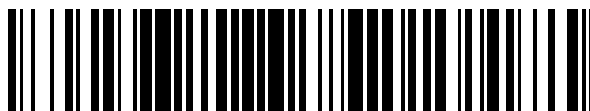


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 119**

51 Int. Cl.:

C25D 3/32 (2006.01)

C25D 3/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02759235 .1**

96 Fecha de presentación: **01.08.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1432848**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2004**

54 Título: **Procedimiento y composición para electrochapado a alta velocidad con estaño y aleaciones de estaño**

30 Prioridad:
28.09.2001 US 965743

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.11.2012

73 Titular/es:
MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 FREIGHT STREET
WATERBURY, CT 06702, US

72 Inventor/es:
CROTTY, DAVID

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 390 119 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

Procedimiento y composición para electrochapado a alta velocidad con estaño y aleaciones de estaño

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de electrolitos adecuadas para electrochapar superficies con estaño y/o aleaciones de estaño a velocidades de producción relativamente altas.

10 En general, se prefiere para un procedimiento de recubrimiento electrolítico para mostrar tantas de las siguientes propiedades como fuere posible con el fin de lograr resultados de recubrimiento electrolítico óptimos: capacidad de recubrimiento electrolítico a lo largo de un amplio intervalo de densidades de corriente que incluyen densidades de corriente elevadas necesarias para un rendimiento global elevado, producción de depósitos metálicos de buena calidad que sean aceptables en sus propiedades físicas y aspecto, un electrolito con corrosividad baja y conductividad elevada, y un proceso que sea relativamente inocuo para la salud humana y el medioambiente. Como es de esperarse, los procesos de recubrimiento electrolítico disponibles logran los siguientes objetivos en mayor o menor medida.

15 Se conoce una variedad de soluciones de recubrimiento electrolítico para el electrochapado con estaño y aleaciones de estaño. Las soluciones de recubrimiento electrolítico típicas incluyen baños ácidos acuosos a base de fluoroborato y fluorosilicato como se describe en las patentes de los Estados Unidos Nos. 3,769,182 y 4,118,289, cuyos contenidos se incorporan en la presente por referencia en su totalidad. En una alternativa, los baños de electrochapado se formularon con base en ácidos aril o alquilsulfónicos. El ácido arilsulfónico de elección a este respecto fue el ácido fenolsulfónico como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 3,905,878, cuyo contenido se incorpora en la presente por referencia en su totalidad. Más recientemente, se utilizó el ácido metanosulfónico como un ejemplo preferido de un ácido alcanosulfónico en combinación con varios agentes de
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

En la patente de los Estados Unidos No. 6,030,516 se divulga una composición de electrolitos de enchapado con estaño. La composición de electrolitos incluye una fuente de iones de estaño y ácido para-alquil bencenosulfónico, en la cual el ácido preferido es ácido paratoluenosulfónico. El electrolito incluye además un agente de adición con una estructura definida que puede contener una sal de amonio que puede servir como la fuente de iones de amonio. La patente de los Estados Unidos No. 5,266,103 se refiere a un baño para la deposición química de estaño y aleaciones de estaño-plomo. El baño incluye una fuente de iones de estaño y una fuente de iones de plomo. El baño contiene además un componente ácido que puede ser ácido toluenosulfónico. La adición de un ión de amonio o amonio cuaternario al baño de recubrimiento electrolítico está pensada para ajustar el pH y aumentar la solubilidad de las sales metálicas.

Se han propuesto varios agentes de adición que mejoran la calidad de la placa producida a partir de las soluciones de electrolitos anteriores. Estos aditivos pueden incluir condensados de compuestos orgánicos hidrófobos con óxidos de alquileo como alfa naftol 6 mol etoxilato, alcoxilatos de alquilbenceno, 2-alquilimidazolinás, aldehídos aromáticos como naftaldehído, derivados de 2,2-bis (4-hidroxi fenil) propano y fenoles sustituidos. A este respecto, sírvase referirse a las patentes de los Estados Unidos Nos. 6,217,738 y 6,248,228, cuyos contenidos se incorporan en la presente por referencia en su totalidad.

Se utilizan grandes volúmenes de dichas soluciones de recubrimiento electrolítico con estaño y aleaciones de estaño para enchapar sustratos de acero en una forma continua, en un proceso llamado recubrimiento electrolítico en franjas. En este caso, es particularmente importante tener un sistema de recubrimiento electrolítico que sea capaz de proporcionar resultados satisfactorios sobre un amplio intervalo de densidades de corriente para dar cabida a grandes variaciones en la velocidad de producción.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de recubrimiento electrolítico que sea capaz de enchapar sobre un gran espectro de densidades de corriente y que al mismo tiempo presente las ventajas de costos y toxicidad relativamente bajos. Estos y otros objetos se logran mediante la preparación de baños de electrochapado de conformidad con las demostraciones divulgadas en la presente.

Sumario de la invención

El inventor propone en la presente un proceso para enchapar con estaño o aleaciones de estaño, en el cual dicho proceso comprende poner en contacto un sustrato con una composición de recubrimiento electrolítico de conformidad con la reivindicación 1 presente.

Además de lo que antecede, la composición de recubrimiento electrolítico puede comprender además iones metálicos diferentes al estaño para producir una placa de aleación de estaño y también comprenderá preferentemente aditivos de rendimiento de recubrimiento electrolítico conocidos, como abrillantadores, niveladores y otros aditivos que optimizan el rendimiento de la composición de recubrimiento electrolítico.

5 Descripción detallada de la invención

Los inventores en la presente descubrieron una forma de formular una solución de recubrimiento electrolítico para el estaño y las aleaciones de estaño mediante el uso de un electrolito a base de ácido toluenosulfónico. Los intentos previos por utilizar ácido toluenosulfónico afrontaron dificultades debido a la baja solubilidad del ácido toluenosulfónico y la conductividad resultante de la solución relativamente baja. No obstante, los inventores descubrieron que mediante la combinación, en solución acuosa, de ácido toluenosulfónico con sales de amonio y/o sales de magnesio, puede aumentarse sustancialmente la solubilidad del ácido toluenosulfónico, también puede aumentarse la conductividad de la solución y pueden obtenerse excelentes resultados de recubrimiento electrolítico.

Por tanto, el inventor propone en la presente un proceso para enchapar con estaño o aleaciones de estaño, en el cual dicho proceso comprende poner en contacto un sustrato con una composición de recubrimiento electrolítico, de conformidad con la composición de la reivindicación 1 actual y aplicar un voltaje eléctrico a dicho sustrato de forma tal que dicho sustrato sea un electrodo negativo en dicha composición de recubrimiento electrolítico. Si se pretende que la composición de recubrimiento electrolítico enchape con una aleación de estaño, entonces también comprenderá iones metálicos que correspondan a los elementos de aleación deseados. La composición de recubrimiento electrolítico también comprenderá preferentemente aditivos de rendimiento de recubrimiento electrolítico conocidos que mejoran el aspecto y propiedades físicas del depósito así como la eficiencia con la cual se enchapa la composición de recubrimiento electrolítico.

La fuente de estaño debe ser una fuente de iones de estaño estannosa. Las fuentes de estaño adecuadas incluyen sulfato estannoso, cloruro estannoso, sulfanato de metano estannoso, fluoroborato estannoso y combinaciones de los mismos. La concentración de estaño en la composición de recubrimiento electrolítico puede oscilar entre 10 y 200 g/l pero preferentemente es de 30 a 90 g/l.

El ácido toluenosulfónico es un componente necesario del electrolito en la composición de enchapado de la presente invención. La concentración de ácido toluenosulfónico en la composición de enchapado puede oscilar entre 10 y 150 g/l pero preferentemente es de 40 a 90 g/l. Normalmente, estas concentraciones no pueden alcanzarse sin la presencia de iones de amonio y/o magnesio en la solución.

La composición de recubrimiento electrolítico debe comprender además una fuente de iones de amonio y/o una fuente de iones de magnesio. Estos iones proporcionan varias ventajas que incluyen (i) aumentar la solubilidad del ácido toluenosulfónico en la composición de recubrimiento electrolítico, (ii) aumentar la conductividad de la composición de recubrimiento electrolítico y (iii) mejorar la eficiencia global y el rendimiento de recubrimiento electrolítico del proceso. Las fuentes de iones de amonio incluyen sales de amonio como sulfato de amonio, cloruro de amonio, fluoruro de amonio, hidróxido de amonio y bifluoruro de amonio. El sulfato de amonio es una fuente preferida de iones de amonio. Las fuentes de iones de magnesio incluyen sales de magnesio como sulfato de magnesio, hidróxido de magnesio y cloruro de magnesio. El sulfato de magnesio es una fuente preferida de iones de magnesio. En general, se prefieren las sales de magnesio a las sales de amonio por motivos medioambientales, pero las sales de amonio se prefieren sobre las sales de magnesio debido a que las sales de amonio generalmente muestran una mayor solubilidad y no tienden a cristalizarse fuera de la solución a temperaturas frías. La concentración total de los iones de amonio y/o iones de magnesio en la composición de recubrimiento electrolítico puede oscilar entre 3 y 50 g/l pero preferentemente es de 10 a 15 g/l.

La composición de recubrimiento electrolítico puede utilizarse para enchapar con estaño o aleaciones de estaño. Si se desea el recubrimiento electrolítico con aleación de estaño entonces la composición de recubrimiento electrolítico debe comprender además una fuente de iones metálicos que corresponde a los elemento(s) de aleación. Los elementos de aleación adecuados incluyen zinc, plomo, cobre, bismuto y níquel. Si se desea el recubrimiento electrolítico con aleación pueden emplearse fuentes solubles deseables de los metales que anteceden como sulfato de níquel, sulfato de cobre, sulfato de zinc, sulfato de bismuto y metanosulfonato de plomo. La concentración del elemento de aleación en la composición de recubrimiento electrolítico variará en función del contenido de aleación deseado en el depósito enchapado pero es preferentemente de aproximadamente 0,5 a 50 g/l.

La composición de recubrimiento electrolítico también puede comprender preferentemente antioxidantes que retardan la oxidación del estaño divalente a estaño tetravalente. Los antioxidantes típicos han sido descritos, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 3,749,649 e incluyen 1,2,3-trihidroxi benceno, 1,2-dihidroxi benceno, ácido 1,2-dihidroxi benceno -4-sulfónico, ácido 1,2 dihidroxi benceno-3,5-disulfónico, 1,4 dihidroxi benceno y pentóxido de vanadio.

La composición de recubrimiento electrolítico también puede comprender preferentemente aditivos de rendimiento de recubrimiento electrolítico conocidos como los descritos en la patente de los Estados Unidos No. 6,217,738, cuyo contenido se incorpora en la presente por referencia en su totalidad. Como se divulga en ella, estos aditivos de rendimiento de recubrimiento electrolítico pueden incluir ciertos fenoles mono, di o trisustituidos. Estos fenoles sustituidos pueden tener al menos un sustituyente que contiene al menos un átomo de nitrógeno secundario, terciario o cuaternario y se dice que mejoran el aspecto y las propiedades físicas de la placa y el rendimiento global de recubrimiento electrolítico del proceso. Además de los fenoles sustituidos o sus reemplazos, también pueden emplearse tensioactivos y/o polímeros solubles en agua como aditivos de recubrimiento electrolítico. Preferentemente la concentración de los aditivos de rendimiento de recubrimiento electrolítico en la composición de recubrimiento electrolítico oscilará de aproximadamente 0,5 a 20 g/l.

Para llevar a cabo el proceso, los componentes de la composición de recubrimiento electrolítico se combinan. El sustrato que va a enchaparse a continuación se sumerge en la composición de recubrimiento electrolítico y se aplica voltaje eléctrico de forma tal que el sustrato se convierte en un electrodo negativo en la composición de recubrimiento electrolítico. Preferentemente, la temperatura de la composición de recubrimiento electrolítico se mantiene entre aproximadamente 32°C y 66°C. Los inventores descubrieron que el proceso de recubrimiento electrolítico puede enchapar de forma eficaz densidades de corriente que oscilan entre aproximadamente 50 a 1000 amperios por 0,093 m² de sustrato.

La presente invención se describe además mediante los ejemplos a continuación que deben tomarse a modo ilustrativo únicamente y no limitativo en ninguna forma.

Ejemplo I (comparativo)

Se preparó un baño de recubrimiento electrolítico mediante el uso de 110 gm/l de sulfato estannoso y un 10% v/v de ácido metanosulfónico (MSA). Se agregó un abrillantador en un 3% de volumen de baño. La composición del abrillantador que antecede incluyó los materiales descritos en US 6,217,738 mezclados con agentes humectantes no iónicos. El baño resultante contenía aproximadamente 60 gm/l de iones de estaño estannoso y tenía una acidez de 2,2N como solución de hidróxido de sodio estandarizada valorada. Se instaló un cilindro de bronce de 12 mm de diámetro y 7 mm de altura en un aparato diseñado para caber en un rotador ASR [rotador de velocidad ajustable] de Pine Instruments. El cilindro de bronce se limpió mediante el uso de procedimientos convencionales, se colocó en el aparato y se giró a aproximadamente 244 rpm, lo que estimuló una bobina de bronce que se mueve a través de la célula de enchapado de carrete a carrete a aproximadamente 0,8 m/min. (30 ft/min.). El baño de recubrimiento electrolítico se llevó a cabo a 50 a 60°C. El cilindro giratorio se enchapó en los tiempos y con las corrientes descritos en la tabla 1 para estimular la operación en un amplio espectro de densidades de corriente.

Tabla 1

Condiciones de prueba			
Prueba	Tiempo	Corriente	Densidad de corriente
1	30 seg.	0,33 A	10 ASD
2	15 seg.	1,00 A	30 ASD
3	10 seg.	1,66 A	50 ASD

El voltaje requerido para obtener la corriente deseada, el aspecto y las velocidades de recubrimiento electrolítico resultantes se muestran en la tabla 2. Aunque el aspecto del depósito fue aceptable en el ASD [accionamiento de velocidad variable] 10, el depósito de las muestras 30 y 50 fue un tanto áspero.

Ejemplo II (comparativo)

Se preparó un baño de recubrimiento electrolítico con 60 gm/l de sulfato estannoso y 30 gm/l de ácido toluenosulfónico (TSA). Se agregó la misma dosis de un 3% del mismo abrillantador al baño. El baño resultante contenía 30 gm/l de estaño estannoso y tenía una acidez de 1,0N. Estas cantidades de TSA y iones de estaño estannoso son aproximadamente las concentraciones solubles máximas para estos materiales juntos. Los cilindros de bronce se enchaparon como se describe en el ejemplo 1. Los resultados de la prueba se enumeran en la tabla 2. Debido a que el TSA no es tan ácido como el MSA el voltaje requerido para alcanzar el ASD 10 y 30 es mucho más alto con el baño de MSA. La muestra de ASD 50 no se pudo enchapar porque se hubiese excedido la capacidad de la fuente de electricidad.

Ejemplo III (comparativo)

Se preparó un baño de recubrimiento electrolítico con 60 gm/l de sulfato estannoso, 30 gm/l de ácido toluenosulfónico y 30 gm/l de ácido sulfúrico concentrado. Se agregó la misma dosis de un 3% del mismo abrillantador a este baño. El baño resultante contenía 30 gm/l de estaño estannoso y tenía una acidez de 2,0N.

- 5 Como con el ejemplo 2, estas concentraciones representan aproximadamente las concentraciones solubles más altas de esta mezcla. Los cilindros de bronce se enchaparon como se describe en el ejemplo 1. Los resultados de la prueba se enumeran en la tabla 2. Mientras que la muestra de ASD 10 fue aceptable, el depósito de las muestras de ASD 30 y 50 fue un tanto áspero en aspecto.

Ejemplo IV

- 10 Se preparó un baño de recubrimiento electrolítico con 110 gm/l de sulfato estannoso, 60 gm/l de ácido toluenosulfónico, 60 gm/l de sulfato de magnesio y 30 gm/l de ácido sulfúrico concentrado. Se agregó la misma dosis de un 3% del mismo abrillantador a este baño. El baño resultante contenía 60 gm/l de estaño estannoso y tenía una acidez de 2,2 N. El estaño estannoso y el TSA son muy solubles en esta combinación a temperaturas de operación. Los cilindros de bronce se enchaparon como se describe en el ejemplo 1. Los resultados de la prueba se enumeran en la tabla 2. Las tres muestras manipuladas en un ASD 10, 30 y 50 son aceptables en aspecto.
- 15

Tabla 2

RESULTADOS DE LOS EJEMPLOS					
Ejemplo	Amperios	Voltios	ASD	Velocidad de recubrimiento electrolítico Um/min.	Aspecto
1	0,33	3,0	10	4,5	Aceptable
	1,00	5,0	30	7,9	Áspero
	1,66	6,0	50	7,9	Áspero
2	0,33	5,0	10	4,9	Aceptable
	1,00	10,0	30	6,9	Áspero
	1,66	S/D	S/D	S/D	S/D
3	0,33	3,5	10	4,6	Aceptable
	1,00	6,0	30	6,2	Mate aceptable
	1,66	7,5	50	8,6	Áspero
4	0,33	3,5	10	4,8	Aceptable
	1,00	5,5	30	6,2	Mate aceptable
	1,66	7,5	50	8,9	Mate aceptable

REIVINDICACIONES

1. Una composición para electrochapar un sustrato con estaño o aleaciones de estaño, en la cual dicha composición comprende:
- 5 a) una fuente de iones de estaño;
- b) ácido toluenosulfónico;
- c) un material que se selecciona del grupo que consiste en fuentes de iones de amonio, fuentes de iones de magnesio y combinaciones de los mismos, en el cual la concentración de los iones de amonio y iones de magnesio en el agregado es de aproximadamente 3 a 50 g/l; y
- 10 d) al menos un aditivo de rendimiento de recubrimiento electrolítico que se selecciona del grupo que consiste en fenoles mono, di o trisustituídos que tienen al menos un sustituyente que contiene al menos un átomo de nitrógeno secundario, terciario o cuaternario.
2. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, en la cual el material se selecciona del grupo que consiste en sulfato de amonio, sulfato de magnesio y combinaciones de los mismos.
- 15 3. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, en la cual la composición comprende además una fuente soluble de un elemento de aleación que se selecciona del grupo que consiste en zinc, plomo, cobre, bismuto, níquel y combinaciones de los mismos.
4. Una composición de conformidad con la reivindicación 1, en la cual la concentración del ácido toluenosulfónico es de aproximadamente 10 a 150 g/l.
- 20 5. Una composición de conformidad con la reivindicación 3, en la cual el material se selecciona del grupo que consiste en sulfato de amonio, sulfato de magnesio y combinaciones de los mismos.
6. Una composición de conformidad con la reivindicación 3, en la cual la concentración del ácido toluenosulfónico es de aproximadamente 10 a 150 g/l.
7. Un procedimiento para electrochapar un sustrato con estaño o aleaciones de estaño, en el cual dicho procedimiento comprende poner en contacto el sustrato con una composición que comprende:
- 25 a) una fuente de iones de estaño;
- b) ácido toluenosulfónico;
- c) un material que se selecciona del grupo que consiste en fuentes de iones de amonio, fuentes de iones de magnesio y combinaciones de los mismos, en el cual la concentración de los iones de amonio y iones de magnesio en el agregado es de aproximadamente 3 a 50 g/l; y
- 30 d) al menos un aditivo de rendimiento de recubrimiento electrolítico del grupo que consiste en fenoles mono, di o trisustituídos que tienen al menos un sustituyente que contiene al menos un átomo de nitrógeno secundario, terciario o cuaternario,
- y aplicar un voltaje eléctrico de forma tal que el sustrato se convierta en un electrodo negativo en la composición.
- 35 8. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, en el cual el material se selecciona del grupo que consiste en sulfato de amonio, sulfato de magnesio y combinaciones de los mismos.
9. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, en el cual la composición comprende además una fuente soluble de un elemento de aleación seleccionado del grupo que consiste en zinc, plomo, cobre, bismuto, níquel y combinaciones de los mismos.
- 40 10. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, en el cual la concentración del ácido toluenosulfónico es de aproximadamente 10 a 150 g/l.
11. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 9, en el cual el material se selecciona del grupo que consiste en sulfato de amonio, sulfato de magnesio y combinaciones de los mismos.
12. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 9, en el cual la concentración del ácido toluenosulfónico es de aproximadamente 10 a 150 g/l.