



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 703**

51 Int. Cl.:
C25D 3/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03736007 .0**

96 Fecha de presentación : **20.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1540043**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **Baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño.**

30 Prioridad: **05.07.2002 JP 2002-197597**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.08.2011

73 Titular/es: **NIHON NEW CHROME Co. Ltd.**
Nnk Building, 18-16 Kita-Machi 3-chome
Nerima-ku, Tokyo 179-0081, JP

72 Inventor/es: **Urata, Kazuya;**
Tachibana, Kunio;
Oniwa, Naoyuki;
Tajima, Mikiya y
Ogawa, Yukio

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 703 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 ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño

Campo técnico

La presente invención se refiere a un baño de ácido pirofosfórico libre de iones cianúricos para ser usado en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño, apropiado para aplicaciones ornamentales y de enseres y para el tratamiento superficial de componentes electrónicos, etc., en particular, se refiere a un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de estaño-cobre capaz de generar un revestimiento preferido incluso en galvanoplastia en la que la distribución de densidad de corriente en el momento de llevar a cabo el proceso de galvanoplastia es extremadamente amplia, desde valores de densidad de corriente bajos hasta valores de densidad de corriente elevados, como sucede en el caso de galvanoplastia en tambor, y se refiere a una revestimiento de aleación de cobre-estaño que se puede obtener usando el baño de ácido pirofosfórico.

Técnica anterior

De manera convencional, la galvanoplastia con níquel se ha usado ampliamente como tratamiento superficial para bienes ornamentales y de enseres. No obstante, se ha constatado que la galvanoplastia con níquel presenta un problema de alergia frente a níquel que da lugar a erupción cutánea o inflamación en el individuo que se apoya sobre el bien ornamental que presenta el revestimiento de níquel, por lo que se demanda una tecnología alternativa. De igual forma, la galvanoplastia con aleación de estaño-plomo, que contiene plomo, se ha usado ampliamente de manera convencional para el tratamiento superficial de componentes electrónicos. Tomando en consideración el carácter nocivo que presenta el plomo para la salud humana y el medio ambiente, existe demanda de una nueva galvanoplastia en la que no se use plomo.

En estas circunstancias, en los últimos años, se ha revisado la galvanoplastia con aleación de cobre-estaño.

La mayoría de los baños de galvanoplastia para su uso en procesos de galvanoplastia con aleación de cobre-estaño contienen iones cianúricos tales como un baño de cianógeno-ácido estánnico y un baño de cianógeno-ácido pirofosfórico. Debido a la estricta legislación en materia de tratamientos de desagüe, la eliminación de los residuos procedentes de dichos baños resulta costosa. Existe también un problema desde el punto de vista de operación en un entorno seguro. Por tanto, se requiere un baño de galvanoplastia con aleación de cobre-estaño que no contenga iones cianúricos (en lo sucesivo, denominado simplemente "libre de cianógeno").

En estas circunstancias, se han propuesto los siguientes baños de ácido pirofosfórico como baños de galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libres de cianógeno.

En el documento JP 10-102278 A, se propone, como baño de ácido pirofosfórico libre de cianógeno, un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño que contiene un producto de reacción de un derivado de amina y una epihalohidrina, con una proporción molar 1:1 y un derivado de aldehído y, cuando resulte necesario, además se usa un agente para ajustar la tensión superficial. De igual forma, en el documento JP 2001-295092 A (US 6416571 B), se propone, como baño de ácido pirofosfórico libre de cianógeno, un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño que contiene un producto de reacción de un derivado de amina y una epihalohidrina, con una proporción molar de 1:1, y un tensioactivo catiónico y, cuando resulte necesario, además se usa un agente para ajustar la tensión superficial y un estabilizador de baño.

De manera convencional, la galvanoplastia en tambor se ha usado en el tratamiento de galvanoplastia en masa para pequeñas partes cuyo tamaño resulta reducido y no presentan orificio de sujeción. Cuando se lleva a cabo la galvanoplastia en tambor a escala industrial (en varios kilogramos (kg) o más), los baños de ácido pirofosfórico usados en la técnica anterior dan lugar a productos de aspecto (color, brillo, etc.) no completamente uniforme, incluso para productos que han sido sometidos a galvanoplastia en el mismo tambor, en el mismo proceso de galvanoplastia, y ha habido problemas en el sentido de que se generan productos defectuosos por mal aspecto en proporciones del orden de 20 a 50 %. De igual forma, la retirada de los productos defectuosos generados debe cumplir con los números de corte y es preciso volver a someter a galvanoplastia los productos defectuosos, por lo que aumenta el trabajo y con ello el coste.

Por tanto, un objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriormente mencionados de la técnica anterior, proporcionar un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno, que pueda ser usado a escala industrial, en particular, un baño de ácido pirofosfórico libre de cianógeno para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño capaz de rendir un tratamiento uniforme y que muestre un tasa reducida de generación de productos defectuosos (en lo sucesivo, en algunos casos denominada simplemente "tasa de rechazo"), incluso en aquellas aplicaciones en las que el estado de la actual aplicación se ve modificado de forma continua entre un estado de densidad de corriente elevada y un estado de densidad de corriente baja, como en el caso de un método de galvanoplastia en tambor, y se pueda obtener un revestimiento de aleación de cobre-estaño mediante el uso de un baño de ácido pirofosfórico.

Divulgación de la invención

Con el fin de resolver los problemas de la técnica anterior, los inventores de la presente invención han llevado a cabo un profundo estudio sobre la relación entre el intervalo de densidad de corriente en el que se obtiene un revestimiento que presenta un aspecto brillante y uniforme en un ensayo de célula de Hull (en lo sucesivo, denominado "intervalo óptimo de densidad de corriente") y la tasa de generación de productos defectuosos. Como resultado de ello, han comprobado que los intervalos óptimos de densidad de corriente de los baños convencionales de ácido pirofosfórico fueron muy estrechos, en comparación con los baños de galvanoplastia con aleación de cobre-estaño de cianógeno y que la ampliación del intervalo óptimo de densidad de corriente, en particular, disminuyendo la densidad de corriente de la placa de célula Hull en su parte de densidad de corriente baja en la que las placas comienzan a presentar brillo por primera vez (en lo sucesivo, denominada "densidad de corriente de brillo mínimo") sobre el lado de densidad de corriente baja, puede provocar la disminución de la tasa de generación de productos defectuosos.

Por consiguiente, los inventores de la presente invención han llevado a cabo estudios sobre la composición del baño de galvanoplastia con el objetivo de ampliar su intervalo óptimo de densidad de corriente. En particular, la disminución de su densidad de corriente de brillo mínimo, y como resultado de ellos han encontrado que el uso de un compuesto de éter de glucidilo en lugar del derivado de aldehído descrito en el documento JP 10-102278 A o del tensioactivo catiónico descrito en el documento JP 2001-295092 A puede ampliar el intervalo de brillo, en particular, en el lado de bajo densidad de corriente, y puede dar lugar a rendimientos elevados (baja tasa de generación de productos defectuosos) de producto tratado que presenta color y aspecto uniforme, incluso en galvanoplastia en tambor. De esta forma, se ha logrado la presente invención basada en este descubrimiento.

Concretamente, la presente invención proporciona baños de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno y un revestimiento de aleación de cobre-estaño que se puede obtener por medio del uso del baño de ácido pirofosfórico.

1. Un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno, que se caracteriza por contener un aditivo (A) compuesto por un derivado de amina, una epihalohidrina y un compuesto de éter de glucidilo.

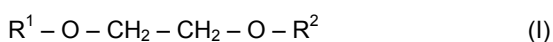
2. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno del punto 1 descrito anteriormente, en el que el derivado de amina incluye un miembro o dos o más miembros seleccionados entre el grupo formado por amoníaco, etilendiamina, dietilentriamina, piperazina, n-propilamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1-(2-aminoetil)piperazina, 3-dietilaminopropilamina, dimetilamina, hexametilentetramina, tetraetilenpentamina, trietanolamina, hexametilendiamina e isopropanolamina.

3. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno del punto 1 descrito anteriormente, en el que el derivado de amina es piperazina ó 1-(2-aminoetil)piperazina.

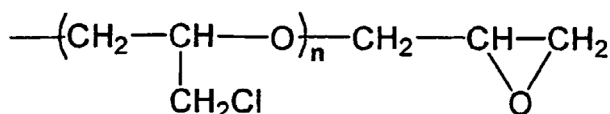
4. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno del punto 1 descrito anteriormente, en el que las proporciones de epihalohidrina y éter de glucidilo en el aditivo (A) son de 0,5 moles a 2 moles de epihalohidrina y de 0,1 moles a 5 moles de compuesto de éter de glucidilo, respectivamente, por cada 1 mol de derivado de amina.

5. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de los puntos 1 o 4 descrito anteriormente, en el que el compuesto de éter de glucidilo del aditivo (A) es un compuesto polifuncional de éter de glucidilo que tiene dos o más grupos funcionales en la molécula.

6. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de los puntos 1 o 4 descritos anteriormente, en el que el compuesto de éter de glucidilo del aditivo (A) es poli(éter de glucidilo) de 0-2 moles de aducto de etilenglicol/epiclorohidrina, representado por la fórmula (I)



(en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representa cada uno un grupo representado por la fórmula siguiente



y n es de 0 a 1)

7. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de acuerdo con el punto 1 descrito anteriormente, que comprende además un aditivo (B) formado por un ácido sulfónico orgánico y/o una sal de ácido sulfónico orgánico.

8. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno

de una cualquiera de los puntos 1 a 7 descritos anteriormente, en el que el baño de galvanoplastia presenta un pH de 3 a 9.

9. Un procedimiento para producir un revestimiento de aleación de cobre-estaño, para el uso del baño de ácido pirofosfórico descrito en una cualquiera de los puntos 1 a 8 anteriores.

5 **Descripción detallada de la invención**

A continuación, se describe con detalle la presente invención.

El baño de ácido pirofosfórico de la presente invención contiene además de la composición de baño fundamental convencionalmente conocida de baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño, un aditivo (A) formado por un derivado de amina, un epihalohidrina y un compuesto de éter de glucidilo y de manera opcional un aditivo (B) formado por un ácido sulfónico orgánico y/o una sal de ácido sulfónico orgánico.

La composición de baño fundamental del baño de ácido pirofosfórico de la presente invención contiene un pirofosfato de metal alcalino (sal de potasio o sal de sodio) para formar una sal de complejo soluble en agua con un ión de cobre y un ión de estaño.

Ejemplos de fuente de ión de estaño incluyen al menos una sal soluble en agua que se escoge entre sulfato de cobre, nitrato de cobre, carbonato de cobre, metanosulfonato de cobre, sulfamato de cobre, 2-hidroxietanosulfonato de cobre, 2-hidroxipropanosulfonato de cobre, cloruro de cobre, pirofosfato de cobre y similares. De estos, se prefiere pirofosfato de cobre.

Además, ejemplos de fuente de ión de cobre incluyen al menos una sal de estaño soluble en agua que se escoge entre pirofosfato estannoso, cloruro estannoso, sulfato estannoso, acetato estannoso, sulfamato estannoso, gluconato estannoso, tartrato estannoso, óxido estannoso, estannato de sodio, estannato de potasio, metanosulfonato estannoso, 2-hidroxietanosulfonato estannoso, 2-hidroxipropanosulfonato estannoso, borofluoruro estannoso y similares. De estos, se prefiere pirofosfato estannoso.

Preferentemente, la cantidad de compuesto de sal de cobre soluble en agua es de 0,05 g/l a 40 g/l, en particular de 0,1 g/l a 5 g/l, como cobre. Por otra parte, preferentemente, la cantidad de compuesto de sal de estaño soluble en agua es de 1 g/l a 60 g/l, en particular preferentemente de 3 g/l a 40 g/l, como estaño.

Si las concentraciones de cobre y estaño se encuentran fuera de los intervalos anteriormente mencionados, respectivamente, el intervalo óptimo de densidad de corriente en el que se genera el brillo comienza a hacerse más estrecho, de manera que no se puede obtener un revestimiento uniforme y brillante, aumentando de este modo la tasa de generación de producto defectuoso.

Además, es preferible que la sal de cobre soluble en agua y la sal de estaño soluble en agua sean compuestos de tal forma que la relación de cobre:estaño (proporción molar de restos de metal) sea de 1:0,05 a 300. Más preferentemente, la relación de cobre:estaño (proporción molar de restos de metal) es de 1:5 a 50.

De manera deseable, preferentemente la concentración de pirofosfato de metal alcalino, que es un agente de formación de complejos, se establece en un valor tal que presente una proporción de concentración de $[P_2O_7]$ con respecto a concentración de $[Sn + Cu]$ ($[P_2O_7]/[Sn + Cu]$) (en lo sucesivo, denominado "proporción p") de 3 a 80, en particular preferentemente de 5 a 50. Si la proporción p es menor que 3, el pirofosfato de metal alcalino forma una sal de complejo soluble en agua con cobre o estaño, de manera que no se puede obtener un revestimiento normal. Por otra parte, si la proporción supera 80, la eficacia de corriente disminuye de manera que la proporción p no sólo no resulta práctica sino que además provoca la formación de depósitos quemados en el revestimiento de manera que el aspecto del revestimiento se deteriora de manera considerable y esto no resulta preferido.

Los pirofosfatos de metal alcalino incluyen pirofosfato de sodio y/o pirofosfato de potasio. Se pueden usar de forma sencilla, o se pueden usar dos o más de ellos al mismo tiempo.

El aditivo (A) formado por un derivado de amina, una epihalohidrina y un compuesto de éter de glucidilo usado en la presente invención es una mezcla de un derivado de amina, una epihalohidrina y un compuesto de éter de glucidilo y/o un producto de reacción obtenido mediante reacción de una parte o de todos ellos (en lo sucesivo, en algunos casos denominado simplemente "mezcla y/o producto de reacción") y desempeña la función de abrillantador.

En la galvanoplastia que usa uno o dos compuestos que se escogen entre epihalohidrina, derivado de amina y compuesto de éter de glucidilo como mezcla y/o su producto de reacción, los productos de la galvanoplastia carecen de brillo, o si presentan brillo, intervalo de densidad de corriente es muy estrecho y la tasa de rechazo aumenta de manera que la galvanoplastia no resulta apropiada para su uso en la presente invención.

La presente invención que usa una mezcla y/o producto de reacción de los tres componentes mencionados anteriormente, por primera vez, puede proporcionar una galvanoplastia con aleación de cobre-estaño que tiene brillo y muestra una tasa baja de generación de productos defectuosos.

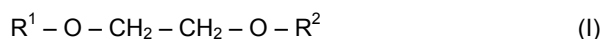
Ejemplos de derivado de amina que se usa en el aditivo (A) incluyen amoníaco, etilendiamina, dietilentriamina,

piperazina, n-propilamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1-(2-aminoetil)piperazina, 3-dietilaminopropilamina, dimetilamina, hexametilentetramina, tetraetilenpentamina, trietanolamina, hexametilendiamina, isopropanolamina y similares. Estos, como derivados de amina, se pueden usar de forma sencilla o se pueden usar dos o más de ellos al mismo tiempo. Piperazina y 1-(2-aminoetil)piperazina son particularmente preferidos.

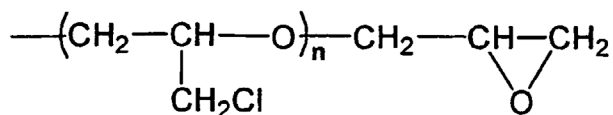
La epihalohidrina incluye epiclorohidrina y epibromohidrina, prefiriéndose epiclorohidrina.

Ejemplos de compuesto de éter de glucidilo incluyen: éteres de monoglucidilo tales como éter de glucidilo y metilo, éter de butilo y glucidilo, éter de 2-etilhexilo y glucidilo, éter de decilo y glucidilo, éter de estearilo y glucidilo, éter de alilo y glucidilo, éter de fenilo y glucidilo, éter de p-sec-butilfenilo y glucidilo, éter de p-ter-butilfenilo y glucidilo y éter de butoxipolietilenglicol y monoglucidilo; y éteres polifuncionales tales como éter de diglucidilo y polietilenglicol, éter de diglucidilo y polipropilenglicol, éter de diglucidilo y neopentilglicol, éter de trimetilolpropano y poliglucidilo, éter de sorbitol y poliglucidilo, éter de poliglucidilo de un aducto de 0 a 2 moles de etilenglicol/epiclorohidrina, éter de poliglucidilo que es un aducto de 0 a 1 mol de glicerina/epiclorohidrina. Estos se pueden usar de forma sencilla o se pueden usar dos o más de ellos al mismo tiempo.

Entre los compuestos de éter de glucidilo, en particular, se prefiere un éter de glucidilo polifuncional que tenga dos o más grupos en la molécula. Además, se prefiere un éter de poliglucidilo de un aducto de 0 a 2 moles de etilenglicol/epiclorohidrina, representado por medio de la fórmula general (I):



(en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representa cada uno un grupo representado por la fórmula siguiente



y n es de 0 a 1). Por ejemplo, un éter de poliglucidilo de aducto de 0 moles de etilenglicol/epiclorohidrina ($n = 0$ en la fórmula general (I)) es éter de diglucidilo y etilenglicol.

Preferentemente, la proporción de formación de compuesto del derivado de amina, la epihalohidrina y el compuesto de éter de glucidilo se establece en 0,5 moles a 2 moles de epihalohidrina y de 0,1 moles a 5 moles de compuesto de éter de glucidilo, respectivamente, por cada 1 mol de derivado de amina.

Un valor de proporción de formación de compuesto de la epihalohidrina menor que 0,5 moles por cada 1 mol de derivado de amina no resulta preferido ya que el intervalo óptimo de densidad de corriente se hace más estrecho de manera que cuando se lleva a cabo la galvanoplastia en tambor, la tasa de rechazo del producto se hace más elevada al tiempo que la proporción de formación de compuesto de epihalohidrina mayor que 2 por cada 1 mol de derivado de amina tampoco resulta preferida ya que la adhesión de revestimiento comienza a deteriorarse. Por otra parte, un valor de formación de compuesto del éter de glucidilo menor que 0,1 moles por cada 1 mol de derivado de amina no resulta preferido ya que comienza a ser difícil obtener una disminución de la densidad de corriente de brillo mínimo, de manera que cuando se lleva a cabo la galvanoplastia en tambor, la tasa de rechazo del producto se hace mas elevada al tiempo que la proporción de formación de compuesto de éter de glucidilo mayor que 5 moles por cada 1 mol de derivado de amina tampoco resulta preferida ya que la resistencia a al corrosión y la adhesión del revestimiento comienzan a verse deterioradas. Una proporción particularmente deseada de formación de compuesto es de 0,75 moles por cada 1 mol de epihalohidrina y de 0,25 moles a 3 moles de compuesto de éter de glucidilo por cada 1 mol de derivado de amina y más preferentemente de 0,9 moles a 1,1 moles de epihalohidrina y de 0,5 moles a 2 moles de compuesto de éter de glucidilo por cada 1 mol de derivado de amina.

En el aditivo (A), la epihalohidrina, el derivado de amina y el compuesto de éter de glucidilo pueden estar presentes en estado sin reaccionar respectivamente, o al menos una parte o la totalidad de al menos dos tipos de éstos pueden haber reaccionado para formar un nuevo producto de reacción y existir como tal en ese estado. Es preferible que al menos una parte de la epihalohidrina y del derivado de amina de amina reaccionen y de manera deseable existan como producto de reacción.

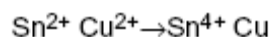
Nótese que aunque se prefiere que antes de ser añadidos al baño de galvanoplastia, la epihalohidrina, el derivado de amina y el compuesto de éter de glucidilo del aditivo (A) se mezclen y se hagan reaccionar y se añada la mezcla o el producto de reacción como aditivo (A), únicamente se puede añadir directamente el compuesto de éter de glucidilo directamente al baño de galvanoplastia sin premezcla con la epihalohidrina y el derivado de amina.

Por consiguiente, resulta deseable que se escoja de la mejor manera apropiada la cantidad de adición del aditivo (A) sin limitación, y como componente activo del baño de galvanoplastia preferentemente de 0,005 g/l a 10 g/l, preferentemente de 0,01 g/l a 3 g/l. Si la cantidad de componente (A) es menor que el intervalo anterior, la

deposición de aleación tiende a ser esponjosa de manera que no se puede obtener un revestimiento brillante. Por otra parte, una cantidad de componente (A) mayor que el intervalo anterior no resulta apropiada para su uso en la presente invención, ya que tiene lugar el deterioro de la resistencia a la corrosión y la adhesión del revestimiento.

En la presente invención, se prefiere que el aditivo (B) formado por un ácido sulfónico orgánico y/o sus sales sea añadido al baño como estabilizador de baño.

Esto evita la precipitación de polvos de cobre en la disolución debido a la reducción del cobre como se muestra en la siguiente reacción:



y contribuye a resolver la inestabilidad de los iones de estaño, que es el principal problema del baño de ácido pirofosfórico para ser usado en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño.

Nótese que, ejemplos de ácido sulfónico orgánico y sus sales incluyen: ácidos alcanosulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido 2-propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido 2-butanosulfónico, ácido pentanosulfónico, ácido hexanosulfónico, ácido decanosulfónico y ácido dodecanosulfónico y sus sales; ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico y ácido xilenosulfónico y ácido fenolsulfónico y sus sales; y ácidos alcanosulfónicos tales como ácido isetiónico (ácido 2-hidroxietano-1-sulfónico), ácido 2-hidroxipropano-1-sulfónico, ácido 1-hidroxipropano-2-sulfónico, ácido 3-hidroxipropano-1-sulfónico, ácido 2-hidroxibutano-1-sulfónico, ácido 4-hidroxibutano-1-sulfónico, ácido 2-hidroxipentano-1-sulfónico, ácido 2-hidroxietano-1-sulfónico, ácido 2-hidroxidecano-1-sulfónico y ácido 2-hidroxidodecano-1-sulfónico y sus sales. Esto se puede usar de forma individual, o se pueden usar dos o más de ellos al mismo tiempo. De estos, el ácido metanosulfónico resulta el más apropiado para ser usado.

La cantidad de adición de ácido sulfónico orgánico y/o sus sales al baño de galvanoplastia no se encuentra particularmente limitada pero es preferentemente de 20 g/l a 100 g/l.

En la presente invención, como otros aditivos, se pueden emplear de forma apropiada tensioactivos tales como un tensioactivo catiónico, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico y un tensioactivo anfótero y similares. Estos aditivos pueden presentar el efecto ampliar el actual intervalo de densidad de corriente, en particular en el lado de densidad de corriente elevada, y resultan no solamente eficaces a la hora de producir galvanoplastia de objetos que tienden a generar depósitos quemados o chamuscados en el revestimiento sin también resultan eficaces para favorecer la separación de gas del revestimiento con el fin de evitar la formación de marcas, dando lugar a la obtención de películas revestidas más lisas.

Ejemplos de tensioactivo catiónico incluyen sal de dodeciltrimetilamonio, sal de hexadeciltrimetilamonio, sal de dodecilmetilamonio, sal de octadecildimetilamonio, dodecildimetilamonio betaína, octadecilmetilamonio betaína, sal de dimetilbencildodecilamonio, sal de hexadecildimetilbencilamonio, sal de octadecildimetilbencilamonio, sal de trimetilbencilamonio, sal de trietilbencilamonio, sal de hexadecilpiridinio, sal de dodecilpiridinio, sal de dodecilpicolinio, sal de dodecilimidazolinio, sal de oleilimidazolinio, acetato de octadecilamina, acetato de dodecilamina y similares.

Ejemplos de tensioactivo aniónico incluyen carboxilato de alquilo, sulfato de alquilo, fosfato de alquilo, sulfato éter de polioxietilenalquilo, sulfato éter de polioxietilén alquilfenilo, sulfonato de alquilbenceno, (poli)sulfonato de alquilnaftaleno y similares.

Ejemplos de tensioactivo no iónico incluyen aductos de polioxialquilenos (incluyendo un copolímero de bloques de oxietileno y oxipropileno) tal como polialquilenglicol, alcohol superior, fenol, alquilfenol, naftol, alquilnaftol, bisfenoles, un fenol estirenado, ácido graso, amina alifática, sulfonamida, ácido fosfórico, poli(alcohol hídrico) y glucóxido. Más específicamente, incluyen polietoxilado de nonilfenol, polietoxilato de octilfenol, polietoxilato de alcohol dodecílico, polietoxilato de fenol estirenado, copolímero de bloques de polioxietileno/polioxipropileno, polietoxilato de cumilfenol y similares.

Como tensioactivo anfótero, se pueden usar de varios tipos, ejemplos de los cuales incluyen betaína, sulfobetaína, ácido aminocarboxílico, betaína de imidazolinio y similares. Además, también se puede usar un aducto sulfatado o sulfonado de un producto de condensación de óxido de etileno y/o óxido de propileno con alquilamina o diamina.

Además, mediante el uso de los tensioactivos que contienen flúor que se obtienen sustituyendo al menos un hidrógeno en los tensioactivos de hidrocarburo mencionados anteriormente (de los de tipo anfótero, no iónico, catiónico o aniónico) por flúor, la adición una cantidad de tensioactivo que contiene flúor incluso mucho menor que la de tensioactivo de hidrocarburo proporciona el efecto de adición que es idéntico o mucho mejor que el que se obtiene por medio del tensioactivo de hidrocarburo y además aumenta la estabilidad del baño de galvanoplastia.

Preferentemente, la cantidad de adición de tensioactivo al baño es de 0,001 g/l a 5 g/l, más preferentemente de

0,005 g/l a 3 g/l, y en particular preferentemente de 0,01 g/l a 1 g/l. Un contenido de tensioactivo menor que 0,001 g/l no resulta preferido ya que no se obtiene efecto alguno mediante la adición. Por otra parte, un contenido de tensioactivo mayor que 5 g/l no resulta preferido ya que no se puede obtener un efecto mayor mediante la adición, lo que no solo es económicamente desaconsejable sino que también provoca una intensa formación de espuma en el baño de galvanoplastia y de este modo efectos no deseados sobre el medio ambiente.

Además, se puede añadir al baño de galvanoplastia anteriormente mencionado, según sea necesario, aditivos tales como agentes de reducción de esfuerzo, coadyuvantes de electro-conductividad, anti-oxidantes, agentes des-espumantes, agentes de regulación de pH y otros agentes de abrillantado y similares tras ser escogidos de forma apropiada.

Ejemplos de agentes de reducción de esfuerzo incluyen ácido naftolsulfónico, sacarina y 1,5-naftalensulfonato de sodio. Los coadyuvantes de electro-conductividad incluyen ácidos tales como ácido clorhídrico, sulfúrico, acético, nítrico, sulfámico, pirofosfórico, bórico y sus sales tales como sales de amonio, sodio, potasio, de amina orgánica y similares.

El anti-oxidante incluye compuestos de hidroxifenilo tales como fenol, catecol, resorcina, hidroquinona y pirogalol, así como también α - o β -naftol, fuoroglucina, ácido L-ascórbico, sorbitol, ácido eritórbico y similares. El agente regulador de pH incluye: acetato de sodio o potasio; borato de sodio, potasio o amonio; formiato de sodio o potasio; tartrato de sodio o potasio etc.; hidrogeno fosfato de sodio, potasio o amonio, etc.

Como agente des-espumante y otros agentes de abrillantado, se pueden usar tras la selección apropiada los agentes des-espumantes disponibles a nivel comercial para su uso en galvanoplastia con cobre, galvanoplastia con estaño, galvanoplastia con aleación de cobre-estaño y galvanoplastia general.

En la presente invención, resulta deseable ajustar el pH del baño de galvanoplastia dentro del intervalo de 3 a 9, más preferentemente dentro del intervalo de 6 a 8. Si el pH es menor que 3, no solo se incrementa la densidad de corriente de mínimo brillo sino que también aumenta la tasa de rechazo y el revestimiento obtenido presenta una superficie no uniforme y rugosa. Por otra parte, si el pH del baño es mayor que 9, no solo disminuye la densidad de corriente de mínimo brillo sino que también aumenta la tasa de rechazo, se deteriora la estabilidad del baño de galvanoplastia de manera que se produce la precipitación en forma de hidróxidos de metales que tienden a formarse.

Ejemplos de agente para ajustar el pH del baño de galvanoplastia al valor mencionado anteriormente incluyen amoníaco, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido cítrico, ácido sulfónico orgánico y ácido fosfórico condensado.

El procedimiento para preparar el baño de galvanoplastia de la presente invención no se encuentra particularmente limitado; no obstante, el baño de galvanoplastia objetivo se puede obtener, por ejemplo, disolviendo una sal de cobre soluble en agua y un sal de estaño soluble en agua en una disolución acuosa que tiene disuelto una sal de metal alcalino y a continuación formar el compuesto de aditivo (A) y de aditivo (B) en el interior de la misma, y de manera opcional otros aditivos de compuesto, ajustando finalmente el pH de la mezcla obtenida a un valor predeterminado.

El baño de galvanoplastia de la presente invención se puede usar de manera ventajosa, en particular, en aplicaciones para métodos de galvanoplastia en las que el estado de la aplicación varía de manera incesante entre un estado de densidad de corriente elevado y un estado de densidad de corriente baja, tal como un método de galvanoplastia en tambor. No obstante, el método de galvanoplastia no se encuentra limitado y se pueden obtener películas revestidas que presentan excelente calidad y rendimiento por medio de otros métodos conocidos de galvanoplastia tales como un método de galvanoplastia en soporte y un método de galvanoplastia de alta velocidad. De igual forma, el método de galvanoplastia en tambor no se encuentra limitado y puede presentar aplicación sobre cualquiera de los métodos conocidos tal como un método de tambor rotatorio, un método de tambor oscilante, y método de tambor rotulado y un método de tambor vibratorio.

La temperatura del baño de galvanoplastia no se encuentra particularmente limitada pero preferentemente es de 10 °C a 60 °C. A temperaturas por debajo de 10 °C, la eficacia de deposición tiende a disminuir mientras que a temperaturas por encima de 60 °C, resulta difícil estabilizar la composición del baño de galvanoplastia debido a la evaporación del baño de galvanoplastia y la promoción de la oxidación de los iones estannosos. Una temperatura de baño particularmente preferida es de 20 °C a 40 °C.

Como densidad de corriente, se puede escoger una densidad de corriente óptima y se establece como apropiada dependiendo del método de galvanoplastia a emplear, la forma del objeto a revestir, la composición de galvanoplastia, el aspecto del producto acabado y similar. Por ejemplo, en el caso de galvanoplastia en tambor y galvanoplastia en soporte, la densidad de corriente es de 0,03 A/dm² a 10 A/dm², mientras que en el caso de galvanoplastia de elevada velocidad en la que se usa un flujo intenso del baño, tal como galvanoplastia de chorro, se pueden emplear densidades de corriente más elevadas de hasta aproximadamente 50 A/dm².

Como ánodo, se pueden usar ánodos conocidos en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño, tales como ánodos solubles (por ejemplo, ánodos de estaño, ánodos de aleación de cobre-estaño y similares) y ánodos insolubles (por

ejemplo, ánodos de platino, ánodos de titanio, ánodos de titanio-platino, ánodos revestidos con óxido tales como electrodos de titanio revestidos con óxido y similares).

El objeto a revestir no se encuentra particularmente limitado y se puede usar cualquier corriente. Ejemplos de tales objetos incluyen materiales de metal tales como hierro, acero, cobre y latón, u objetos fabricados de cerámica o materiales plásticos sobre los que se ha aplicado cualquier tipo de galvanoplastia de metal de manera preliminar, etc.

De manera ventajosa se puede usar el baño de ácido pirofosfórico de acuerdo con la invención en galvanoplastia para el tratamiento de objetos de enseres u ornamentales y en galvanoplastia para componentes electrónicos y similares. No existe limitación sobre su aplicación y otros usos.

10 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

A continuación, se describe la presente invención haciendo referencia a los ejemplos y a los ejemplos comparativos. No obstante, no debe considerarse que la presente invención está limitada por la siguiente memoria descriptiva.

(1) Preparación de la disolución de aditivo (A)

15 Mediante el empleo de piperazina y de un derivado de amina, epiclorhidrina como epihalohidrina y éter de diglucídilo de etilenglicol como compuesto de éter, se prepararon los siguientes aditivos A-1 a A-13.

Aditivo (A-1)

Se introdujeron 300 ml de agua y 1 mol de piperazina en un recipiente hermético equipado con termómetro, condensador enrollado y agitador y se sometió a agitación y se disolvió para obtener una disolución acuosa de piperazina (a). Por otra parte, se mezclaron de forma preliminar 1 mol de epiclorhidrina y 1 mol de éter de diglucídilo de etilenglicol en un recipiente separado para obtener la mezcla (b). Se introdujo la mezcla (b) en la disolución de piperazina (a), poco a poco con agitación. En este caso, aumentó la temperatura del líquido; no obstante, esto no causó problemas ya que se ajustaron los intervalos de tiempo transcurridos entre al carga de la mezcla (b) de manera tal que la temperatura de la disolución no fuera mayor que 80 °C como máximo y se mantuvo dentro del intervalo de 65 °C a 80 °C. Una vez que se hubo introducido la cantidad total de la mezcla (b), se mantuvo la temperatura de la disolución y se agitó durante una hora. Posteriormente, se enfrió la disolución hasta 40 °C o menos.

Finalmente, se ajustó la cantidad total de la disolución a dos litros mediante la adición de agua para obtener un aditivo A-1.

Aditivo (A-2) - aditivo (A-13)

30 Se prepararon aditivos de la misma forma que en el caso del aditivo A-1, exceptuando que se modificaron las cantidades de formación de compuesto de piperazina, epiclorhidrina y compuesto de éter de glucídilo. Fueron nombrados como aditivos A-2 a A-13, respectivamente.

Tabla 1

Componentes del Aditivo (A)						
Nº.	Piperazina		Epiclorhidrina		Éter de diglucídilo de etilen glicol	
	mol	g	mol	g	mol	g
A-1	1,0	86,1	1,0	92,5	1,0	150,2
A-2	1,0	86,1	0,6	55,5	1,0	150,2
A-3	1,0	86,1	0,8	74,0	1,0	150,2
A-4	1,0	86,1	1,2	111,0	1,0	150,2
A-5	1,0	86,1	1,8	166,5	1,0	150,2
A-6	1,0	86,1	1,0	92,5	0,2	30,0
A-7	1,0	86,1	1,0	92,5	0,3	45,1
A-8	1,0	86,1	1,0	92,5	2,5	375,4
A-9	1,0	86,1	1,0	92,5	4,0	600,7
A-10	1,0	86,1	1,0	92,5	-	-
A-11	1,0	86,1	-	-	1,0	150,2
A-12	1,0	86,1	1,0	92,5	5,5	825,9
A-13	1,0	86,1	2,5	231,5	1,0	150,2

(2) Aditivo (B)

35 Ácido metanosulfónico

(3) Otros aditivos (tensioactivos y similares)

(a) Sal de perfluoroalquiltrimetilamonio

(b) Di (polioxietilen) éter de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol

(4) Baño de galvanoplastia

5 Se disolvieron cantidades pre-determinadas de pirofosfato de cobre y pirofosfato estannoso en una disolución acuosa que tenía disuelta en ella una cantidad pre-determinada de pirofosfato de potasio, y posteriormente se formaron compuestos con las cantidades pre-determinadas que se muestran en la Tabla 2 de uno de los aditivos (A-1) a (A-13) así como del aditivo (B) y de otros aditivos. Finalmente, se ajustó el pH resultante con una disolución acuosa de hidróxido de potasio y/o ácido pirofosfórico para preparar baños de galvanoplastia. La Tabla 2 muestra las composiciones de los baños de galvanoplastia preparados de este modo. Además, se midió el intervalo óptimo de densidad de corriente de cada uno de los baños de galvanoplastia y la densidad de corriente de mínimo brillo por medio de un método de célula de Hull y se evaluó en base a los estándares descritos anteriormente. La Tabla 2 también muestra estos resultados.

15 Nótese que los baños mostrados como 35 y 36 en la Tabla 2 fueron los baños descritos en el Ejemplo 1 del documento JP 10-102278 A y en el Ejemplo 1 del documento JP 2001-295092 A, preparados basándose en las descripciones de estas publicaciones, respectivamente.

Tabla 2

Baño de galvanoplastia												
Nº.	Disolución de aditivo (A)		Aditivo (B)	Aditivo (C)		Pirofosfato de potasio	Pirofosfato de cobre	pH de pirofosfato estannoso		pH del baño	Intervalo de densidad de corriente de brillo óptimo	Densidad de corriente de mínimo brillo
	Tipo	Conc. (g/l) *1		Conc. (g/l)	Tipo			Conc. (g/l) *2	Concentración (g/l) *2			
1	A-1	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	⊙	⊙
2	A-2	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	Δ	○
3	A-3	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	○	⊙
4	A-4	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	⊙	⊙
5	A-5	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	⊙	⊙
6	A-6	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	○	Δ
7	A-7	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	⊙	○
8	A-8	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	⊙	⊙
9	A-9	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	⊙	⊙
10	A-10	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	Δ	X
11	A-11	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	X	Δ
12	A-12	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	⊙	○
13	A-13	0,02	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	○	⊙
14	-	-	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	X	X
15	A-1	0,003	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	Δ	Δ
16	A-1	0,007	60		a	0,05	300	0,2	4,6	7,3	○	○

(continuación)
Baño de galvanoplastia

Nº.	Disolución de aditivo (A)		Aditivo (B)	Aditivo (C)		Pirofosfato de potasio (g/l)	Pirofosfato de cobre (g/l) *2	pH de pirofosfato estannoso (g/l) *2		pH del baño	Intervalo de densidad de corriente de brillo óptimo	Densidad de corriente de mínimo brillo
	Tipo	Conc. (g/l) *1	Concentración (g/l)	Tipo	Conc. (g/l)							
17	A-1	1,0	60	a	0,05	300	0,2	4,6		7,3	⊙	⊙
18	A-1	3,0	60	a	0,05	300	0,2	4,6		7,3	⊙	⊙
19	A-1	7,0	60	a	0,05	300	0,2	4,6		7,3	⊙	⊙
20	A-1	9,8	60	a	0,05	300	0,2	4,6		7,3	⊙	⊙
21	A-1	0,02	60	-	-	300	0,2	4,6		7,3	○	⊙
22	A-1	0,02	60	b	1,0	300	0,2	4,6		7,3	⊙	⊙
23	A-1	0,02	60	a	0,05	300	0,2	4,6		2,0	⊙	Δ
24	A-1	0,02	60	a	0,05	300	0,2	4,6		5,0	⊙	○
25	A-1	0,02	60	a	0,05	300	0,2	4,6		7,0	⊙	⊙
26	A-1	0,02	60	a	0,05	300	0,2	4,6		8,0	⊙	⊙
27	A-1	0,02	60	a	0,05	300	0,2	4,6		8,7	○	⊙
28	A-1	0,02	60	a	0,05	300	0,2	4,6		9,0	Δ	⊙
29	A-1	0,02	60	a	0,05	300	0,2	4,6		10,0	Se produce precipitado en el baño de galvanoplastia y no resulta posible la galvanoplastia	
30	A-1	0,02	-	a	0,05	300	0,2	4,6		7,3	⊙	⊙
31	A-1	0,02	50	a	0,05	300	0,2	6,5		7,2	⊙	⊙
32	A-1	0,02	25	a	0,05	300	0,4	7,0		7,2	⊙	⊙

(continuación)
Baño de galvanoplastia

Nº.	Disolución de aditivo (A)		Aditivo (B)	Aditivo (C)		Pirofosfato de potasio	Pirofosfato de cobre	pH de pirofosfato estannoso	pH del baño	Intervalo de densidad de corriente de brillo óptimo	Densidad de corriente de mínimo brillo		
	Tipo	Conc. (g/l) *1		Tipo	Conc. (g/l)							Concentración (g/l)	Concentración (g/l) *2
33	A-1	0,02	75	a	0,05	300	1,0	17	7,2	☉	☉		
34	A-1	0,02	90	a	0,05	300	0,4	7,0	7,2	☉	☉		
35	Baño de galvanoplastia de acuerdo con Ejemplo 1 del documento JP 10-102278 A											Δ	X
36	Baño de galvanoplastia de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento JP 2001-295092 A											Δ	X
*1: Concentración del componente activo en el aditivo (A) del baño de galvanoplastia (tomando el aditivo (A) como 100 %) (no la concentración de la disolución del aditivo (A))													
*2: Concentración en forma de componente de metal													

Medición del intervalo óptimo de densidad de corriente

- 5 Se llevaron a cabo ensayos de célula de Hull empleando una placa de célula de Hull de latón (100 x 65 mm) como pieza de ensayo y una célula de Hull-267 como tanque de célula de Hull a una corriente de 2 A x 5 minutos, y partir de la zona brillante de la placa de célula de Hull tras galvanoplastia, se midieron el intervalo de densidad de corriente a lo largo del cual el revestimiento de la placa de célula de Hull presentó un aspecto brillante continuo (intervalo óptimo de densidad de corriente) y se evaluó en función de los siguientes criterios:

- ⊙ : No menor que 7 A/dm²
- : No menor que 5 A/dm² y menor que 7 A/dm²
- Δ : No menor que 3 A/dm² y menor que 5 A/dm²
- X : Menor que 3 A/dm²

Medición de la densidad de corriente de mínimo brillo

- 10 Se llevaron a cabo ensayos de célula de Hull empleando una placa de célula de Hull de latón (100 x 65 mm) como pieza de ensayo y una célula de Hull-267 como tanque de célula de Hull a una corriente de 0,5 A x 10 minutos, se observó la zona brillante de la placa de célula de Hull tras galvanoplastia y se midió la densidad de corriente a la que el revestimiento de la placa de célula de Hull presentó brillo por primera vez sobre el lado de densidad de corriente más baja (densidad de corriente de brillo mínimo) y se evaluó en función de los siguientes criterios:

- ⊙ : Menor que 0,5 A/dm²
- : No menor que 0,5 A/dm² y menor que 0,8 A/dm²
- Δ : No menor que 0,8 A/dm² y menor que 1,2 A/dm²
- X : No menor que 1,2 A/dm²

Galvanoplastia con aleación de cobre-estaño

- 15 Se introdujeron 15 kg de miembros de clavijas eléctricas de latón (nombre comercial: 16 Duo (fabricado por YKK Newmax Co., Ltd.)) en un tambor y se llevó a cabo un desengrase por inmersión (ACE CLEAN 5300 (fabricado por Okuno Chemical Industries Co., Ltd.): 60 g/l, 50 °C, 12 minutos) y se enjuagó con agua. Posteriormente, se llevaron a cabo un desengrase electrolítico (ACE CLEAN 5300 (fabricado por Okuno Chemical Industries Co., Ltd.): 100 g/l, 50 °C, 5V, 12 minutos) y un enjuague con agua. A continuación, se sumergieron los miembros de las clavijas eléctricas en una disolución acuosa de ácido clorhídrico a 3,5 % durante 6 minutos y se enjuagó con agua, y se llevó a cabo la galvanoplastia en un baño de galvanoplastia que tenía la composición que se muestra en la Tabla 2 a 30 °C y a una densidad de corriente de 0,15 A/dm² durante 24 minutos. Tras el enjuague, se secaron los miembros de las clavijas eléctricas con aire caliente a 100 °C para obtener los productos revestidos de los Ejemplos 1 a 36.
- 20
- 25 Se evaluaron el color, tasa de rechazo, resistencia a la corrosión y adhesión de los productos revestidos mediante los siguientes métodos y sus resultados son mostrados en la Tabla 3.

Color

Se evaluó visualmente la presencia o ausencia de brillo y de color en los productos revestidos.

Tasa de generación de producto defectuoso (tasa de rechazo)

- 30 Se colocaron de manera uniforme los 15 kg de productos revestidos, por partes, sobre un banco de trabajo y se observó visualmente el aspecto de los revestimientos, eliminando aquellos productos que presentaban color y brillo diferentes y para retirar los productos defectuosos. Tras llevar a cabo esto para la totalidad de los productos, se midió el peso de los productos defectuosos localizados de este modo y se calculó como (tasa de rechazo (%)) = (peso (g) de producto que tiene un aspecto defectuoso / 15000 (g)) x 100, y se evaluó en base a los siguientes criterios:

- ⊙ : Menor que 2 %
- : No menor que 2 % y menor que 7 %
- Δ : No menor que 7 % y menor que 20 %
- X : No menor que 20 %

Resistencia a la corrosión

Se llevaron a cabo ensayos a temperatura constante-humedad constante (60 °C, 98% de HR) y se realizaron las evaluaciones mediante la presencia o ausencia de decoloración en el aspecto trascurridas 20 horas.

- ⊙ : Sin decoloración
- : Decoloración del área superficial de más que 0 % y menos que 5 %
- Δ : Decoloración del área superficial de más que 5 % y menos que 25 %
- X : Decoloración del área superficial de no más que 25 %

Adhesión

- 5 Se oprimieron los productos revestidos con un par de pinzas y se evaluó visualmente la presencia o ausencia de descascarillado del revestimiento al mismo tiempo.

- : Sin descascarillado del revestimiento
- Δ : Ligero descascarillado del revestimiento
- X : Descascarillado considerable del revestimiento

Tabla 3

Calidad y rendimiento del revestimiento						
	Nº.	Baño de galvanoplastia *1	Color	Tasa de rechazo	Resistencia a la corrosión	Ensayo de adhesión
Ejemplo	1	1	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	2	2	Brillante, blanco plata	Δ	⊙	○
Ejemplo	3	3	Brillante, blanco plata	○	⊙	○
Ejemplo	4	4	Brillante, blanco plata	⊙	○	○
Ejemplo	5	5	Brillante, blanco plata	⊙	○	Δ
Ejemplo	6	6	Brillante, blanco plata	Δ	⊙	○
Ejemplo	7	7	Brillante, blanco plata	○	⊙	○
Ejemplo	8	8	Brillante, blanco plata	⊙	○	○
Ejemplo	9	9	Brillante, blanco plata	⊙	Δ	Δ
Ejemplo comparativo	10	10	Brillante, blanco a blanco amarillento	X	⊙	○
Ejemplo comparativo	11	11	Brillante, blanco a blanco amarillento	X	⊙	X
Ejemplo	12	12	Brillante, blanco plata	○	Δ	Δ
Ejemplo	13	13	Brillante, blanco plata	○	Δ	Δ
Ejemplo comparativo	14	14	Brillante, blanco plata	X	X	X
Ejemplo	15	15	Brillante, blanco plata	Δ	⊙	Δ

(continuación)

Calidad y rendimiento del revestimiento						
	Nº.	Baño de galvanoplastia *1	Color	Tasa de rechazo	Resistencia a la corrosión	Ensayo de adhesión
Ejemplo	16	16	Brillante, blanco plata	○	⊙	○
Ejemplo	17	17	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	18	18	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	19	19	Brillante, blanco plata	⊙	○	○
Ejemplo	20	20	Brillante, blanco plata	⊙	Δ	Δ
Ejemplo	21	21	Brillante, blanco plata	○	⊙	○
Ejemplo	22	22	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	23	23	Brillante, blanco plata	Δ	○	○
Ejemplo	24	24	Brillante, blanco plata	○	⊙	○
Ejemplo	25	25	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	26	26	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	27	27	Brillante, blanco plata	○	⊙	○
Ejemplo	28	28	Brillante, blanco plata	Δ	○	Δ
Ejemplo comparativo	29	29	Tiene lugar la precipitación en el baño de galvanoplastia y la galvanoplastia no resulta posible			
Ejemplo	30	30	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	31	31	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	32	32	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	33	33	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo	34	34	Brillante, blanco plata	⊙	⊙	○
Ejemplo comparativo	35	35	Brillante, blanco a blanco amarillento	X	⊙	○
Ejemplo comparativo	36	36	Brillante, blanco a blanco amarillento	X	⊙	○
*1: El baño de galvanoplastia descrito en la Tabla 2						

Aplicación industrial

- 5 La presente invención proporciona un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño de tipo libre de cianógeno, que se puede usar a escala industrial y, en particular, que es capaz de pre-formar un tratamiento uniforme y que exhibe tasas reducidas de generación de producto defectuoso incluso en aquellas aplicaciones en las que el estado de la actual aplicación se ve modificado de manera incesante entre un estado de densidad de corriente elevada y un estado de densidad de corriente baja, tal como en el caso de un método de galvanoplastia en tambor.

REIVINDICACIONES

1. Un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno, **que se caracteriza porque** contiene un aditivo (A) compuesto por un derivado de amina, una epihalohidrina y un compuesto de éter de glucidilo.

5 2. Un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de la reivindicación 1, en el que el derivado de amina comprende un miembro, o dos o más miembros que seleccionados del grupo que consiste en amoníaco, etilendiamina, dietilentriamina, piperazina, n-propilamina, 1,2-propanodiamina, 1,3-propanodiamina, 1-(2-aminoetil)piperazina, 3-dietilaminopropilamina, dimetilamina, hexametilentetramina, tetraetilenpentamina, trietanolamina, hexametilendiamina e isopropanolamina.

10 3. Un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el derivado de amina es piperazina o 1-(2-aminoetil)piperazina.

15 4. Un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las proporciones de epihalohidrina y de compuesto de éter de glucidilo en el aditivo (A) son de 0,5 moles a 2 moles de epihalohidrina y de 0,1 moles a 5 moles de compuesto de éter de glucidilo, respectivamente, por cada 1 mol de derivado de amina.

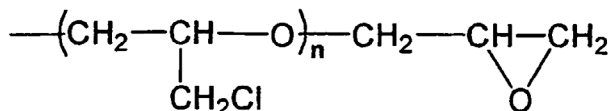
5. Un baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de acuerdo con la reivindicación 1 ó 4, en el que el compuesto de éter de glucidilo del aditivo (A) es un compuesto de éter de glucidilo polifuncional que tiene dos o más grupos funcionales en la molécula.

20 6. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 4, en el que el compuesto de éter de glucidilo del aditivo (A) es un poli(éter de glucidilo) de un aducto de etilenglicol añadido con 0 a 2 moles de epihalohidrina, representado por medio de la fórmula general (I):



(en la que R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representa cada uno un grupo representado por la fórmula

25



y n es 0 ó 1)

30 7. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende un aditivo (B) compuesto por un ácido sulfónico y/o una sal de ácido sulfónico.

8. El baño de ácido pirofosfórico para su uso en galvanoplastia con aleación de cobre-estaño libre de cianógeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el baño de galvanoplastia tiene un pH de 3 a 9.

35 9. Procedimiento de producción de un revestimiento con aleación de cobre-estaño, mediante el uso de un baño de ácido pirofosfórico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.