de una solución que contenía iones de cromo trivalente, iones de cobalto y ácido hexafluorosilícico ( $H_2SiF_6$ ) como agente oxidante. Las capas resultantes consistieron principalmente en cromo, óxido de cromo y óxido de cobalto. Informaron de buenas propiedades de absorbancia para la energía solar y buena estabilidad térmica y, por tanto, fueron consideradas adecuadas para aplicaciones térmicas solares.

Los depósitos de cromo oscuro del estado de la técnica citados antes presentan buenas propiedades para aplicaciones solares térmicas. Pero estos depósitos de cromo oscuro no son adecuados con fines decorativos ya que son mates, incluso cuando se depositan sobre superficies brillantes. En realidad, para depósitos de cromo decorativos existe una demanda de revestimientos de cromo oscuro brillantes.

45 Se informa de diversos baños de galvanoplastia de cromo trivalente que contienen compuestos de azufre.

50 La patente del Reino Unido 1431639 de Barclay and Morgan se refiere a una solución de galvanoplastia de cromo en la que la fuente de cromo comprende un complejo de cromo trivalente-tiocianato. El complejo de cromo-tiocianato conduce a la formación de una capa de cromo no fisurada, relativamente dura y brillante con buena resistencia a la corrosión y el proceso de galvanoplastia tiene una mejor potencia de descarga y eficiencia de corriente que los baños de ácido crómico convencionales.

La patente de Estados Unidos 4.473.448 de Deeman se refiere a electrodeposición de cromo a partir de electrolitos que contienen iones de cromo trivalente y bajas concentraciones de tiocianato o un espectro de otros compuestos que contienen azufre. La galvanoplastia de una pieza de trabajo con estos electrolitos proporcionó depósitos electrolíticos de cromo ligeramente coloreados.

La patente de Estados Unidos 4.448.648 de Barclay *et al.* describe una solución de galvanoplastia para chapar cromo en un estado hexavalente. La solución de galvanoplastia contiene adicionalmente especies que contienen azufre que tienen un enlace S-S u O-O que promueve la deposición de cromo. Como resultado, se requiere una baja concentración de cromo en el electrolito.

- 5 La solicitud de patente de Estados Unidos 2010/0243463 se refiere a un electrolito y un método para el revestimiento de cromo decorativo. El electrolito también contiene compuestos orgánicos que contienen azufre. El empleo de este electrolito produce depósitos de aleación de cromo-azufre que son más resistentes frente a la corrosión en especial en entornos que contienen cloruro de calcio.

- 10 Las solicitudes de patente de Estados Unidos US 2009/0114544 A1 y US 2007/0227895 A1 de Rousseau and Bishop describen un proceso y un baño de electrodeposición para producir depósitos de cromo funcionales cristalinos nanogranulares. El baño de electrodeposición incluye cromo trivalente, una fuente de azufre divalente, y opcionalmente iones ferrosos. Los intentos de los autores de la presente invención para producir depósitos de cromo decorativos a partir del electrolito T7 descrito que contienen ácido tiosalicílico y sulfato ferroso no fueron satisfactorios. En realidad, no pudieron generarse depósitos cuando se emplean valores de pH de 2,8 y 4,2 en el electrolito a densidades de corriente de 10, 20, 30 y 40 A/dm<sup>2</sup>.

- 15 El documento JP 2009 035806 describe un baño de galvanoplastia de cromo trivalente que contiene los siguientes componentes (1)-(4), que son (1) una solución de complejo de cromo trivalente obtenida manteniendo al menos un tipo de componente seleccionado de ácidos carboxílicos acuosos y las sales y una solución que contiene un compuesto de cromo trivalente bajo calentamiento, (2) una sal conductora, (3) un agente tampón de pH y (4) al menos un compuesto que contiene azufre seleccionado de un grupo que contiene compuestos que tienen un grupo SO<sub>2</sub> y un compuesto que tiene un grupo SO<sub>3</sub>.

- 20 El documento EP 0 100 133 A1 se refiere a una contaminación de níquel y/o cinc que puede llevarse a cabo aumentando el nivel del baño de tolerancia a níquel y cinc, eliminando de este modo la necesidad de usar precipitantes. Por tanto, en un baño de cromo trivalente contaminado con cinc y/o níquel, se usa una cantidad eficaz de un compuesto, representado por la fórmula R-S, donde S está seleccionado del grupo que consiste en sulfinatos, sulfonatos y los ácidos y sales solubles de los mismos, y R es bien un grupo alifático que tiene de 1 a 6 carbonos, o un grupo aromático o heterocíclico que tiene hasta 12 carbonos.

- 25 El documento WO2012060918A1 se refiere a un electrolito de cromo trivalente ácido acuoso que comprende iones de cromo trivalente y un agente complejante para mantener los iones de cromo trivalente en solución en el que el electrolito acuoso comprende aditivos capaces de producir un revestimiento sobre un sustrato que tiene un tono oscuro. Los aditivos comprenden típicamente una dispersión de sílice coloidal y un aditivo adicional seleccionado de iones tiocianato y/o iones de hierro.

### Objetivo de la invención

- 35 Los baños y métodos de electrodeposición del estado de la técnica para depositar capas de cromo negro muestran una serie de desventajas tales como la producción de superficies opacas, que emplean cobalto, níquel, fluoruro o iones fosfato, medioambientalmente críticos, y otras desventajas mencionadas con anterioridad. Los baños y métodos de galvanoplastia para electrodepositar cromo en estado trivalente con fines decorativos estuvieron destinados principalmente a obtener capas de cromo tan ligeras como las capas procedentes de baños de cromo hexavalente. Así, todavía existe una demanda no satisfecha de baños de cromo trivalente y métodos para depositar capas de cromo oscuro brillantes sobre piezas de trabajo con fines decorativos.

- 40 Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un baño de galvanoplastia y un método para depositar capas de cromo oscuro, brillantes con fines decorativos que eviten las desventajas del estado de la técnica. Otro objetivo es proporcionar un baño de galvanoplastia y un método para depositar capas de cromo oscuro a partir de cromo trivalente que sean de color más oscuro que los depósitos de cromo decorativos de los que informa el estado de la técnica. Además, es un objetivo proporcionar un baño de galvanoplastia y un método para depositar capas de cromo oscuro a partir de cromo trivalente que sean más brillantes que los depósitos de cromo negros para aplicaciones térmicas solares. Además, es un objetivo proporcionar un baño de galvanoplastia y un método para depositar capas de cromo negro a partir de cromo trivalente sin el empleo y deposición conjunta de componentes medioambientalmente críticos como el cobalto, níquel, fluoruro o iones fosfato. Adicionalmente, es un objetivo proporcionar un baño de galvanoplastia y un método para depositar capas de cromo oscuro a partir de cromo trivalente que sea de un color oscuro uniforme.

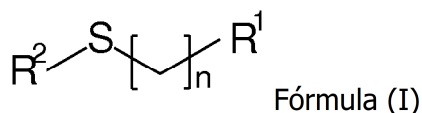
### Compendio de la invención

Estos objetivos se solucionan mediante un baño de galvanoplastia y un método para depositar una capa de cromo oscuro en una pieza de trabajo aplicando dicho baño de galvanoplastia, comprendiendo dicho baño de galvanoplastia:

- 55 (A) iones de cromo trivalente;  
(B) iones carboxilato que son iones citrato, iones malato o mezclas de los mismos;

(C) al menos una sustancia amortiguadora de pH; y

(D) una mezcla de uno o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre según la Fórmula (I) con uno o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre según la Fórmula (II)



5

donde

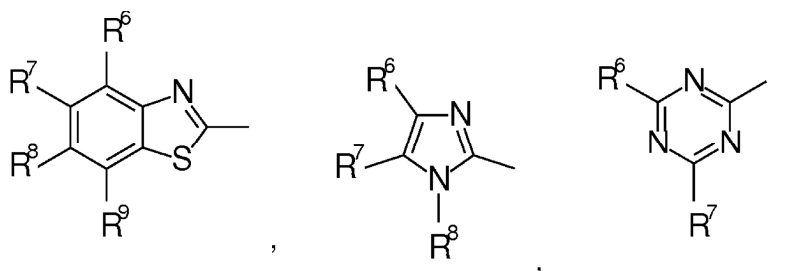
n, p, q son, independientemente uno de otro, números enteros de 0 a 4;

R<sup>1</sup> representa -H, -OH, -COOH, -CO-OCH<sub>3</sub>, -CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH, -CH(-NH<sub>2</sub>)-COOH, -CH(-NH-CH<sub>3</sub>)-COOH, -CH(-N(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-COOH, -CH(-NH<sub>2</sub>)-CO-OCH<sub>3</sub>, -CH(-NH<sub>2</sub>)-CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(-NH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(-NH-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(-N(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, -SO<sub>3</sub>H;

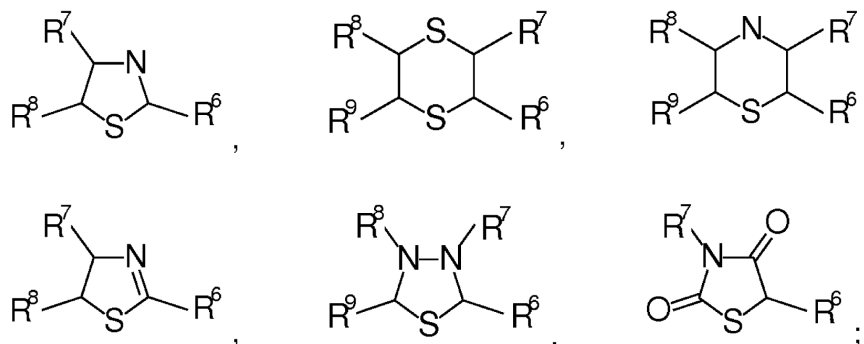
10

m representa un número entero de 5 a 15;

R<sup>2</sup> representa -H, -OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(-NH<sub>2</sub>)=NH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH, -R<sup>5</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CO-OCH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, -CS-CH<sub>3</sub>, -CS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,



15 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan juntos una estructura de cadena lineal con el fin de construir una de las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de Fórmula (I)

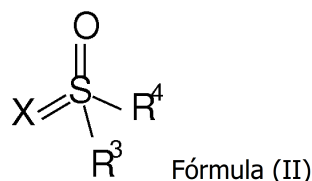


R<sup>5</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> representan independientemente uno de otro, -H, -NH<sub>2</sub>, -SH, -OH, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -COOH, -SO<sub>3</sub>H; y

20 donde R<sup>1</sup> no es H si R<sup>2</sup> es H o R<sup>2</sup> no es H si R<sup>1</sup> es H;

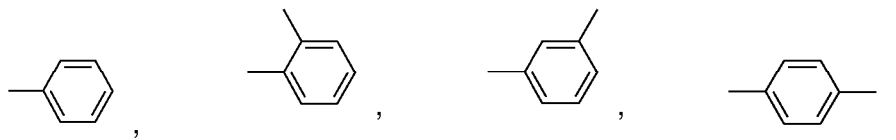
o sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína de los mismos, y



donde

=X representa =O, una pareja de electrones libres;

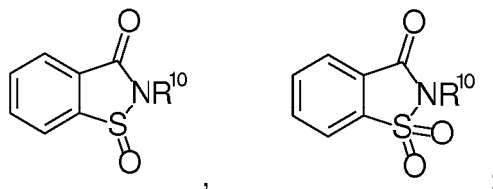
R<sup>3</sup> representa -R<sup>5</sup>, -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, -CH=CH-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub>, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -C≡CH, -CH<sub>2</sub>-C≡CH, -C≡C-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡CH, -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>3</sub>, -C≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -C(-NH<sub>2</sub>)=NH,



R<sup>4</sup> representa -R<sup>5</sup>, -OR<sup>5</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-NH<sub>2</sub>)-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-NH-CH<sub>3</sub>)-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-N(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-NH<sub>2</sub>)-CO-OCH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-NH<sub>2</sub>)-CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

r es un número entero de 0 a 4;

10 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan juntos una estructura de cadena lineal con el fin de construir una de las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de Fórmula (II)



R<sup>10</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H;

o sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína de los mismos y

donde el baño de galvanoplastia está exento de iones cloruro,

15 donde el baño de galvanoplastia comprende además iones sulfato,

donde la concentración de iones carboxilato en el baño de galvanoplastia varía de 5 g/l a 35 g/l, y

donde la concentración de la sustancia amortiguadora del pH en el baño de galvanoplastia varía de 50 g/l a 250 g/l.

20 La adición de un agente de coloración seleccionado de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) o la Fórmula (II) al baño de galvanoplastia citado antes da como resultado depósitos de cromo de color oscuro muy atractivo. La adición de más de un agente de coloración intensifica aún más el color oscuro o cambia el tono del color oscuro.

### Descripción detallada de la invención

25 La presente invención se refiere a un baño de galvanoplastia para depositar una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo de acuerdo con la reivindicación 1 y a un método para aplicar dicho baño de galvanoplastia de acuerdo con la reivindicación 10.

30 El baño de galvanoplastia para deposición de una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo no comprende iones halogenuro, en particular no contiene iones cloruro. Esta forma de realización del baño de la invención se denomina un baño basado en sulfato o electrolito a lo largo de la presente invención. El baño de galvanoplastia basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo está exento de iones halogenuro, en particular iones cloruro y/o iones bromuro. El baño de galvanoplastia basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo comprende iones sulfato y/o iones ferrosos.

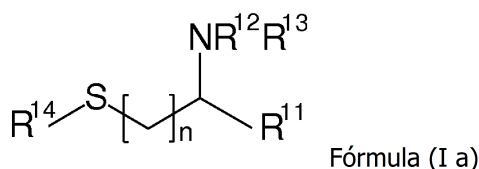
35 En otra forma de realización preferida de la presente invención el baño de galvanoplastia basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo comprende una mezcla de compuestos de Fórmula (I) o sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína de los mismos. En otra forma de realización preferida de la presente invención el baño de galvanoplastia basado en sulfato para deposición de una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo comprende una mezcla de compuestos de Fórmula (II) o sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína de los mismos.

En una forma de realización más preferida de la presente invención el baño de galvanoplastia basado en sulfato para

deposición de una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo comprende una mezcla de compuestos de Fórmulas (I) y (II) o sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína de los mismos.

5 En otra forma de realización preferida de la presente invención, el al menos un agente de coloración está seleccionado de compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula general (I), donde R<sup>1</sup> no es H si R<sup>2</sup> es H; o R<sup>2</sup> no es H si R<sup>1</sup> es H.

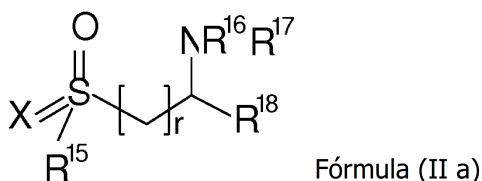
En otra forma de realización preferida de la presente invención, el al menos un agente de coloración está seleccionado de compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula general (I a):



donde

- 10 R<sup>11</sup> representa -COOH, -CO-OCH<sub>3</sub>, -CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH;  
 R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup>, independientemente uno de otro, representan -H, -CH<sub>3</sub>;  
 R<sup>14</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-COOH;  
 n y q tienen los significados definidos en la Fórmula (I).

15 En otra forma de realización preferida de la presente invención, el al menos un agente de coloración está seleccionado de compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula general (II a):



donde

- R<sup>15</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;  
 R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup>, independientemente uno de otro, representan -H, -CH<sub>3</sub>;  
 20 R<sup>18</sup> representa -COOH, -CO-OCH<sub>3</sub>, -CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;  
 =X y r tienen los significados definidos en la Fórmula (II).

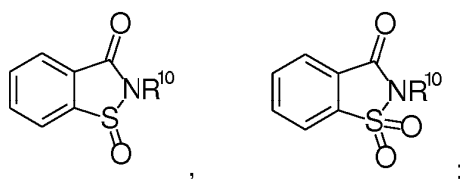
En otra forma de realización preferida de la presente invención, el al menos un agente de coloración está seleccionado de compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula (I), donde

R<sup>1</sup> es -OH, y

25 R<sup>2</sup> está seleccionado del grupo que consiste en -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH; y q tiene el significado definido en la Fórmula (I).

En otra forma de realización preferida de la presente invención, el al menos un agente de coloración está seleccionado de compuestos que contienen azufre que tienen la Fórmula (II), donde

30 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan juntos una estructura de cadena lineal con el fin de construir una de las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de Fórmula (II)

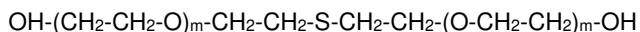


R<sup>10</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

En la forma de realización más preferida de la presente invención, el al menos un agente de coloración está seleccionado de compuestos que contienen azufre que comprenden:

- (1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol,
- 5 (2) Ácido tiazolidin-2-carboxílico,
- (3) Tiodiglicol etoxilato,
- (4) Ácido 2-amino-3-etilsulfanil-propiónico,
- (5) 3-(3-Hidroxi-propilsulfanil)-propan-1-ol,
- (6) Ácido 2-amino-3-carboximetilsulfanil-propiónico,
- 10 (7) 2-Amino-4-metilsulfanil-butan-1-ol,
- (8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico,
- (9) Ácido 2-amino-4-etilsulfanil-butírico,
- (10) Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propano-1-sulfónico,
- (11) Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propiónico,
- 15 (12) Tiomorfolina,
- (13) 2-[2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol,
- (14) 4,5-Dihidro-tiazol-2-ilamina,
- (15) Ácido tiociánico,
- (16) Ácido 2-amino-4-metanosulfinil-butírico,
- 20 (17) 1,1-Dioxo-1,2-dihidro-1λ<sup>6</sup>-benzo[d]isotiazol-3-ona,
- (18) Ácido prop-2-ino-1-sulfónico,
- (19) Metanosulfinilmetano, y
- (20) Ácido 2-(1,1,3-trioxo-1,3-dihidro-1λ<sup>6</sup>-benzo[d]isotiazol-2-il)-etanosulfónico.

25 Tiodiglicol etoxilato es comercializado por BASF SE con el nombre comercial Lugalvan® HS 1000. Se prepara por etoxilación de tiodiglicol bajo catálisis con KOH a una temperatura 130°C. El hidróxido de potasio usado se neutraliza mediante adición de ácido acético cuando finaliza la etoxilación. La etoxilación es conocida por los expertos en la técnica. Tiodiglicol etoxilato tiene la siguiente fórmula general



30 El peso molecular de tiodiglicol etoxilato es aproximadamente 1000 g/mol y m es aproximadamente 10 como se describe en el documento US 2011/0232679 A1.

Dependiendo de los sustituyentes de los compuestos que contienen azufre de la presente invención, puede conseguirse formar sales con ácidos o bases. Así, por ejemplo, si existen sustituyentes básicos o grupos en la molécula que contiene azufre, pueden formarse sales con ácidos orgánicos o inorgánicos. Ejemplos de ácidos adecuados para dicha formación de sal de adición de ácido son ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, 35 ácido cítrico, ácido fórmico y otros ácidos minerales o carboxílicos bien conocidos por los expertos en la técnica. Las sales se preparan poniendo en contacto la forma de base libre con una cantidad suficiente del ácido deseado para producir una sal de manera convencional.

Además, si existen sustituyentes o grupos ácidos en la molécula que contiene azufre, pueden formarse sales con bases inorgánicas y orgánicas tales como, por ejemplo, LiOH, NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, hidróxido de tetraalquilamonio y similares. 40

En el contexto de la presente invención, se pretende incluir todas las formas estereoisoméricas de los compuestos que contienen azufre de la presente invención, así como su amina cuaternaria, sal, solvato, estructura de betaína y formas tautoméricas, si las citadas formas y estructuras son posibles para los compuestos que contienen azufre de la presente invención.

El término "estereoisómero", tal como se usa en la presente memoria, incluye todas las posibles formas estereoisoméricas, incluyendo todas las formas quirales, diastereoméricas, racémicas y todas las formas de isómeros geométricos de un compuesto que contiene azufre.

5 El término "tautómero", tal como se usa en la presente memoria, incluye todas las formas tautoméricas posibles de los compuestos que contienen azufre de la presente invención.

La expresión "estructura de betaína", tal como se usa en la presente memoria, incluye un tipo específico de ion bipolar, es decir, un compuesto químico neutro con un grupo funcional catiónico cargado positivamente, tal como un ion amonio cuaternario que no tiene átomo de hidrógeno, y con un grupo funcional cargado negativamente, tal como un grupo carboxilato, que puede no estar en posición adyacente al sitio catiónico.

10 La concentración del al menos un agente de coloración de acuerdo con las Fórmulas (I) o (II) en los baños de galvanoplastia de la invención es de al menos 0,01 g/l, preferiblemente al menos 0,05 g/l, más preferiblemente al menos 0,1 g/l, incluso más preferiblemente 0,5 g/l y lo más preferible 1 g/l. La concentración del al menos un agente de coloración de acuerdo con las Fórmulas (I) o (II) en los baños de galvanoplastia de la invención es como máximo 100 g/l, preferiblemente como máximo 50 g/l, más preferiblemente como máximo 25 g/l, incluso más preferiblemente como máximo 10 g/l y lo más preferible como máximo 5 g/l.

La adición del agente de coloración seleccionado entre compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) o la Fórmula (II) o la adición de una mezcla de agentes de coloración seleccionados de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y/o la Fórmula (II) a los baños de galvanoplastia citados antes tiene como resultado depósitos de cromo de color oscuro muy atractivos.

20 Dependiendo del compuesto que contiene azufre o la mezcla de compuestos que contienen azufre empleados en los baños de galvanoplastia de la invención o por el método de electrodeposición de la invención, el color oscuro del depósito de cromo resultante varía en lo que se refiere a oscuridad o claridad y tono. El color oscuro del depósito de cromo resultante se midió mediante un colorímetro y el color se describe mediante el sistema de espacio de color  $L^*a^*b^*$  (introducido en 1976 por la Commission Internationale de l'Eclairage). El valor  $L^*$  indica claridad y  $a^*$  y  $b^*$  indican direcciones de color. Un valor positivo de  $a^*$  indica un color rojo mientras que un valor negativo de  $a^*$  significa un color verde. Un valor positivo de  $b^*$  indica un color amarillo y un valor negativo de  $b^*$  indica un color azul. Cuando los valores absolutos de  $a^*$  y  $b^*$  aumentan, la saturación de colores también aumenta. El valor de  $L^*$  varía de cero a 100, en el que cero indica negro y 100 significa blanco. Así, para los depósitos de cromo de la presente invención se desea un bajo valor de  $L^*$ .

30 Se midió que los valores de  $L^*$  de los depósitos de cromo de baños convencionales de cromo hexavalente sobre la parte superior de una capa de níquel brillante variaban en un intervalo entre 88 y 87. Se determinó que los valores  $L^*$  de los depósitos de cromo de baños convencionales de cromo trivalente que contenían menos de 120 ppm de iones de hierro II sobre la parte superior de una capa de níquel brillante variaban en un intervalo entre 84 y 80. Se cuantificó que los valores de  $L^*$  de depósitos de cromo de baños de cromo trivalente que contenían entre 120 y 450 ppm de iones de hierro II de una capa de níquel brillante variaban en un intervalo entre 82 y 78.

Los valores de  $L^*$  de los depósitos de cromo oscuro de la presente invención varían de  $< 78$  a 50, preferiblemente de 75 a 55, más preferiblemente de 70 a 60, incluso más preferiblemente de 65 a 55, y lo más preferible de 60 a 50. Así, el color oscuro de los depósitos de cromo oscuro de la presente invención varía de negro grisáceo a gris oscuro.

40 Los valores de  $b^*$  de los depósitos de cromo oscuro de la presente invención están en el intervalo de -7,0 a +7,0, preferiblemente en el intervalo de -5,0 a +5,0, y más preferiblemente en el intervalo de -3,0 a +3,0. Así, el tono del color oscuro de los depósitos de cromo oscuro de la presente invención varía de amarillento o pardusco a azulado o grisáceo.

45 Los valores de  $a^*$  de los depósitos de cromo oscuro de la presente invención están en el intervalo de -2,0 a +2,0. Así, el tono de color oscuro de los depósitos de cromo oscuro de la presente invención apenas se ve afectado por el valor de  $a^*$  y las pequeñas desviaciones de  $a^*$  en el color de los depósitos de cromo oscuro no son visibles por el ojo humano. Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  para los depósitos de cromo producidos con un baño de galvanoplastia y por un método de la presente invención se muestran para un espectro de agentes de coloración individuales en la Tabla 1.

50 Los valores de  $L^*$  para revestimientos de cromo obtenidos con los baños de galvanoplastia de la invención que contienen un solo agente de coloración, están siempre por debajo de 78. Así, los revestimientos de cromo obtenidos con los baños de galvanoplastia de la invención que contienen un agente de coloración son siempre más oscuros que el revestimiento de cromo resultante del baño de galvanoplastia sin ninguno de los agentes de coloración de la presente invención. Además, los revestimientos de cromo obtenidos con los baños de galvanoplastia de la invención que contienen un agente de coloración también son más oscuros que los revestimientos resultantes de baños convencionales de cromo hexavalente o trivalente o de baños de cromo que contienen iones de hierro II citados antes.

55 El color oscuro de los depósitos de cromo oscuro que son el resultado de baños de electrodeposición que contienen más de un agente de coloración es siempre más oscuro que los depósitos de cromo obtenidos con un baño de electrodeposición que contiene un solo agente de coloración, cuando se aplica en concentraciones similares.



5 En otra forma de realización preferida de la presente invención los baños de galvanoplastia comprenden mezclas de dos o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I). Son mezclas más preferidas las de dos o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I), donde al menos un agente de coloración está seleccionado del grupo de compuestos que contienen azufre: (1), (7), (8), (9), (10), (13), (14) y (15). Las más preferidas son mezclas de dos o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I), donde al menos un agente de coloración está seleccionado del grupo de compuestos que contienen azufre: (1), (8), (13) y (15).

10 En otra forma de realización preferida de la presente invención los baños de galvanoplastia comprenden mezclas de dos o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (II). Son mezclas más preferidas las de dos o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (II), donde al menos un agente de coloración está seleccionado del grupo de compuestos que contienen azufre: (16), (17) y (20). Las más preferidas son mezclas de dos o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (II), donde al menos un agente de coloración está seleccionado del grupo de compuestos que contienen azufre: (16) y (17).

20 En otra forma de realización preferida de la presente invención el baño de galvanoplastia comprende mezclas de uno o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) con uno o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (II). Son mezclas más preferidas las de dos o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II), donde al menos un agente de coloración está seleccionado del grupo de compuestos que contienen azufre: (1), (7), (8), (9), (10), (13), (14) y (15). Además, son mezclas más preferidas las de dos o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II), donde al menos un agente de coloración está seleccionado del grupo de compuestos que contienen azufre: (16), (17) y (20). Mezclas incluso más preferidas son las de compuestos (1), (7), (8), (9), (10), (13), (14) y (15) con cualquiera de los compuestos (16), (17) y (20). Las más preferidas son mezclas de compuestos (1) y/o (8) con (15) y/o (17).

30 La adición de más de un agente de coloración, es decir, una mezcla de agentes de coloración, seleccionados de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y/o la Fórmula (II) a los baños de galvanoplastia citados antes también tiene como resultado depósitos de cromo de color oscuro muy atractivos. Si una mezcla de compuestos que contienen azufre de acuerdo con la Fórmula (I) y/o la Fórmula (II) está presente en los baños de galvanoplastia de la invención, el color oscuro de los depósitos de cromo de la invención es incluso más oscuro o tiene un tono modificado en comparación con los baños de galvanoplastia de la invención que contienen un solo agente de coloración.

35 Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  para depósitos de cromo producidos con un baño de galvanoplastia basado en cloruro y mediante un método de la presente invención usando mezclas de agentes de coloración se proporcionan en las Tablas 2, 5 y 7.

40 Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  para depósitos de cromo producidos con un baño de galvanoplastia basado en sulfato y mediante un método de la presente invención usando mezclas de agentes de coloración se proporcionan en el Ejemplo 8 y la Tabla 8.

Adicionalmente, la deposición de cromo mediante baños de galvanoplastia y el método de galvanoplastia de la presente invención proporciona una distribución uniforme del color oscuro sobre piezas de trabajo con revestimiento galvanoplástico planas, así como sobre piezas de trabajo con una superficie con estructura compleja. Esto se muestra en el Ejemplo 5 y la Tabla 5.

45 Por otro lado, la estructura, es decir, la apariencia brillante o mate, de la superficie de la pieza de trabajo o de al menos una capa de metal adicional que se deposita sobre la parte superior de la superficie de la pieza de trabajo y bajo la capa de cromo oscuro de la invención se conserva empleando los constituyentes de los baños de galvanoplastia de la invención y el método de galvanoplastia de la invención dentro de determinados intervalos de concentración como se describe en el presente documento. Así, los baños de galvanoplastia y el método de galvanoplastia de la presente invención también son adecuados para producir capas de cromo oscuro sobre piezas de trabajo, donde las capas de cromo oscuro presentan diferentes grados de apariencia de brillo o mate. Preferiblemente, los baños de galvanoplastia y el método de galvanoplastia de la presente invención se emplean para generar una capa de cromo oscuro brillante o lustrosa sobre piezas de trabajo.

55 Los baños de galvanoplastia de la invención además comprenden iones de cromo trivalente. La concentración de los iones de cromo trivalente en los baños de galvanoplastia varía de 5 g/l a 25 g/l, más preferiblemente de 5 g/l a 20 g/l y lo más preferible de 8 g/l a 20 g/l. La concentración de los iones de cromo trivalente en los baños de galvanoplastia basados en cloruro varía de 15 g/l a 25 g/l, más preferiblemente de 18 g/l a 22 g/l y lo más preferible es 20 g/l. La concentración de los iones de cromo trivalente en los baños de galvanoplastia basados en sulfato varía de 5 g/l a 20 g/l, más preferiblemente de 5 g/l a 15 g/l, y lo más preferible de 8 g/l a 20 g/l. Los iones de cromo trivalente se pueden

introducir en forma de cualquier sal soluble y compatible en el baño tal como cloruro de cromo hexahidratado, sulfato de cromo, formiato de cromo, acetato de cromo, sulfato de cromo básico ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), alumbre de cromo ( $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) y similares. Preferiblemente, los iones de cromo se introducen en forma de sulfato de cromo básico.

- 5 Preferiblemente, los baños de galvanoplastia están sustancialmente exentos de cromo hexavalente, y preferiblemente el cromo de la solución está sustancialmente presente como cromo trivalente antes de la galvanoplastia.

El baño de galvanoplastia de la invención comprende iones carboxilato. Los iones carboxilato actúan como un agente complejante de los iones de cromo presentes manteniéndolos en solución. Los iones carboxilato comprenden iones formiato, iones acetato, iones citrato, iones malato o sus mezclas, de los cuales se prefieren el ion formiato o el ion malato. En baños de galvanoplastia basados en cloruro los iones carboxilato comprenden iones formiato, iones acetato, iones citrato, o sus mezclas, de los cuales se prefieren los iones formiato. En baños de galvanoplastia basados en sulfato de acuerdo con la invención los iones carboxilato comprenden iones citrato, iones malato y sus mezclas, de los cuales se prefiere el ion malato. Los iones carboxilato se emplean en concentraciones que varían de 5 g/l a 35 g/l, más preferiblemente de 8 g/l a 30 g/l, lo más preferible de 8 g/l a 25 g/l. En baños de galvanoplastia basados en cloruro los iones carboxilato se emplean en concentraciones que varían de 15 g/l a 35 g/l, más preferiblemente de 20 g/l a 30 g/l. En baños de galvanoplastia basados en sulfato los iones carboxilato se emplean en concentraciones que varían de 5 g/l a 35 g/l, más preferiblemente de 8 g/l a 20 g/l. Una relación molar de grupos carboxilato con respecto a iones de cromo de 1:1 a 1,5:1 se usa con relaciones de 1,1:1 a 1,2:1 preferidas. También se pueden emplear aminoácidos tales como glicina o ácido aspártico como agentes de formación de complejos.

20 Los baños de galvanoplastia de la invención comprenden además al menos una sustancia amortiguadora de pH. La al menos una sustancia amortiguadora de pH en los baños de galvanoplastia puede ser cualquier sustancia que presente propiedades de amortiguación de pH, tal como ácido bórico, borato de sodio, un ácido carboxílico, un agente complejante, un aminoácido, un sulfato de aluminio, más preferiblemente ácido bórico o borato de sodio. La concentración de la sustancia amortiguadora de pH en el baño de galvanoplastia varía de 50 g/l a 250 g/l, más preferiblemente de 50 g/l a 150 g/l. En el caso de ácido bórico o borato de sodio la concentración de iones borato varía de 50 g/l a 70 g/l, más preferiblemente de 55 g/l a 65 g/l.

En una forma de realización, el baño de galvanoplastia basado en cloruro comprende además iones cloruro. La cantidad puede variar hasta la máxima permitida por consideraciones de solubilidad. En general, se introduce el cloruro en el baño como el anión de la sal de conductividad, por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio; como cloruro de cromo que puede usarse opcionalmente para aportar al menos parte del cromo requerido, y/o como ácido clorhídrico, que es un medio adecuado para ajustar el pH del baño. El contenido de cloruro varía de 50 g/l a 200 g/l, más preferiblemente de 100 g/l a 150 g/l.

En una forma de realización, el baño de galvanoplastia basado en cloruro comprende además iones bromuro. La concentración de iones bromuro en el baño de galvanoplastia varía de 5 g/l a 20 g/l, más preferiblemente de 10 g/l a 15 g/l. Los iones bromuro se pueden introducir en forma de cualquier sal soluble en el baño, tal como bromuro de amonio, bromuro de potasio y bromuro de sodio.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, los baños de galvanoplastia comprenden además iones ferrosos. La concentración de iones ferrosos en el baño de galvanoplastia varía de 40 mg/l a 280 mg/l. Los iones ferrosos se pueden introducir en forma de cualquier sal soluble en el baño, tal como sulfato ferroso. Los iones ferrosos se usan preferiblemente en baños de galvanoplastia de cromo trivalente basados en cloruro.

Los iones ferrosos tienen diversos efectos beneficiosos sobre el rendimiento de la galvanoplastia y sobre los depósitos de cromo obtenidos mediante los baños de galvanoplastia de la invención.

Si el electrolito de la invención contiene adicionalmente iones ferrosos, se mejora la velocidad de deposición del cromo. Esto se muestra en el Ejemplo 6 en el que se usó el electrolito base del Ejemplo 1 (basado en cloruro) que adicionalmente contenía agente de coloración (17). El grosor de cada capa de cromo resultante y su contenido de hierro codepositado se midieron mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (espectrometría XRF), que es bien conocida para los expertos en la técnica. Los detalles de las mediciones de espectrometría XRF se describen en el Ejemplo 6.

Si el electrolito no contiene iones ferrosos, la capa de cromo obtenida tenía un grosor de únicamente 0,06  $\mu\text{m}$  (Tabla 6). Si el electrolito contenía 200 mg/l de iones ferrosos pero sin agente de coloración, la capa de cromo obtenida tenía un grosor mucho mejor de 0,88  $\mu\text{m}$ . Curiosamente, si el electrolito contenía la misma cantidad de iones ferrosos más agente de coloración (17), la capa de cromo obtenida también tenía un grosor mayor (0,21  $\mu\text{m}$ ) que sin iones ferrosos. Así, parece que el agente de coloración reduce la velocidad de deposición de cromo. Por el contrario, los iones ferrosos potencian la velocidad de deposición y este efecto está todavía activo en presencia de un agente de coloración. Así, los iones ferrosos contrarrestan de manera beneficiosa y anulan el efecto del agente de coloración sobre la velocidad de deposición.

Además, la presencia de iones ferrosos en el electrolito de la invención tiene efectos beneficiosos sobre las capas de cromo depositadas. Si el electrolito de la invención, en particular el electrolito basado en cloruro, contiene

adicionalmente iones ferrosos, se evitan varios defectos de las capas de cromo, tales como turbidez blanca en áreas de alta densidad de corriente y apariencia rayada o manchada de las capas de cromo. En lugar de ello, las capas de cromo se depositan uniformemente con una buena potencia de descarga y muestran un color y tono uniformes.

5 Adicionalmente, los iones ferrosos presentes en los electrolitos de la invención contribuyen al color oscuro de los depósitos de cromo. Ya se ha mencionado que los valores de  $L^*$  de los depósitos de cromo de baños de cromo trivalente que contienen iones ferrosos en la parte superior de una capa de níquel brillante varían de 84 a 78. En el Ejemplo 7 se usó el electrolito base del Ejemplo 1 con diferentes concentraciones de iones ferrosos mientras que la concentración de uno o más agentes de coloración se mantuvo constante. Además, se depositaron capas de cromo a partir del electrolito base del Ejemplo 1 que no tenía ni agentes de coloración ni iones ferrosos como ejemplo comparativo. Se midieron los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de las capas de cromo depositadas a partir de estos electrolitos (Tabla 7). El valor de  $L^*$  para el ejemplo comparativo fue de 82,6. Los valores de  $L^*$  de los depósitos resultantes de electrolito que contenía uno o más agentes de coloración (iones no ferrosos) son normalmente de aproximadamente 10 unidades o incluso menos que el valor  $L^*$  del experimento de control. Así, los depósitos de cromo resultantes de electrolitos que contienen agentes de coloración pero no iones ferrosos son ya mucho más oscuros que el ejemplo comparativo. Los valores de  $L^*$  de depósitos procedentes del electrolito que contiene iones ferrosos además de agentes de coloración muestran que los depósitos de cromo se vuelven más oscuros con concentraciones crecientes de iones ferrosos. Así, los iones ferrosos contribuyen al color oscuro de los depósitos de cromo, incluso en presencia de agentes de coloración.

20 Esto está apoyado adicionalmente por los descubrimientos presentados en el Ejemplo 6 (véase anteriormente). En este Ejemplo también se midió el contenido de hierro codepositado en las capas de cromo. Las capas de cromo depositadas a partir del electrolito que contiene 200 mg/l de iones ferrosos pero sin agente de coloración mostraron un contenido de hierro entre 7,5 y 7,8%. El mismo electrolito que contenía un agente de coloración además de iones ferrosos dio como resultado un depósito de cromo que contenía aproximadamente 3 veces de hierro. Este elevado aumento inesperado en la codeposición de hierro en un depósito de cromo cuando está presente un agente de coloración de la presente en el electrolito contribuye adicionalmente al color oscuro de los depósitos de cromo.

25 Así, la contribución de los iones ferrosos al color más oscuro de los depósitos de cromo de la presente invención no solo se debe al efecto ya conocido de los iones ferrosos para producir un tono más oscuro en los depósitos de cromo. El color oscuro del depósito de cromo de la presente invención se basa también en un efecto sinérgico entre iones ferrosos y los agentes de coloración en un baño de la presente invención que da como resultado una cantidad considerablemente más alta de hierro codepositado.

30 Los efectos beneficiosos de iones ferrosos en los baños de galvanoplastia de la presente invención se observan principalmente cuando los iones ferrosos están en el intervalo de concentración dado antes. La deposición de capas de cromo oscuro a partir del electrolito de la invención también es posible sin iones ferrosos o con iones ferrosos por debajo o por encima del intervalo de concentración descrito. Pero en el caso de electrolitos basados en cloruro, las capas de cromo resultantes muestran con frecuencia los defectos descritos antes.

35 Adicionalmente, el baño de galvanoplastia comprende además cantidades controladas de sales de conductividad que normalmente comprenden sales de metal alcalino o metales alcalinotérreos y ácidos fuertes tales como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Entre las sales de conductividad adecuadas están sulfatos y cloruros de potasio y de sodio así como también cloruro de amonio y sulfato de amonio. Las sales de conductividad se emplean normalmente en cantidades que varían de 1 g/l a 300 g/l o más para obtener la conductividad requerida.

40 El baño de galvanoplastia puede comprender además al menos un tensioactivo. El al menos un tensioactivo usado en el baño de galvanoplastia es típicamente catiónico o preferiblemente aniónico, por ejemplo, sulfosuccinatos tales como diamil sulfosuccinato de sodio, alquil benceno sulfonato que tienen de 8 a 20 átomos de carbono alifáticos, tales como dodecil benceno sulfonato de sodio; alquil sulfatos que tienen de 8 a 20 átomos de carbono, tales como lauril sulfato de sodio; alquil éter sulfatos, tales como lauril polietoxi sulfatos de sodio; y alcoholes grasos tales como alcohol octílico. Sin embargo, se ha determinado que la naturaleza exacta del tensioactivo no resulta crítica para el rendimiento del baño de galvanoplastia de la presente invención. La concentración de tensioactivo en el baño de galvanoplastia se emplea en cantidades que varían de 0,001 g/l a 0,05 g/l, más preferiblemente de 0,005 g/l a 0,01 g/l.

45 El valor de pH del baño de galvanoplastia varía entre 2,0 - 4,0. Si el baño de galvanoplastia de la invención está exento de iones halogenuro, en particular de iones cloruro, el valor de pH varía preferiblemente entre 3,0 y 4,0, más preferiblemente entre 3,4 - 3,6. Si el baño de galvanoplastia también contiene iones cloruro, el valor de pH varía preferiblemente entre 2,5 - 3,2, más preferiblemente entre 2,6 - 3,1. El valor de pH del baño de galvanoplastia se ajusta con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

50 Los baños de galvanoplastia de la presente invención no comprenden cobalto, níquel, iones fluoruro o fosfato. Los baños de galvanoplastia de la invención tampoco comprenden compuestos que contienen flúor o fósforo. Los depósitos de cromo oscuro de la presente invención únicamente se obtienen mediante los baños de galvanoplastia de la invención que comprenden los agentes de coloración de acuerdo con las Fórmulas (I) y (II) y opcionalmente iones ferrosos. No se requieren compuestos que contengan níquel, cobalto, flúor o fósforo para obtener los depósitos de cromo mediante los baños de galvanoplastia y el método de la presente invención.

Los componentes descritos antes de los baños de galvanoplastia de la invención se disuelven en agua.

Los baños de galvanoplastia pueden formarse disolviendo sales solubles en agua de las especies requeridas en agua en una cantidad suficiente para proporcionar la concentración deseada. Las especies catiónicas pueden añadirse, si se desea, de forma total o parcial como bases tales como, por ejemplo, amoníaco acuoso. Las especies aniónicas pueden añadirse, al menos en parte, como ácidos, por ejemplo, ácido clorhídrico, sulfúrico, bórico, fórmico, acético, málico o cítrico. El baño se puede preparar a temperatura elevada.

En otra forma de realización preferida de la presente invención los baños de galvanoplastia se forman como se muestra a continuación. En primer lugar, se disuelve la sustancia amortiguadora de pH en 2/3 partes del agua requerida a 60°C. A continuación, se añaden las sales de conductividad y la sal de cromo al tiempo mientras se enfría la solución por debajo de 35°C. A continuación, se añaden el ácido carboxílico, opcionalmente la sal de hierro y el tensioactivo y se ajusta el pH hasta el intervalo entre 2,6 y 3,2, para el baño de galvanoplastia basado en cloruro y hasta 3,0 a 4,0 para el baño de galvanoplastia basado en sulfato. El electrolito se encuentra listo para su uso tras la adición del compuesto que contiene azufre o los compuestos que contienen azufre y posterior ajuste de pH a los intervalos citados antes.

La presente invención se refiere además a un método para electrodepositar una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo. El método para electrodepositar una capa de cromo oscuro comprende electrodepositar dicha pieza de trabajo con un baño de galvanoplastia como el definido antes. El método para electrodepositar una capa de cromo oscuro genera capas de cromo oscuro sobre piezas de trabajo con valores de  $L^*$ ,  $b^*$  y  $a^*$  como se ha descrito antes.

Con más detalle, el método de la invención para electrodepositar una capa de cromo oscuro comprende las etapas de

- (i) disponer una pieza de trabajo,
- (ii) poner en contacto la pieza de trabajo con el baño de galvanoplastia de la invención como se ha definido antes, y
- (iii) electrificar catódicamente la pieza de trabajo.

El método para electrodepositar una capa de cromo oscuro también puede comprender etapas adicionales tales como limpiar la pieza de trabajo, un pretratamiento para activación, un pretratamiento para proporcionar al menos una capa de metal adicional sobre la pieza de trabajo, un postratamiento del depósito de cromo oscuro con el fin de mejorar la resistencia frente a la corrosión.

Así, el método de la invención para electrodepositar una capa de cromo oscuro puede comprender las etapas de

- (i) disponer una pieza de trabajo,
- (ii) revestir la pieza de trabajo con al menos una capa de metal adicional gracias a un medio electrolítico o no electrolítico,
- (iii) poner en contacto la pieza de trabajo con el baño de galvanoplastia de la invención como se ha definido antes, y
- (iv) electrificar catódicamente la pieza de trabajo.

La etapa (ii) puede repetirse de acuerdo con el número deseado de capas de metal adicionales revestidas sobre la pieza de trabajo antes de electrodepositar la capa de cromo oscuro de la invención.

La pieza de trabajo puede limpiarse mediante desengrasado electrolítico.

De forma alternativa, la pieza de trabajo puede exponerse a ácido sulfúrico de 10% en volumen para activación antes de la puesta en contacto con el baño de galvanoplastia de acuerdo con la invención. Las piezas de trabajo que van a someterse a galvanoplastia para depositar una capa de cromo oscuro se someten a pretratamientos convencionales de acuerdo con las prácticas bien conocidas de la técnica anterior. El pretratamiento puede comprender revestir la pieza de trabajo con al menos una capa de metal adicional, es decir, una capa de metal o una secuencia de diversas capas de metal diferentes, mediante un medio electrolítico o no electrolítico. La al menos una capa de metal adicional puede comprender cromo, paladio, plata, estaño, cobre, cinc, hierro, cobalto o níquel o una aleación de los mismos; preferiblemente níquel. La superficie de la al menos una capa de metal adicional puede exhibir diferentes apariencias o estructuras, tales como brillante o lustrosa; mate o apagada, o rugosa, microporosa o microfisurada. La apariencia o la estructura de la al menos una capa de metal adicional es conservada por la capa de cromo oscuro obtenida mediante el baño de galvanoplastia de la invención y el método de galvanoplastia de la invención. La última capa de metal adicional es una que está dispuesta directamente sobre la parte superior de la superficie de la pieza de trabajo o sobre la parte superior de un apilamiento de diversas capas de metal adicionales ya revestida sobre la pieza de trabajo, y por debajo de la capa de cromo oscuro de la invención. Si la capa de cromo oscuro de la invención se deposita sobre la superficie de la pieza de trabajo o la superficie de la última capa de metal adicional que tiene una estructura o apariencia mate, la capa de cromo oscuro de la invención conserva la estructura o apariencia mate de la

- 5 capa subyacente. Ejemplos de la última capa de metal adicional que tiene una estructura o apariencia mate son una capa de níquel mate o una capa de cobre mate. Si la capa de cromo oscuro de la invención se deposita sobre la superficie de la pieza de trabajo o la superficie de la última capa de metal adicional que tiene estructura o apariencia brillante, la capa de cromo oscuro de la invención conserva la estructura o la apariencia brillante de la superficie subyacente.
- 10 El baño y el método de galvanoplastia de la presente invención son particularmente eficaces para electrodepositar capas de cromo oscuro sobre piezas de trabajo que se han sometido a al menos una operación de galvanoplastia de níquel anterior. El baño y método de galvanoplastia de la presente invención son especialmente efectivos para electrodepositar capas de cromo oscuro brillantes sobre piezas de trabajo que se han sometido a una operación de galvanoplastia de níquel brillante anterior.
- 15 Así, la pieza de trabajo puede someterse a un pretratamiento adecuado de acuerdo con técnicas bien conocidas para proporcionar al menos una capa de níquel mediante un método electrolítico o no electrolítico antes de que esta entre en contacto con el baño de galvanoplastia de acuerdo con la invención.
- Opcionalmente, el depósito de cromo oscuro se pretrata con una posinmersión y posteriormente se seca para mejorar la resistencia a la corrosión.
- 20 El aclarado con agua entre cada etapa del proceso va seguido de forma adecuada por un secado tras el último aclarado.
- 25 La pieza de trabajo puede comprender diferentes sustratos, por ejemplo, sustratos eléctricamente conductores o sustratos no conductores. El método de la presente invención puede emplearse para electrodepositar capas de cromo oscuro sobre sustratos ferrosos o de níquel convencionales, aceros inoxidable así como sustratos no ferrosos tales como cobre, níquel, aluminio, cinc o aleaciones de los mismos. El método de la presente invención también puede emplearse para electrodepositar capas de cromo oscuro sobre sustratos de plástico que han sido sometidos a un pretratamiento adecuado de acuerdo con técnicas bien conocidas para proporcionar un revestimiento eléctricamente conductor sobre el mismo, tal como una capa de níquel o una capa de cobre. Tales plásticos incluyen ABS, poliolefina, PVC y polímeros de fenol-formaldehído.
- 30 La pieza de trabajo se pone en contacto con los baños de galvanoplastia de acuerdo con la presente invención sumergiendo el sustrato en el baño de galvanoplastia.
- La pieza de trabajo se electrifica catódicamente para electrodepositar las capas de cromo oscuro y la electrodeposición continúa hasta obtener el color oscuro deseado y/o hasta obtener el grosor deseado. Esto se obtiene poniendo en contacto la pieza de trabajo con un baño de galvanoplastia de la invención y electrificación catódica de la pieza de trabajo durante 2 minutos a 7 minutos, preferiblemente de 3 minutos a 5 minutos.
- 35 El grosor de las capas de cromo oscuro resultantes varía de 0,05  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1  $\mu\text{m}$  a 0,7  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 0,15  $\mu\text{m}$  a 0,3  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferiblemente de 0,3  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 40 Las densidades de corriente del cátodo durante la electrodeposición de capas de cromo oscuro pueden variar de 5 a 25 amperios por decímetro cuadrado ( $\text{A}/\text{dm}^2$ ), preferiblemente las densidades de corriente varían de 5  $\text{A}/\text{dm}^2$  a 20  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Densidades de corriente de cátodo durante la electrodeposición de capas de cromo oscuro de baños de galvanoplastia basados en cloruro pueden variar de 5 a 25  $\text{A}/\text{dm}^2$ , preferiblemente de 10  $\text{A}/\text{dm}^2$  a 20  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Densidades de corriente de cátodo durante la electrodeposición de capas de cromo oscuro de baños de galvanoplastia basados en sulfato pueden variar de 5 a 10  $\text{A}/\text{dm}^2$ .
- 45 Ánodos normalmente empleados para electrodepositar capas de cromo oscuro son ánodos inertes tales como grafito, titanio platinizado, platino, o ánodos de titanio revestidos de óxido de platino o de iridio. ánodos normalmente empleados para electrodepositar capas de cromo oscuro desde baños de electrodeposición basados en cloruro son grafito, titanio platinizado o ánodos de platino. Ánodos normalmente empleados para electrodepositar capas de cromo oscuro desde baños de galvanoplastia basados en sulfato son ánodos de titanio platinizado o ánodos de titanio revestidos con óxido de platino o de iridio.
- 50 La temperatura del baño de galvanoplastia se mantiene durante la galvanoplastia en un intervalo de 30°C a 60°C, preferiblemente de 30°C a 40°C, y preferiblemente de 50°C a 60°C. La temperatura del baño de galvanoplastia basado en cloruro se mantiene durante la galvanoplastia en un intervalo de 30°C a 40°C, preferiblemente de 30°C a 35°C. La temperatura del baño de galvanoplastia basado en sulfato se mantiene durante la galvanoplastia dentro de un intervalo de 50°C a 60°C, preferiblemente de 53°C a 57°C.
- Se entiende que aquí y en cualquier otra parte de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, el intervalo y los límites de las proporciones se pueden combinar.
- La presente invención se refiere además a una pieza de trabajo obtenible por un método para electrodepositar una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo como se ha descrito antes.

La presente invención se refiere también a una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo obtenible por un método para electrodepositar una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo como se ha descrito antes.

5 La presente invención se refiere además a una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo, donde la capa de cromo oscuro tiene un color oscuro con un valor de  $L^*$  que varía de  $< 78$  a  $50$ , un valor  $b^*$  que varía de  $-7,0$  a  $+7,0$ , y un valor de  $a^*$  que varía de  $-2,0$  a  $+2,0$ .

10 Además, la invención se refiere a depósitos de cromo oscuro y piezas de trabajo que llevan depósitos de cromo oscuro así como también a su aplicación con fines decorativos. Las aplicaciones de depósitos de cromo oscuro y las piezas de trabajo que llevan depósitos de cromo oscuro de la presente invención incluyen accesorios para el comercio, accesorios sanitarios (tales como llaves, machos y fijaciones para ducha), piezas de automóviles (tales como parachoques, tiradores para puertas, rejillas de aire y otros guarnecidos decorativos), mobiliario doméstico, artículos de ferretería, joyería, componentes de audio y video, herramientas manuales, instrumentos musicales y similares.

Con el fin de ilustrar la composición y el proceso de la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos específicos. Se entenderá que los ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos y no pretenden limitar la invención como se describe en el presente documento y se explica en las reivindicaciones adjuntas.

### 15 Ejemplos

Ejemplo 1

Deposición de capas de cromo oscuro mediante baños de galvanoplastia basados en cloruro que contienen un agente de coloración cada uno.

Se usaron paneles de cobre (99 mm x 70 mm) como piezas de trabajo.

20 Limpieza:

Se limpiaron primero los paneles de cobre por desengrasado electrolítico con Uniclean® 279 (producto de Atotech Deutschland GmbH), 100 g/l a temperatura ambiente (TA). A continuación, se decaparon los paneles de cobre con  $H_2SO_4$  al 10% en volumen y se aclararon con agua.

Galvanoplastia de níquel:

25 Se revistieron por galvanoplastia los paneles de cobre limpios con una capa de níquel brillante durante 10 minutos a 4 A/dm<sup>2</sup> con electrolito Makrolux® NF (producto de Atotech Deutschland GmbH).

Deposición de una capa de cromo oscuro brillante:

Se preparó un baño de galvanoplastia base que consistía en los siguientes ingredientes:

60 g/l	Acido bórico
12 g/l	Bromuro de aluminio
100 g/l	Cloruro de amonio
110 g/l	Cloruro de potasio
128 g/l	Sulfato de cromo básico
22 g/l	Ácido fórmico
0,1 g/l	Diamil sulfosuccinato de sodio
0,43 g/l	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Se ajustó el valor de pH a 2,7 con ácido clorhídrico al 32% o amoníaco al 33%.

30 Se añadió un agente de coloración de la presente invención al baño de galvanoplastia base a una concentración como la mostrada en la Tabla 1.

35 El baño de galvanoplastia que contenía un agente de coloración se introdujo en una célula de Hull que tenía un ánodo de grafito y se instaló un panel de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel como cátodo. Se hizo pasar una corriente de galvanoplastia de 5A a través de la solución durante 3 minutos a 35°C. Se depositó cromo oscuro de aproximadamente 10 A/dm<sup>2</sup> sobre la parte superior del panel de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel. A continuación, los paneles con revestimiento galvanoplástico de cromo se aclararon con agua.

A modo de ejemplo comparativo, se depositó una capa de cromo sobre el panel de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel usando las mismas condiciones que se han descrito antes pero en ausencia de agente de

coloración alguno.

5 Se midió el color de las capas de cromo obtenidas sobre los paneles de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel mediante un colorímetro (Dr. Lange LUCI 100). La calibración se realizó con un patrón negro y blanco. La medición de color se realizó en una zona en el centro de los paneles. El área de medición recae sobre el panel a 2 cm a 3 cm desde el borde inferior y a 3 cm a 4 cm desde el borde del panel que se encuentra al lado del ánodo. El centro de los paneles corresponde al área de densidad de corriente media (MCD) de los paneles. Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  resultantes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Color de la capa de cromo oscuro obtenida para cada agente de coloración presente en el baño de galvanoplastia.

N.º	Agente de coloración	Concentración g/l	Color $L^*$ $a^*$ $b^*$
(1)	2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	23,6 g/l	76,5 0,0 0,8
(2)	Ácido tiazolidin-2-carboxílico	0,3 g/L	78,0 0,0 0,8
(3)	Tiodiglicol etoxilato	5 g/L	71,2 0,2 2,4
(4)	Ácido 2-amino-3-etilsulfanil-propiónico	2 g/L	70,6 -0,2 0,8
(5)	3-(3-Hidroxi-propilsulfanil)-propan-1-ol	4,8 g/L	71,8 -0,2 0,6
(6)	Ácido 2-amino-3-carboximetilsulfanil-propiónico	0,2 g/L	78,0 -0,0 0,6
(7)	2-Amino-4-metilsulfanil-butan-1-ol	1,8 g/L	75,9 0,0 1,0
(8)	Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	4,1 g/L	69,3 0,0 0,1
(9)	Ácido 2-amino-4-etilsulfanil-butírico	1,0 g/L	72,8 0,0 0,7
(10)	Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propano-1-sulfónico	0,2 g/L	73,0 0,3

ES 2 774 265 T3

N.º	Agente de coloración	Concentración g/l	Color L* a* b*
			2,3
(11)	Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propiónico	0,5 g/L	69,8 0,3 2,7
(12)	Tiormorfolina	3 g/L	73,7 0,1 1,1
(13)	2-[2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2 g/L	71,3 0,0 1,5
(14)	4,5-Dihidro-tiazol-2-ilamina	0,1 g/L	76,3 0,1 1,3
(15)	Tiocianato de sodio	1,5 g/L	65,5 0,6 4,3
(16)	Ácido 2-amino-4-metanosulfonil-butírico	2,0 g/L	74,6 0,0 0,8
(17)	1,1-Dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona	2 g/L	72,4 0,4 2,9
(18)	Prop-2-in-1-sulfonato de sodio	0,5 g/L	73,8 0,1 1,3
(19)	Metanosulfonilmetano	1,5 g/L	76,7 0,1 1,5
(20)	Ácido 2-(1,1,3-trioxi-1,3-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-2-il)- etanosulfónico	3 g/L	73,6 0,4 2,0
	Ejemplo Comparativo	---	82,8 0,1 0,8

La capa de cromo obtenida con el baño de galvanoplastia que no contiene agente de coloración como ejemplo comparativo tiene un valor de L\* de 82,8. El valor de L\* para los revestimientos de cromo obtenidos con el baño de galvanoplastia de la invención que contienen un agente de coloración es siempre menor de 78. Así, los revestimientos



de cromo obtenidos con el baño de galvanoplastia que contiene un agente de coloración son siempre más oscuros que el resultante del ejemplo comparativo. Además, los revestimientos de cromo obtenidos con el baño de galvanoplastia de la invención que contiene un agente de coloración también son más oscuros que los revestimientos resultantes de baños de cromo trivalente o hexavalente convencionales o de baños de cromo que contienen iones de hierro II como se describe en la página 15.

Los revestimientos de cromo obtenidos con el baño de galvanoplastia de la invención que contiene un agente de coloración son también brillantes.

Ejemplo 2:

Deposición de las capas de cromo oscuro mediante baños de galvanoplastia que contienen una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I).

Se añadieron mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) (Tabla 2) al baño de galvanoplastia base como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del baño de galvanoplastia base descrito en el Ejemplo 1, el baño de galvanoplastia de este Ejemplo 2 contenía 1,1 g/l de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Los baños resultantes se usaron para depositar la capa de cromo oscuro brillante sobre paneles de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1. Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  medidos para los depósitos de cromo oscuro brillante obtenidos y el área MCD de los paneles se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Color de la capa de cromo oscuro obtenida para una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) presentes en el baño de galvanoplastia.

Mezcla	Agente de coloración	Concentración g/l	Color $L^*$ $a^*$ $b^*$
A	(13) 2-[2(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2	67,9 0,0
	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	0,7
B	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	11,8	63,7 0,2
	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil- butírico	10,0	2,5

Los valores de  $L^*$  de capas de cromo obtenidas con baños de galvanoplastia que contienen una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) están bastante por debajo de 70. Así, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I), son siempre más oscuras que la capa de cromo resultante del ejemplo comparativo. Adicionalmente, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) son mucho más oscuras que los depósitos de cromo obtenidos con los baños de galvanoplastia que contienen un solo agente de coloración.

Además, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) son también brillantes.

Ejemplo 3:

Deposición de capas de cromo oscuro mediante baños de galvanoplastia basados en cloruro que contienen una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (II)

Se añadieron mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (II) (Tabla 3) al baño de galvanoplastia base como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del baño de galvanoplastia base descrito en el Ejemplo 1, el baño de galvanoplastia de este Ejemplo contenía 1,1 g/l de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Los baños resultantes se usaron para depositar la capa de cromo oscuro brillante sobre paneles de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1. Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  medidos para los depósitos de cromo oscuro brillante obtenidos y el área MCD de los paneles se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Color de la capa de cromo oscuro obtenida para una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (II) presentes en el baño de galvanoplastia.

Mezcla	Agente de coloración	Concentración g/l	Color L* a* b*
C	(16) Ácido 2-amino-4-metanosulfinil-butírico	3,0	67,3 0,3
	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	2,1	2,8
D	(16) Ácido 2-amino-4-metanosulfinil- butírico	3,0	66,5 0,6
	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	2,1	3,8
	(15) Tiocianato de sodio	1,0	

Los valores de L\* de capas de cromo obtenidas con baños de galvanoplastia que contienen una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (II) están bastante por debajo de 70. Así, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (II), son siempre más oscuras que la capa de cromo resultante del ejemplo comparativo. Adicionalmente, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (II) son mucho más oscuras que los depósitos de cromo obtenidos con los baños de galvanoplastia que contienen un solo agente de coloración.

- 5
- 10 Además, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (II) son también brillantes.

Ejemplo 4:

Deposición de capas de cromo oscuro mediante baños de galvanoplastia basados en cloruro que contienen una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (II)

- 15
- 20 Se añadieron mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) (Tabla 4) al baño de galvanoplastia base como se describe en el Ejemplo 1. A diferencia del baño de galvanoplastia base descrito en el Ejemplo 1, el baño de galvanoplastia de este Ejemplo contenía 1,1 g/l de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O. Los baños resultantes se usaron para depositar una capa de cromo oscuro brillante sobre paneles de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1. Los valores de L\*, a\* y b\* medidos para los depósitos de cromo oscuro brillante obtenidos y el área MCD de los paneles se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Color de capas de cromo oscuro obtenidas para una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) presentes en el baño de galvanoplastia.

Mezcla	Fórmula	Agente de coloración	Concentración g/l	Color L* a* b*
E	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	66,0 0,1
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	1,5	1,4

Mezcla	Fórmula	Agente de coloración	Concentración g/l	Color L* a* b*
F	(I)	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	11,8	66,8 0,2
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	2,1
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1λ <sup>6</sup> -benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	1,0	
G	(I)	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	4,0	61,0 0,3
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	10,0	2,7
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1λ <sup>6</sup> -benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	2,7	
H	(I)	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	4,0	59,7
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	10,0	0,6
	(I)	(15) Tiocianato de sodio	1,72	4,1
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1λ <sup>6</sup> -benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	2,7	

Los valores de L\* de capas de cromo obtenidas con baños de galvanoplastia que contienen una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) están bastante por debajo de 70. Así, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II), son siempre más oscuras que la capa de cromo resultante del ejemplo comparativo. Adicionalmente, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) son mucho más oscuras que los depósitos de cromo obtenidos con los baños de galvanoplastia que contienen un solo agente de coloración.

Además, los experimentos de deposición muestran que cuanto más oscuros se volvieron los depósitos de cromo mayor cantidad de agentes de coloración diferentes están presentes en el baño de galvanoplastia. Aunque las mezclas E y F que contienen dos y tres agentes de coloración, respectivamente, condujeron a valores de L\* de aproximadamente 66, la mezcla H que contenía 4 agentes de coloración conduce a un depósito de cromo con un valor de L\* de 59,5, que está incluso por debajo de 60 y, así, muy oscuro.

Por otro lado, la concentración o la relación de agentes de coloración dentro del baño de galvanoplastia tiene también un efecto sobre la claridad de las capas de cromo resultantes. Las mezclas F y G contienen los mismos agentes de coloración pero la concentración de agentes de coloración difiere de una mezcla a otra. Mientras que el valor de L\* obtenido mediante la mezcla F también es de aproximadamente 66, la mezcla G conduce a un depósito de cromo con un valor de L\* de 61, que es también muy oscuro.

Las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia que contiene una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) son también brillantes.

Ejemplo 5:

Distribución del color oscuro sobre la superficie de las piezas de trabajo con revestimiento galvanoplástico

Se añadieron un agente de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) o la Fórmula (II) o mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y (II) (Tabla 5) al baño de galvanoplastia base (basado en cloruro) como se describe en el Ejemplo 1. El baño de galvanoplastia base de este Ejemplo que contiene mezclas de agentes de coloración contenía 1,1 g/l de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Los baños resultantes se usaron para depositar una capa de cromo oscuro brillante sobre paneles de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel de la misma forma que se ha descrito en el Ejemplo 1.

La medición de color se realizó en un área en el borde de los paneles que está al lado del ánodo y se llevó a cabo en

5 un área en el centro de los paneles. El área de medición en el borde del panel cae de 2 cm a 3 cm del borde inferior y de 0,5 cm a 1,5 cm del borde del panel que está al lado del ánodo. El área de medición en el centro del panel cae de 2 cm a 3 cm del borde inferior y de 3 cm a 4 cm del borde del panel que está al lado del ánodo. El borde de los paneles que está al lado del ánodo corresponde al área de densidad de corriente elevada (HCD) del panel. El centro de los paneles corresponde al área de densidad de corriente media (MCD) del panel. Los valores de L\*, a\* y b\* medidos para los depósitos de cromo oscuro y brillante obtenidos en las áreas de HCD y MCD se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Color de capas de cromo oscuro obtenidas en el área de HCD y MCD de los paneles obtenidos para un solo agente de coloración o una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y/o la Fórmula (II) presentes en el baño de galvanoplastia

Mezcla	Fórmula	Agente de coloración	Concentración g/l	Color, HCD L* a* b*	Color, MCD L* a* b*
--	(I)	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	23,6	76,6 0,0 0,7	76,5 0,0 0,8
--	(I)	(12) Tiomorfolina	3,0	73,9 0,0 0,7	73,7 0,1 1,1
--	(I)	(15) Tiocianato de sodio	1,5	65,8 0,6 4,2	65,5 0,6 4,3
--	(II)	(16) Acido 2-amino-4-metanosulfonil-butírico	2,0	74,5 0,0 0,7	74,6 0,0 0,8
--	(II)	(18) Prop-2-in-1-sulfonato de sodio	0,5	73,5 0,2 2,2	73,8 0,5 3,1
A	(I)	(13) 2-[2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2	67,9 0,0 1,0	67,9 0,0 0,7
	(I)	(8) Acido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5		
E	(I)	(8) Acido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	66,1 0,2	66,0 0,1
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	1,5	1,5	1,4
F	(I)	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	11,8	66,3 0,3	66,8 0,2
	(I)	(8) Acido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,5	2,9	2,1
	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	1,0		

Los valores de L\* de las capas de cromo determinados en el área HCD y MCD de los paneles únicamente muestran una ligera variación. Así, el baño de galvanoplastia y el método de galvanoplastia proporcionan una distribución del color oscuro en un amplio intervalo de densidad de corriente. El baño de galvanoplastia y el método de galvanoplastia son, por tanto, muy adecuados para generar depósitos de cromo de color oscuro y uniforme sobre piezas de trabajo con revestimiento galvanoplástico así como también sobre piezas de trabajo con una superficie estructurada y compleja.

Ejemplo 6

Deposición de capas de cromo oscuro mediante baños de galvanoplastia basados en cloruro que contienen diferentes concentraciones de iones ferrosos

Se añadió un agente de coloración de acuerdo con la Fórmula (II) al baño de galvanoplastia base (basado en cloruro) como se describe en el Ejemplo 1. El baño de galvanoplastia base de este Ejemplo se diferenciaba del Ejemplo 1 en que contenía diferentes concentraciones de iones ferrosos. Los baños resultantes se usaron para depositar una capa de cromo oscuro brillante sobre paneles de cobre con revestimiento galvanoplástico de níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1.

Se añadieron iones ferrosos al baño de galvanoplastia base en forma de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Las concentraciones de los iones ferrosos estaban en el intervalo marcado en la Tabla 6.

Se ajustó el valor de pH a 2,7 con ácido clorhídrico al 32% o amoníaco al 33%.

Se añadió el agente de coloración (17) 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1λ<sup>6</sup>-benzo[d]isotiazol-3-ona de la presente invención al baño de galvanoplastia base a una concentración de 2,1 g/l.

Como experimento control, se depositó una capa de cromo sobre el panel de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel usando las mismas condiciones descritas antes pero en ausencia del agente de coloración.

Se midieron el grosor de cada capa de cromo resultante y su contenido de hierro codepositado por espectrometría de fluorescencia de rayos X (espectrometría XRF) en un espectrómetro XDAL de rayos X de Fischer. La espectrometría XRF se basa en el fenómeno de que el material que se ha excitado bombardeando con rayos X de alta energía o rayos gamma emite rayos X "secundarios" característicos (o fluorescentes). Esta fluorescencia de rayos X puede usarse para el análisis del material. En este caso, se analizaron las capas de cromo resultantes. Los puntos de medición estaban en el área MCD de los paneles como se describe en el Ejemplo 1 para las áreas de medición de color. Se examinó cada punto de medición dos veces y se calculó el valor medio. Se ajustó el colimador al tamaño más grande, se fijaron los tiempos de medición en 30 segundos y la radiación de rayos X tuvo una energía de 50 kV. Se analizó la fluorescencia de rayos X generados por el método del parámetro fundamental. Los datos resultantes de grosor y contenido de hierro de las capas de cromo se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Grosor de las capas de cromo y contenido de hierro.

Concentración de Fe <sup>2+</sup> /mg/l	Agente de coloración (17)	Grosor de la capa de cromo / μm	Contenido de hierro en la capa de cromo/%
200	---	0,88, 0,87	7,8, 7,5
280	+	0,27, 0,27	30,5, 31,3
200	+	0,21, 0,21	27,4, 27,5
80	+	0,11, 0,11	18,3, 21,1
0	+	0,06, 0,06	0,14, 0,21

“—” significa que no hay agente de coloración presente; “+” significa agente de coloración presente

Si el electrolito no contiene iones ferrosos, la capa de cromo obtenida tenía un grosor de únicamente 0,06 μm (Tabla 6). Si el electrolito contenía 200 mg/l de iones ferrosos, pero sin agente de coloración, la capa de cromo alcanzó un grosor mucho mayor de 0,88 μm. De manera interesante, si el electrolito contenía la misma cantidad de iones ferrosos más el agente de coloración (17), la capa de cromo obtenida también tuvo un grosor mayor (0,21 μm) que sin iones ferrosos. Así, parece que el agente de coloración reduce la velocidad de deposición de cromo. Por el contrario, los iones ferrosos mejoran la velocidad de deposición y este efecto está todavía activo en presencia de un agente de coloración, contrarrestando así, de manera beneficiosa y anulando el efecto del agente de coloración sobre la velocidad de deposición.

En este Ejemplo también se midió el contenido de hierro codepositado en las capas de cromo. Las capas de cromo depositadas a partir del electrolito que contenía 200 mg/l de iones ferrosos, pero sin agente de coloración mostraron

un contenido de hierro entre 7,5 y 7,8%. El mismo electrolito que contenía un agente de coloración además de iones ferrosos dio como resultado un depósito de cromo que contenía más de 3 veces de hierro (27,5%). Este es un aumento elevado inesperado de la codeposición de hierro en un depósito de cromo cuando un agente de coloración de la presente invención está presente en el electrolito.

5 Ejemplo 7

Deposición de capas de cromo oscuro mediante baños de galvanoplastia basados en cloruro que contienen diferentes concentraciones de iones ferrosos.

10 Se añadieron un agente de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) o mezclas de agentes de coloración de acuerdo con las Fórmulas (I) y (II) (Tabla 5) al baño de galvanoplastia base (basado en cloruro) como se describe en el Ejemplo 1. El baño de galvanoplastia base de este Ejemplo se diferenció del Ejemplo 1 en que contenía diferentes concentraciones de iones ferrosos. Los baños resultantes se usaron para depositar una capa de cromo oscuro brillante sobre paneles de cobre con revestimiento galvanoplástico de níquel de la misma forma que se describe en el Ejemplo 1.

15 Se añadieron iones ferrosos al baño de galvanoplastia base en forma de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Las concentraciones de iones ferrosos en el intervalo se muestran en la Tabla 7.

Se ajustó el valor de pH a 2,8 con ácido clorhídrico al 32% o amoníaco al 33%.

Se añadieron un solo agente de coloración o una mezcla de agentes de coloración de la presente invención al baño de galvanoplastia base a una concentración como se muestra en la Tabla 7.

20 Como ejemplo comparativo, se depositó una capa de cromo sobre el panel de cobre con revestimiento galvanoplástico de níquel usando las mismas condiciones que se describen antes pero en ausencia de un agente de coloración y en ausencia de iones ferrosos.

Se midió el color de las capas de cromo obtenidas en paneles de cobre con revestimiento galvanoplástico de níquel en las áreas de MCD como se describe en el Ejemplo 1. Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  resultantes se muestran en la Tabla 7.

25 Tabla 7: Color de la capa de cromo oscuro obtenida para capas de cromo depositadas del baño de galvanoplastia que contenía concentraciones diferentes de iones ferrosos

Mezcla	Fórmula	Agente de coloración	Concentración g/l	Concentración de $\text{Fe}^{2+}$ mg/l	MCD, Color $L^*$ $a^*$ $b^*$
--	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	4,1	0	72,84 0,07 0,50
				40	72,67 0,20 0,24
				120	70,51 0,02 0,22
				200	69,00 -0,05 0,00

ES 2 774 265 T3

Mezcla	Fórmula	Agente de coloración	Concentración g/l	Concentración de Fe <sup>2+</sup> mg/l	MCD, Color L* a* b*
--	(I)	(13) 2-[2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2	0	73,38 0,08 0,88
				40	71,98 0,06 0,81
				120	71,22 0,05 0,70
				200	70,61 0,02 0,53
--	(I)	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	23,7	0	73,23 0,05 1,20
				40	72,99 0,03 1,03
				120	71,94 0,00 0,64
				200	70,67 -0,01 0,74
J	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,7	0	69,41 0,12 1,16
	(I)	(13) 2-[2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol	1,2	40	68,82 0,04 0,78
				120	67,73 0,01 0,51
				200	66,94 0,02 0,57

Mezcla	Fórmula	Agente de coloración	Concentración g/l	Concentración de Fe <sup>2+</sup> mg/l	MCD, Color L* a* b*
K	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	2,1 1 g/l	0	67,39 0,48 3,37
	(II)	(17) 1,1-Dioxo-1,2-dihidro-1λ <sup>6</sup> -benzo[d]isotiazol-3-ona		40	65,99 0,41 3,29
	(I)	(15) Tiocianato de sodio		120	65,04 0,49 3,55
				200	63,58 0,52 3,9
---	---	Ejemplo Comparativo	ninguno	ninguno	82,61 0,08 0,65

Una capa de cromo depositada a partir de un electrolito exento de agente de coloración y exento de iones ferrosos da lugar a un valor de L\* de 82,6 (ejemplo comparativo). Los valores de L\* de los depósitos a partir del electrolito que únicamente contiene uno o más agentes de coloración (sin iones ferrosos) normalmente fueron aproximadamente 10 unidades o incluso menores que el valor de L\* del experimento de control. Así, los depósitos de cromo originados de electrolitos que contenían únicamente agentes de coloración, pero no iones ferrosos son ya mucho más oscuros que el experimento de control. Los valores de L\* de los depósitos originados del electrolito que contenía iones ferrosos además de agentes de coloración muestran que los depósitos de cromo se vuelven más oscuros al aumentar la concentración de iones ferrosos.

5

## Ejemplo 8

10 Deposición de capas de cromo mediante baños de galvanoplastia basados en sulfato que contienen mezclas de agentes de coloración

Se usaron paneles de cobre (99 mm x 70 mm) como piezas de trabajo.

## Limpieza:

15 Se limpiaron primero los paneles de cobre por desengrasado electrolítico con Uniclean® 279 (producto de Atotech Deutschland GmbH), 100 g/l a temperatura ambiente (TA). A continuación, se decaparon los paneles de cobre con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% en volumen y se aclararon con agua.

## Revestimiento galvanoplástico de níquel:

Se revistieron por galvanoplastia los paneles de cobre limpios con una capa de níquel brillante durante 10 minutos a 4 A/dm<sup>2</sup> con electrolito Makrolux® NF (producto de Atotech Deutschland GmbH).

20 Deposición de capa de cromo oscuro brillante:

Se preparó un baño de galvanoplastia base que consistía en los siguientes ingredientes:

56 g/l	Ácido bórico
67,2 g/l	Sulfato de sodio



156,8 g/l	Sulfato de potasio
10 g/l	Ácido málico
0,13 g/l	Vinil sulfonato de sodio
54 g/l	Sulfato de cromo básico

Se ajustó el valor de pH a 3,5 con ácido sulfúrico al 25% o solución de hidróxido de sodio al 25%.

Se añadió un agente de coloración de la presente invención al baño de galvanoplastia base a una concentración como se muestra en la Tabla 8.

- 5 Se introdujo el baño de galvanoplastia que contenía un agente de coloración en una célula de Hull que tenía un ánodo de titanio platinizado y se instaló un panel de cobre con revestimiento galvanoplástico de níquel como cátodo. Se hizo pasar una corriente de galvanoplastia de 2A a través de la solución durante 5 minutos a 55°C. Se depositó cromo oscuro desde aproximadamente 4 A/dm<sup>2</sup> sobre la parte superior del panel de cobre con un revestimiento galvanoplástico de níquel. A continuación, los paneles con revestimiento galvanoplástico de cromo se aclararon con agua.
- 10 El color de las capas de cromo obtenidas se midió sobre los paneles de cobre con revestimiento galvanoplástico de níquel mediante un colorímetro (Dr. Lange LUCI 100). La calibración se llevó a cabo con un patrón negro y blanco. La medición de color se llevó a cabo en una zona en el centro de los paneles. El área de medición recae sobre el panel de 2 cm a 3 cm desde el borde inferior y de 3 cm a 4 cm desde el borde del panel que se encuentra al lado del ánodo. El centro de los paneles corresponde al área de densidad de corriente media (MCD) de los paneles. Los valores de L\*, a\* y b\* resultantes se muestran en la Tabla 8.
- 15

Tabla 8: Color de la capa de cromo oscuro obtenida para mezclas de agentes de coloración presentes en el baño de galvanoplastia de la invención.

Mezcla	Fórmula	Agente de coloración	Concentración g/l	Color MCD L* a* b*
L	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	2,9	67,3 -0,4 -0,3
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	11,0	
M	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	4,3	67,9 0,6 4,1
	(I)	(15) Tiocianato de potasio	5,9	
	(I)	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	11,0	
N	(II)	(17) Sal de sodio de 1,1-dioxo-1,2-dihidro-1lambda*6*-benzo[d]isotiazol-3-ona · 2H <sub>2</sub> O	3,94	65,7 0,4 2,8
	(I)	(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico	5,5	
	(I)	(15) Tiocianato de potasio	4,4	
	(I)	(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol	8,25	

- 20 Los valores de L\* de capas de cromo obtenidas con baños de galvanoplastia basados en sulfato que contienen una mezcla de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) están muy por debajo de 70. Así, las capas de cromo obtenidas con el baño de galvanoplastia de la invención que contiene mezclas de agentes de coloración de acuerdo con la Fórmula (I) y la Fórmula (II) son siempre más oscuras que las capas de cromo resultantes de los baños de cromo convencionales hexavalente o trivalentes o de los baños de cromo que contienen iones de hierro II como se describe en la página 15.

**REIVINDICACIONES**

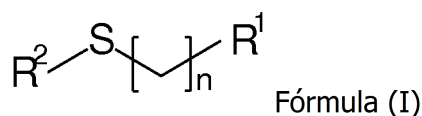
1. Un baño de galvanoplastia para deposición de una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo, comprendiendo el baño de galvanoplastia:

(A) iones de cromo trivalente;

5 (B) iones carboxilato que son iones citrato, iones malato o mezclas de los mismos;

(C) al menos una sustancia amortiguadora de pH; y

(D) una mezcla de uno o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre según la Fórmula (I) con uno o más agentes de coloración seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre según la Fórmula (II)



10

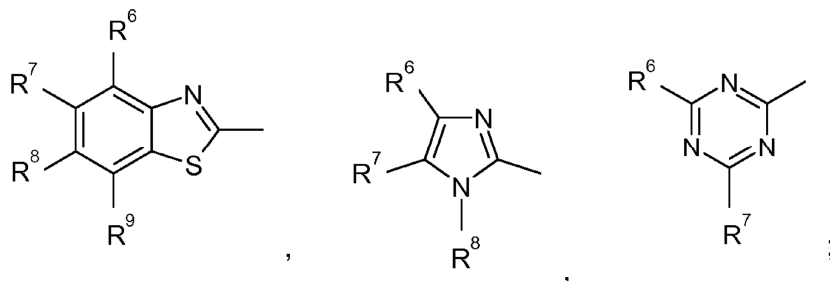
donde

n, p, q son, independientemente uno de otro, números enteros de 0 a 4;

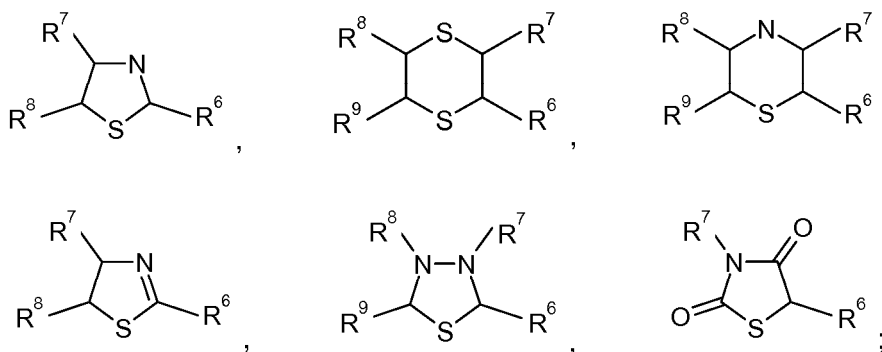
15 R<sup>1</sup> representa -H, -OH, -COOH, -CO-OCH<sub>3</sub>, -CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH, -CH(-NH<sub>2</sub>)-COOH, -CH(-NH-CH<sub>3</sub>)-COOH, -CH(-N(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-COOH, -CH(-NH<sub>2</sub>)-CO-OCH<sub>3</sub>, -CH(-NH<sub>2</sub>)-CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(-NH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(-NH-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(-N(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, -SO<sub>3</sub>H;

m representa un número entero de 5 a 15;

R<sup>2</sup> representa -H, -OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-OH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-C(-NH<sub>2</sub>)=NH, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-OH, -R<sup>5</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CO-OCH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, -CS-CH<sub>3</sub>, -CS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,



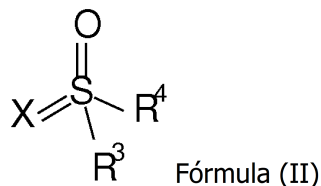
20 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan juntos una estructura de cadena lineal con el fin de construir una de las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de Fórmula (I)



R<sup>5</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

25 R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> representan independientemente uno de otro -H, -NH<sub>2</sub>, -SH, -OH, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -COOH, -SO<sub>3</sub>H; y donde R<sup>1</sup> no es H si R<sup>2</sup> es H o R<sup>2</sup> no es H si R<sup>1</sup> es H;

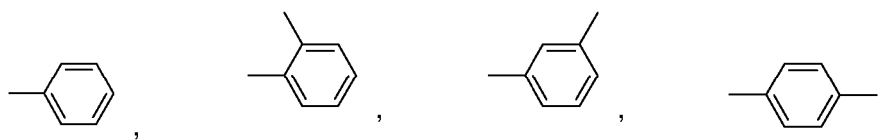
o sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína de los mismos, y



donde

=X representa =O, una pareja de electrones libres;

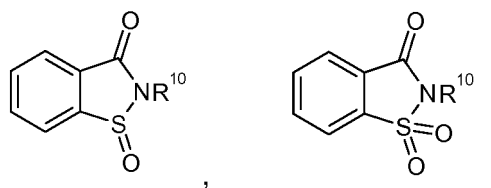
- 5 R<sup>3</sup> representa -R<sup>5</sup>, -CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, -CH=CH-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub>, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -C≡CH, -CH<sub>2</sub>-C≡CH, -C≡C-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C≡CH, -CH<sub>2</sub>-C≡C-CH<sub>3</sub>, -C≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -C(-NH<sub>2</sub>)=NH,



R<sup>4</sup> representa -R<sup>5</sup>, -OR<sup>5</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-NH<sub>2</sub>)-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-NH-CH<sub>3</sub>)-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-N(-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-COOH, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-NH<sub>2</sub>)-CO-OCH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CH(-NH<sub>2</sub>)-CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

- 10 r es un número entero de 0 a 4;

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan juntos una estructura de cadena lineal con el fin de construir una de las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de Fórmula (II)



R<sup>10</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H;

- 15 o sales, formas tautoméricas, estructuras de betaína de los mismos, y

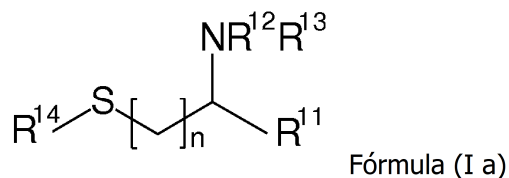
donde el baño de galvanoplastia está exento de iones cloruro,

donde el baño de galvanoplastia comprende además iones sulfato,

donde la concentración de iones carboxilato en el baño de galvanoplastia varía de 5 g/l a 35 g/l, y

donde la concentración de la sustancia amortiguadora del pH en el baño de galvanoplastia varía de 50 g/l a 250 g/l.

- 20 2. Baño de galvanoplastia según la reivindicación 1, donde el agente de coloración tiene la Fórmula general (I a) en lugar de la Fórmula (I):



donde

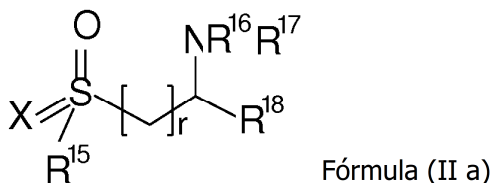
R<sup>11</sup> representa -COOH, -CO-OCH<sub>3</sub>, -CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-OH;

- 25 R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> independientemente uno de otro, representan -H, -CH<sub>3</sub>;

R<sup>14</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-COOH; y

n y q tienen los significados que se definen en la reivindicación 1.

3. Baño de galvanoplastia según la reivindicación 1, donde el agente de coloración tiene la Fórmula general (II a) en lugar de la Fórmula (II):



5 donde

R<sup>15</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>;

R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup> independientemente uno de otro, representan -H, -CH<sub>3</sub>;

R<sup>18</sup> representa -COOH, -CO-OCH<sub>3</sub>, -CO-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; y

=X y r tienen los significados que se definen en la reivindicación 1.

10 4. Baño de galvanoplastia según la reivindicación 1, donde

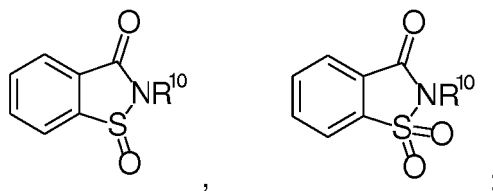
R<sup>1</sup> es -OH, y

R<sup>2</sup> está seleccionado del grupo que consiste en -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OH y -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH; y

q tiene el significado que se define en la reivindicación 1.

5. Baño de galvanoplastia según la reivindicación 1, donde

15 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan juntos una estructura de cadena lineal con el fin de construir una de las siguientes estructuras de anillo que incluyen el átomo de azufre central de Fórmula (II)



R<sup>10</sup> representa -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H.

20 6. Baño de galvanoplastia según la reivindicación 1, donde los agentes de coloración están seleccionados del grupo de compuestos que contienen azufre que comprenden:

(1) 2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etanol,

(2) Ácido tiazolidin-2-carboxílico,

(3) Tiodiglicol etoxilato,

(4) Ácido 2-amino-3-etilsulfanil-propiónico,

25 (5) 3-(3-Hidroxi-propilsulfanil)-propan-1-ol,

(6) Ácido 2-amino-3-carboximetilsulfanil-propiónico,

(7) 2-Amino-4-metilsulfanil-butan-1-ol,

(8) Ácido 2-amino-4-metilsulfanil-butírico,

(9) Ácido 2-amino-4-etilsulfanil-butírico,

30 (10) Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propano-1-sulfónico,

(11) Ácido 3-carbamimidoilsulfanil-propiónico,

- (12) Tiomorfolina,
  - (13) 2-[2-(2-Hidroxi-etilsulfanil)-etilsulfanil]-etanol,
  - (14) 4,5-Dihidro-tiazol-2-ilamina,
  - (16) Ácido 2-amino-4-metanosulfinil-butírico,
  - 5 (17) 1,1-Dioxo-1,2-dihidro-1lambda\*6\*-benzo[d]isotiazol-3-ona,
  - (18) Ácido prop-2-ino-1-sulfónico,
  - (19) Metanosulfinilmetano, y
  - (20) Ácido 2-(1,1,3-trioxo-1,3-dihidro-1lambda\*6\*-benzo[d]isotiazol-2-il)-etanosulfónico.
- 10 7. Baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la concentración del agente colorante según las Fórmulas generales (I) o (II) varía de 0,01 g/l a 100 g/l.
8. Baño de galvanoplastia según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además iones ferrosos.
9. Baño de galvanoplastia según la reivindicación 8, donde la concentración de los iones ferrosos varía de 40 mg/l a 280 mg/l.
- 15 10. Un método para electrodepositar una capa de cromo oscuro sobre una pieza de trabajo que comprende revestir por galvanoplastia dicha pieza de trabajo con el baño de galvanoplastia que se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.