

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 377**

51 Int. Cl.:

**C23F 11/167** (2006.01)

**C23C 22/74** (2006.01)

**C23C 22/58** (2006.01)

**C23C 22/06** (2006.01)

**H05K 3/28** (2006.01)

**H05K 3/38** (2006.01)

**C25D 5/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2010 E 10700177 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **19.10.2011 EP 2376678**

54 Título: **Solución y procedimiento para aumentar la soldabilidad y la resistencia a la corrosión de una superficie de metal o de una aleación metálica**

30 Prioridad:

**14.01.2009 EP 09075021**

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

**12.02.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARTHELMES, JÜRGEN;  
KURTZ, OLAF;  
RÜTHER, ROBERT y  
BREITFELDER, JANA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 395 377 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

Solución y procedimiento para aumentar la soldabilidad y la resistencia a la corrosión de una superficie de metal o de una aleación metálica

**Campo de la divulgación**

- 5 La invención se refiere a una solución que comprende un compuesto de fósforo y a un compuesto que aumenta la soldabilidad y a su uso en un procedimiento para aumentar la soldabilidad y la resistencia a la corrosión de una superficie de metal o de una aleación metálica.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Frecuentemente se depositan sobre las superficies de piezas de trabajo a base de cobre y a base de níquel revestimientos metálicos, en particular de estaño o sus aleaciones, con el fin de evitar la oxidación o las manchas y para mejorar la soldabilidad.

- 15 En condiciones tales como temperaturas elevadas del aire o en otras atmósferas oxidantes, por ejemplo, las superficies recubiertas de estaño o de otro metal de los bastidores de conductores electrónicos y conectores eléctricos tienen una tendencia a formar películas de óxido durante los periodos de transporte y almacenamiento entre la fabricación y el montaje en dispositivos electrónicos. Las capas de óxido decoloran la superficie recubierta de estaño y dan un color amarillento, que muchos consumidores consideran inaceptable. Además, el óxido puede degradar la resistencia de contacto de un terminal eléctrico revestido. Una superficie libre de deslustre tiene una menor resistencia de contacto eléctrico y una mejor soldabilidad que una superficie recubierta de óxido.

- 20 Las capas a base de estaño también se utilizan en acabados de plomo para la fabricación de circuitos integrados ("CI"). Una fina capa de estaño o aleación de estaño se aplica como el paso final para componentes pasivos tales como condensadores y transistores.

- 25 Hay muchos factores que determinan una buena soldabilidad, los tres más importantes de los cuales son extensión de la formación de óxido superficial (corrosión), la cantidad de carbono codepositada y el alcance de la formación de un compuesto intermetálico. La formación de óxido superficial es un procedimiento natural que ocurre debido a que es termodinámicamente favorable. La velocidad de formación del óxido superficial depende de la temperatura y del tiempo. Cuanto mayor sea la temperatura y más largo el tiempo de exposición, más gruesa es la superficie de óxido formada. En revestimientos o depósitos de estaño o de aleación de estaño galvanizados, la formación de óxido superficial también depende de la morfología de la superficie del revestimiento o depósito. Al comparar revestimientos de estaño con revestimientos de aleación de estaño, por ejemplo, se observa que las aleaciones de estaño forman generalmente menos óxidos superficiales o capas más delgadas en igualdad de condiciones.

- 30 En general, el objetivo es producir una superficie libre de deslustre, que tenga una menor resistencia de contacto eléctrico y una mejor soldabilidad que una superficie recubierta de óxido.

- 35 Fuchs et al., en la patente US-5.853.797 divulgan un método y una solución para proporcionar protección contra la corrosión de las superficies de contacto eléctricas revestidas que implica la exposición de dichas superficies a una solución que contiene fosfonatos, lubricantes y diversos disolventes orgánicos volátiles. La evaporación de disolventes de este tipo para su eliminación está plagada de problemas ambientales, tales como el manejo, el riesgo para los trabajadores y la eliminación de desechos en las corrientes fluviales.

- 40 Fan et al., en la solicitud de patente US-2005/0268991 A1 divulgan un método para mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie a base de estaño en una pieza de trabajo que implica poner en contacto la superficie a base de estaño con una composición que comprende un compuesto de ácido fosfónico y agua para formar una película a base de fósforo sobre el revestimiento a base de estaño, inhibiendo con ello la corrosión de la superficie a base de estaño. Las composiciones que contienen ácido fosfónico tienen una concentración de hasta aproximadamente 30% en vol. de un disolvente orgánico y agua. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos es desventajoso ya que estos son volátiles en las condiciones de procedimiento y a menudo son peligrosos.

- 45 Lau et al., en la solicitud de patente US-2006/0237097 A1 divulgan un método para inhibir la corrosión de metales y aleaciones metálicas tratándolos con composiciones que contienen ácidos fosfóricos inorgánicos y orgánicos como los ácidos alquilfosfóricos que impiden la formación de óxido en los metales y aleaciones metálicas.

- 50 El documento EP 0 009 247 B se refiere al uso de ácido alquil monofosfónico que contiene de 8 a 10 átomos de carbono en mezcla con agentes tensioactivos como inhibidores de la corrosión contra los metales en soluciones ácidas. Los metales se seleccionan del grupo que consiste en aluminio y aleaciones de aluminio, cromo-níquel-acero, acero común, latón y cobre.

El documento EP 1 221 497 A2 se refiere a un método para inhibir la formación de manchas, especialmente de manchas de agua, sobre las superficies exteriores de los productos de aleación de aluminio. El método se basa en poner en contacto las superficies exteriores de estos productos, en particular productos de hoja o placa, extrusiones

y/o piezas hechas de aleaciones de aluminio de la serie 5000 a 6000, con un material derivado de un ácido organofosfónico u organofosfínico. Preferiblemente, se añaden las formas líquidas de este material a una solución vehículo a base de alcohol o a base de agua, a continuación las superficies de los productos de lámina plana o placa se rocían, se sumergen, se pintan o se les pasa el rodillo para aumentar su brillo.

5 El documento GB 2 331 942 A se refiere a una composición que comprende al menos un organo fosfonato o una especie organo fosfonato utilizada para el tratamiento de una variedad de superficies metálicas para inhibir la corrosión y mejorar la adherencia de los revestimientos. La composición puede incluir un homopolímero o copolímero de un fosfonato orgánico o de una especie de organo fosfonato, tales como ácido vinilfosfónico, ácido vinilideno-1,1-difosfónico o ácido fenil vinil fosfónico.

10 La patente US-3.630.790 describe un método de protección de superficies metálicas de la corrosión que comprende poner en contacto el metal con un ácido fosfónico, ácido fosfonoso o fosfínico orgánico.

El documento WO 2005/085498 describe una solución que comprende al menos un compuesto de fósforo y al menos un compuesto según la fórmula III y IV de la presente solicitud y su uso en un procedimiento para aumentar la soldabilidad y resistencia a la corrosión de una superficie de estaño o de aleación de estaño.

15 Aunque los métodos mencionados anteriormente están todos dirigidos al tratamiento de superficies metálicas y de aleación de metal con el fin de preservar su calidad con respecto a la soldabilidad y al aspecto, todavía hay una necesidad de un procedimiento ecológico que ofrezca una resistencia mejorada a la corrosión, así como la supresión de agujas de estaño.

#### **Sumario de la divulgación**

20 La presente invención se refiere a una solución acuosa que comprende un compuesto de fósforo y un compuesto que aumenta la soldabilidad, tal como se define en la presente memoria a continuación.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para aumentar la soldabilidad y la resistencia a la corrosión de una superficie de estaño o de aleación de estaño, en el que la superficie se pone en contacto con esta solución acuosa.

#### **Breve descripción de los dibujos**

La Figura. 1 muestra una secuencia de tratamiento de chapado con estaño y aplicación de la composición de acuerdo con la presente invención.

La Figura. 2 muestra la difusión de agua sobre una muestra chapada con estaño no tratada sin ningún tratamiento posterior derivado de ejemplo comparativo 1.

30 La Figura. 3 muestra el efecto repelente de agua de una muestra chapada con estaño tratada con una composición de acuerdo con el ejemplo 2.

La Figura. 4 muestra el efecto repelente de agua de una muestra chapada con estaño tratada con una composición de acuerdo con el ejemplo 3.

35 La Figura. 5 muestra el efecto repelente de agua de una muestra chapada con estaño tratada con una composición de acuerdo con el ejemplo 4.

#### **Descripción detallada de la invención**

La invención se refiere a una solución y a un procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies de estaño o de aleación de estaño. Ejemplos de superficies de aleaciones de estaño comprenden SnPb, SnCu, SnBi, SnAg y SnAgCu.

40 Con fines ilustrativos, una pieza de trabajo de este tipo es un componente electrónico, tal como un bastidor de conductor electrónico, un componente pasivo, una protuberancia en una oblea o es un conector eléctrico. Otras superficies metálicas adecuadas incluyen zinc, aluminio, hierro o cobre o sus superficies a base de aleaciones.

La solución de acuerdo con la invención es aplicable a una superficie de estaño o de aleación de estaño, independientemente de si forma parte de un dispositivo electrónico, mecánico, funcional, decorativo o cualquier otro.

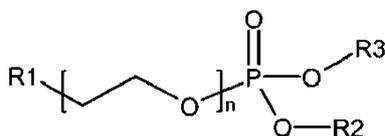
45 Con respecto a las superficies a base de estaño de los dispositivos electrónicos, el método mejora la resistencia a la corrosión y también conserva la soldabilidad de una superficie de estaño o de aleación de estaño durante el almacenamiento previo a una operación de soldadura que implica el reflujo de una porción de la superficie a base de estaño.

50 La solución de la presente invención también es aplicable a superficies metálicas muy finas, por ej. de oro, que poseen poros. Tales poros se pueden sellar con las soluciones de la presente invención y evitar la formación de óxido en capas subyacentes de, por ej., níquel, cobre o estaño bajo la capa de oro.

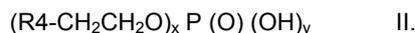
De acuerdo con la invención, la superficie a base de estaño se sumerge o de otro modo se pone en contacto con una composición que comprende un compuesto de fósforo, un compuesto que aumenta la soldabilidad y agua para formar una película a base de fósforo sobre la superficie a base de estaño. Esta película inhibe la corrosión de la superficie a base de estaño, aumenta la mojabilidad y la soldabilidad y, sorprendentemente, también evita la formación de agujas de estaño.

La solución acuosa para el tratamiento de una superficie de estaño o de aleación de estaño según la presente invención comprende

(a) al menos un compuesto de fósforo o su sal representados por las fórmulas siguientes



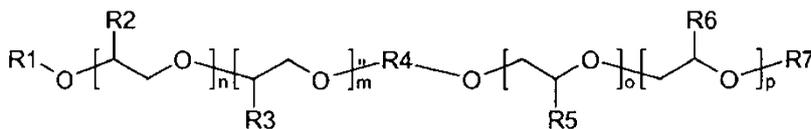
I.



R1 de los compuestos de fósforo según la fórmula I se selecciona del grupo que consiste en H, OH, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-hexilo, isohexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, isoctilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-undecilo, isodecilo, n-dodecilo, isododecilo,

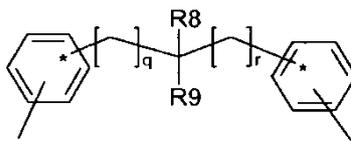
R2 y R3 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, un contraión adecuado como sodio o potasio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido y arilo sustituido o no sustituido, alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido y en la que n es un número entero que varía de 1 a 10, R4 es F (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, z varía desde 1 a 7, x es 1 ó 2, y es 1 ó 2 y x + y es 3, y

(b) al menos un compuesto que aumenta la soldabilidad o su sal representados por la fórmula siguiente



III.

en la que m, n, o y p son números enteros que varían desde 0 hasta 200 y son los mismos o diferentes, y m+n+o+p es al menos 2. Preferiblemente m+n+o+p varía desde 4 hasta 100, más preferiblemente desde 10 hasta 50 y en la que R1 y R7 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, un contraión adecuado como sodio o potasio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, alilo, arilo, sulfato, fosfato, haluro y sulfonato y en la que cada uno de los grupos R2, R3, R5 y R6 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido y en la que R4 se selecciona del grupo que consiste en alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, arileno 1,2 sustituido, 1,3 sustituido y 1,4 sustituido, naftileno 1,3-sustituido, 1,4 sustituido, 1,5 sustituido, 1,6 sustituido y 1,8 sustituido, arileno anillado superior, cicloalquileno, -O-(CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR1, en la que R1 tiene el significado definido anteriormente y los restos representados por las siguientes fórmulas



IV.

en la que la sustitución es independientemente 1,2, 1,3 o 1,4 para cada anillo y en la que q y r son iguales o diferentes y varían independientemente desde 0 hasta 10 y R8 y R9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado.

Los grupos alquilo, alquilarilo y arilo sustituidos descritos en la presente memoria son restos hidrocarbilo que están sustituidos con al menos un átomo distinto de carbono e hidrógeno, incluyendo restos en los que un átomo de la cadena de carbono está sustituido por un heteroátomo, tal como nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre o un

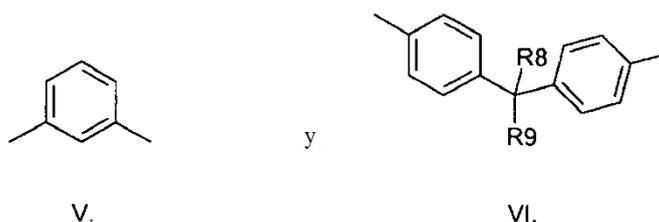
átomo de halógeno. Los restos hidrocarbilo pueden estar sustituidos con uno o más de los siguientes sustituyentes: halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinoxi, ariloxi, hidroxilo, hidroxilo protegido, hidroxicarbonilo, ceto, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, nitro, fosfono, ciano, tiol, cetales, acetales, ésteres y éteres.

5 Se prefieren soluciones acuosas en las que R1 y R7 del compuesto III. que aumenta la soldabilidad se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, sodio, potasio, haluro, fosfato, sulfato y sulfonato.

Se prefieren soluciones acuosas en las que R2 y R3 del compuesto III. que aumenta la soldabilidad se seleccionan independientemente de los grupos que consisten en H o un contraión adecuado como sodio o potasio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-hexilo, isohexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, isoctilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-undecilo, n-dodecilo, isododecilo.

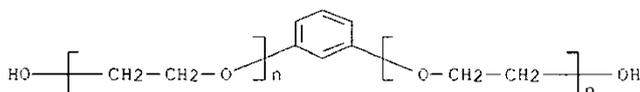
10 Se prefieren soluciones acuosas en las que R2, R3, R5 y R6 del compuesto III. que aumenta la soldabilidad se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

Se prefieren soluciones acuosas en las que R4 del compuesto III. que aumenta la soldabilidad se selecciona del grupo representado por las siguientes fórmulas

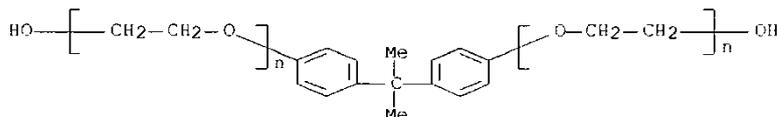


15 y en la que R8 y R9 se seleccionan del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

Los compuestos que aumentan la soldabilidad de acuerdo con la fórmula III. que tienen las fórmulas siguientes son particularmente preferidos.

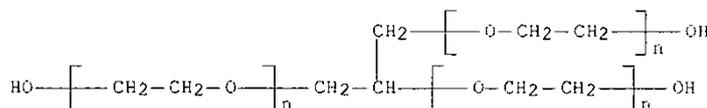


y en la que n = 1 a 20, preferiblemente de 3 a 8.



20

y en la que n = 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10.



en la que n = 1 a 20, preferiblemente 2 a 7.

25 Las composiciones acuosas de acuerdo con la presente invención tienen generalmente un pH de 1 a 8, preferiblemente de 2 a 5. Con el fin de asegurar un valor de pH constante durante la operación se aplica a la solución preferiblemente un sistema tampón. Sistemas tampón adecuados comprenden ácido fórmico / formiato, ácido tartárico / tartrato, ácido cítrico / citrato, ácido acético / acetato y ácido oxálico / oxalato. De las sales de ácidos antes mencionados se utilizan preferiblemente la sal de sodio o potasio. Además de los ácidos y las sales correspondientes mencionados, se pueden aplicar todos los sistemas de tampón que den como resultado un valor de pH de las composiciones acuosas de 1 a 8, preferiblemente de 2 a 5.

30

La concentración del tampón está en el intervalo de 5 a 200 g/l para el ácido y de 1 a 200 g/l para su sal correspondiente.

El al menos un compuesto de fósforo a) representado por las fórmulas I. y II. de las soluciones acuosas se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,0001 a 0,05 mol/l, más preferiblemente de 0,001 a 0,01 mol/l.

35 El al menos un compuesto que aumenta la soldabilidad (b) representado por la fórmula III. se utiliza generalmente en una cantidad de 0,0001 a 0,1 mol/l, preferiblemente de 0,001 a 0,005 mol/l.

Opcionalmente, la solución puede contener adicionalmente al menos un disolvente orgánico hidrosoluble seleccionado del grupo que comprende alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, glicoles C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> y ésteres de los mismos. La concentración de dicho disolvente orgánico varía desde 0,001 ml/l hasta 100 ml/l, más preferiblemente desde 0,1 ml/l hasta 20 ml.

5 Opcionalmente, la solución puede contener adicionalmente un agente anti-espumante que está disponible comercialmente.

Las composiciones acuosas de acuerdo con la presente invención se aplican generalmente durante una secuencia de procedimiento como la mostrada en la Figura 1.

10 El revestimiento con estaño o con una aleación de estaño se realiza por métodos estándar conocidos en la técnica y se describen por ejemplo en Metal Finishing, Guidebook & Directory, 2006, p. 266 - 277. Generalmente, el estañado puede realizarse tanto por métodos electrolíticos como por métodos de deposición no electrolítica.

15 Por ejemplo, un baño de estañado típico puede incluir una o más sales de estaño hidrosolubles, tales como sulfato de estaño, alquil sulfonatos de estaño, tales como sulfonato de estaño, ácido alcanol sulfónico de estaño y haluros de estaño, tales como cloruro de estaño y fluoroborato de estaño. El baño incluye también electrolitos, tales como ácido sulfúrico, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alcanol y sales de haluro para proporcionar una matriz electroconductora. También se pueden incluir tensioactivos, así como otros aditivos convencionales para proporcionar una capa de estaño deseable. Las cantidades de los componentes son convencionales y son bien conocidas en la técnica y pueden obtenerse de la literatura.

Los números en los párrafos siguientes se refieren a la secuencia de tratamiento mostrada en la Figura 1.

20 La etapa de recubrimiento 1. frecuentemente es un baño de chapado ácido seguido de una etapa de aclarado 2. con agua desmineralizada y una etapa 3. de neutralización opcional. en la que se aplica una solución alcalina en el caso de que el baño de chapado sea ácido y viceversa. Opcionalmente, la superficie de chapado se vuelve a enjuagar con agua desmineralizada y después se trata en el paso 5. con una solución de acuerdo con la presente invención.

Preferiblemente, el sustrato se sumerge en la solución. Alternativamente, también es posible la pulverización o la inmersión.

25 El tiempo de tratamiento puede variar entre 1 segundo y 10 minutos, preferiblemente el tiempo de contacto es al menos 5 s y no supera los 60 s. Generalmente, las soluciones están a temperaturas de 15°C a 60°C, preferiblemente de 20°C a 40°C.

El estaño y las aleaciones de estaño se pueden aclarar después opcionalmente con agua para eliminar cualquier exceso de composición inhibidora del óxido.

30 Al tratamiento le puede seguir un paso posterior de horneado y un paso de aclarado calentando el sustrato a una temperatura entre 100 y 200°C y durante un tiempo de 30 y 120 minutos. Este paso se prefiere particularmente si el sustrato es un bastidor de plomo. El horneado posterior reduce aún más la formación de agujas de estaño.

35 Al tratamiento le puede seguir un paso de reflujo y un paso de aclarado. Se puede utilizar cualquier procedimiento de reflujo adecuado. El reflujo puede ser mediante calentamiento por reflujo de la fase de vapor, reflujo por láser, plasma, fusión en horno y pasando una corriente eléctrica a través del estaño y de las aleaciones de estaño, o por cualquier otro método de calentamiento del estaño y de las aleaciones de estaño por encima de su temperatura de fusión.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

General: El sustrato a recubrir es una hoja de cobre.

40 La superficie de cobre se chapa con estaño usando un baño de chapado de estaño comercialmente disponible (Stannopure<sup>®</sup> HSM-HT, Atotech Deutschland GmbH) consistente en ácido metanosulfónico de estaño (70 g/l de estaño), 200 g/l de ácido metanosulfónico, un agente humectante y afinador de grano. La temperatura del baño es de 40°C, la densidad de corriente 10 A/dm<sup>2</sup>, el tiempo de chapado 2,0 min y el espesor de la capa (Sn) 10 μm.

#### **Ejemplo 1 (comparativo)**

45 Una hoja de cobre como se ha descrito antes se chapa con estaño de acuerdo con el procedimiento Stannopure<sup>®</sup> HSM-HT anteriormente mencionado.

Después de chapar la hoja de cobre, se trata de acuerdo con la secuencia de procedimiento mostrada en la Figura 1 y descrita anteriormente, excepto que el paso 5 (tratamiento con una solución de acuerdo con la presente invención) se omite.

La inmersión alcalina (paso 4) se lleva a cabo en una solución que contiene 10 g/l de fosfato potásico,  $K_3PO_4$ , a temperatura ambiente durante 15 s. El horneado posterior se lleva a cabo a 150°C durante 1 hora.

La difusión de agua sobre la superficie del sustrato chapada de estaño que tiene un ángulo de contacto con el agua de 35° se muestra en la Figura 2.

### Ejemplo 2 (Comparativo)

5 Una hoja de cobre como se ha descrito antes se chapa con estaño de acuerdo con el procedimiento Stannopure® HSM-HT anteriormente mencionado.

La inmersión alcalina (paso 4, Figura 1) se lleva a cabo en una solución que contiene 10 g/l de fosfato potásico,  $K_3PO_4$  a temperatura ambiente durante 15 s. La composición de la invención de acuerdo con el paso 5 de la Figura 1 es una solución acuosa que contiene 1 g/l de un compuesto de acuerdo con la fórmula I. en la que  $n = 2$ ,  $R_1 =$  metilo,  $R_2 =$  un residuo cis-9-octadecenilo y  $R_3 = H$ .

10 El horneado posterior se lleva a cabo a 150°C durante 1 hora.

El efecto repelente de agua de una solución de acuerdo con el ejemplo 2 se muestra en la Figura 3. El ángulo de contacto con el agua en un sustrato chapado con estaño tratado con una solución de acuerdo con el ejemplo 2 sin aplicación del paso 3 (Figura 1) es 113° y cuando se aplica el paso 3, el ángulo de contacto con el agua es 111°.

### Ejemplo 3

15 Una hoja de cobre como se ha descrito antes se chapa con estaño de acuerdo con el procedimiento Stannopure® HSM-HT anteriormente mencionado.

La inmersión alcalina (paso 4, Figura 1) se lleva a cabo en una solución que contiene 10 g/l de fosfato potásico,  $K_3PO_4$  a temperatura ambiente durante 15 s. La composición de la invención de acuerdo con el paso 5 de la Figura 1 es una solución acuosa que contiene 1 g/l de un compuesto de acuerdo con la fórmula I. en la que  $n = 2$ ,  $R_1 =$  metilo,  $R_2 =$  un residuo cis-9-octadecenilo y  $R_3 = H$ , 10 ml/l de isopropilglicol y 10 g/l de  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -1,2,3,-Propantriltris[ $\omega$ -hidroxipoli(oxi-1,2-etandil)], N° CAS 31694-55-0.

20 El horneado posterior se lleva a cabo a 150°C durante 1 hora.

El efecto repelente de agua de una solución de acuerdo con el ejemplo 3 se muestra en la Figura 4. El ángulo de contacto con el agua en un sustrato chapado con estaño tratado con una solución de acuerdo con el ejemplo 3 sin aplicación del paso 3 (Figura 1) es 119° y cuando se aplica el paso 3, el ángulo de contacto con el agua es 114°.

### Ejemplo 4

Una hoja de cobre como se ha descrito antes se chapa con estaño de acuerdo con el procedimiento Stannopure® HSM-HT anteriormente mencionado.

30 La inmersión alcalina (paso 4, Figura 1) se lleva a cabo en una solución que contiene 10 g/l de fosfato potásico,  $K_3PO_4$  a temperatura ambiente durante 15 s. La composición de la invención de acuerdo con el paso 5 de la Figura 1 es una solución acuosa que contiene 1 g/l de un compuesto de acuerdo con la fórmula II. (Zonyl® UR, DuPont), 10 ml/l de isopropilglicol y 10 g/l de  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -1,2,3,-Propantriltris[ $\omega$ -hidroxipoli(oxi-1,2-etandil)], N° CAS 31694-55-0.

El horneado posterior se lleva a cabo a 150°C durante 1 hora.

35 El efecto repelente de agua de una solución de acuerdo con el ejemplo 4 se muestra en la Figura 5. El ángulo de contacto con el agua en un sustrato chapado con estaño tratado con una solución de acuerdo con el ejemplo 4 sin aplicación del paso 3 (Figura 1) es 136° y cuando se aplica el paso 3, el ángulo de contacto con el agua es 142°.

De los resultados se hace evidente el efecto sobre la soldabilidad por el tratamiento con composiciones de la presente invención. En comparación con la técnica anterior también se hace evidente que los compuestos pueden utilizarse en concentraciones mucho más bajas que las descritas. El documento WO 2005/121405 A1 de acuerdo con el Ejemplo 1 divulga el uso de 10 g/l de ácido n-octilfosfónico en lugar de 1 g/l en el caso de la presente invención.

40 Adicionalmente, se observó la decoloración de las muestras preparadas de acuerdo con Ejemplos 1-4. Después de 4.000 horas a 55°C y 85% de humedad, la lámina de cobre chapada con estaño tratada de acuerdo con el Ejemplo 1 muestra una decoloración amarilla, mientras que las láminas de cobre chapadas con estaño de los Ejemplos 2-4 conservan el color plata de la superficie de estaño recién chapada.

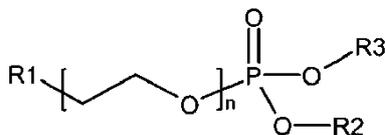
45 La Figura 3 muestra el efecto repelente de agua de una solución de acuerdo con el Ejemplo 2 en un bastidor de conductores en comparación con una muestra sin tratar (Ejemplo 1, Figura 2). El ángulo de contacto con el agua theta en depósitos de estaño mate recién chapados, no tratados y tratados con la composición de acuerdo con la presente invención se ha determinado por Análisis de la forma de la gota (DSA) con un instrumento Krüss DSA10

Mk2. El ángulo de contacto de las láminas de cobre chapadas con estaño tratadas de acuerdo con los Ejemplos 2 a 4 (Figuras 3 a 5) superiores a  $110^\circ$  indican excelentes propiedades repelentes de agua. En contraste, la lámina de cobre chapada con estaño del Ejemplo 1 (Figura 2) muestra una buena humectabilidad no deseada (el ángulo de contacto con el agua es de  $35^\circ$ ).

REIVINDICACIONES

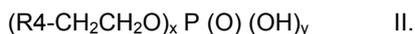
1. Una solución acuosa que tiene un pH en el intervalo de 1 a 5 para el tratamiento de una superficie de estaño o de aleación de estaño que comprende

(a) al menos un compuesto de fósforo o su sal representados por las fórmulas siguientes



I.

5



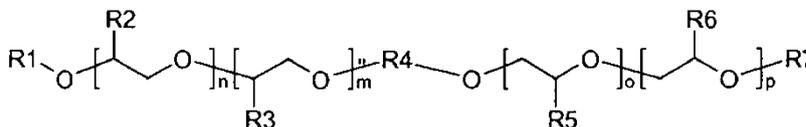
en la que R1 se selecciona del grupo que consiste en H, OH, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-hexilo, isohexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, isooctilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-undecilo, isodecilo, n-dodecilo, isododecilo,

10

R2 y R3 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, un contraión adecuado como sodio o potasio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido y arilo sustituido o no sustituido y en la que n es un número entero que varía de 1 a 10,

R4 es F (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>, z varía desde 1 a 7, x es 1 ó 2, y es 1 ó 2 y x + y es 3, y

(b) al menos un compuesto que aumenta la soldabilidad o su sal representados por la fórmula siguiente



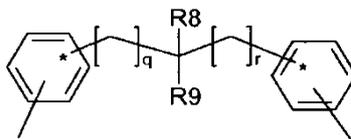
15

III.

en la que m, n, o y p son números enteros que varían desde 0 hasta 200 y son los mismos o diferentes, y m+n+o+p es al menos 2, en la que R1 y R7 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, un contraión adecuado como sodio o potasio, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, alilo, arilo, sulfato, fosfato, haluro y sulfonato y en la que cada uno de los grupos R2, R3, R5 y R6 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H and alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido y en la que R4 se selecciona del grupo que consiste en alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, arileno 1,2 sustituido, 1,3 sustituido y 1,4 sustituido, naftileno 1,3-sustituido, 1,4 sustituido, 1,5 sustituido, 1,6 sustituido y 1,8 sustituido, arileno anillado superior, cicloalquileno, -O-(CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR1, en la que R1 tiene el significado definido anteriormente y los restos representados por las siguientes fórmulas

20

25



IV.

en la que la sustitución es independientemente 1,2, 1,3 o 1,4 para cada anillo y en la que q y r son iguales o diferentes y varían independientemente desde 0 hasta 10 y R8 y R9 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado.

30

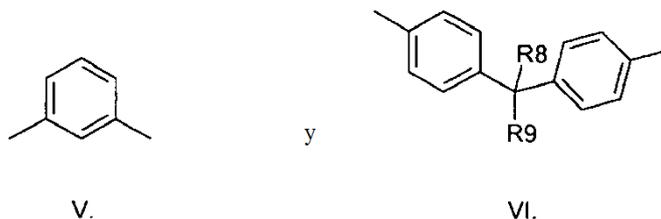
2. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R2 y R3 de los compuestos de fósforo I. se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H o un contraión adecuado como sodio o potasio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-hexilo, isohexilo, n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, isooctilo, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, n-undecilo, n-dodecilo, isododecilo.

35

3. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R1 y R7 del compuesto III. que aumenta la soldabilidad. se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, sodio, potasio, haluro, sulfato, fosfato y sulfonato.

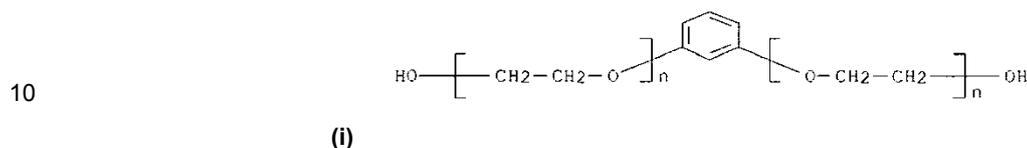
4. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R2, R3, R5 y R6 del compuesto III. que aumenta la soldabilidad se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

5. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que R4 del compuesto III. que aumenta la soldabilidad. se selecciona entre el grupo representado por las siguientes fórmulas

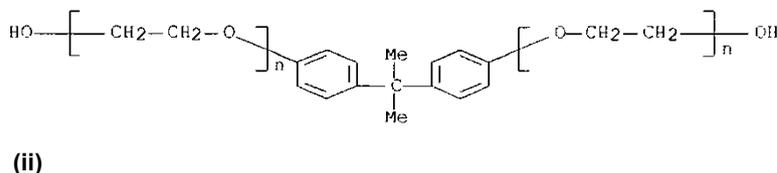


y en la que R8 y R9 se seleccionan del grupo que consiste en H, metilo, etilo, n-propilo e isopropilo.

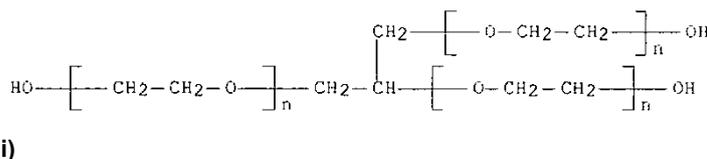
6. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto III. que aumenta la soldabilidad se selecciona del grupo que consiste en las siguientes fórmulas



en la que n = 1 a 20.



15 en la que n = 1 a 20.



en la que n = 1 a 20.

20 7. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos un compuesto de fósforo (a) representado por las fórmulas I. - II. se utiliza en una cantidad de 0,0001 a 0,05 mol/l.

8. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos un compuesto que aumenta la soldabilidad (b) representado por la fórmula III. se utiliza en una cantidad de 0,0001 a 0,1 mol/l.

25 9. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el valor de pH se encuentra entre 2 y 5.

10. Una solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que está contenido un sistema tampón seleccionado del grupo que consiste en ácido fórmico / formiato, ácido tartárico / tartrato, ácido cítrico / citrato, ácido acético / acetato y ácido oxálico / oxalato.

30 11. Un procedimiento para aumentar la soldabilidad y la resistencia a la corrosión de un sustrato que tiene una superficie de estaño o de aleación de estaño en el que la superficie es tratada con una solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1.

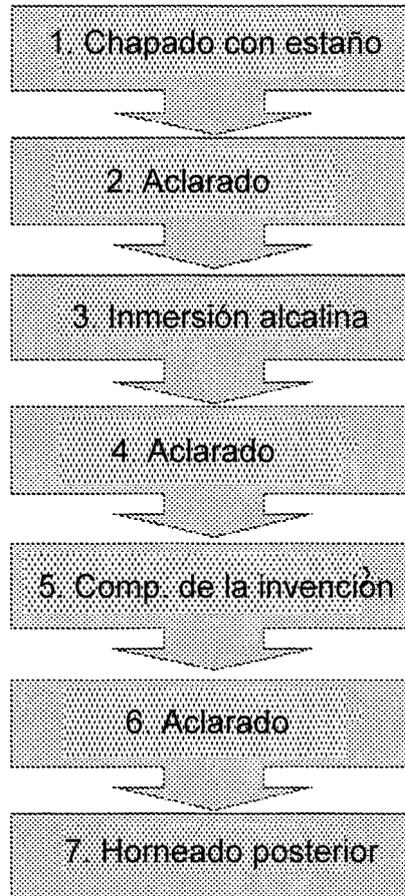
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la superficie de la aleación de estaño se selecciona del grupo que consiste en superficies de SnPb, SnCu, SnBi, SnAg y SnAgCu.

13. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 12, que comprende además el reflujado de la superficie

de estaño o de aleación de estaño del sustrato antes o después del tratamiento con la solución acuosa.

14. Sustrato que tiene una superficie de estaño o de aleación de estaño tratada con la solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1.

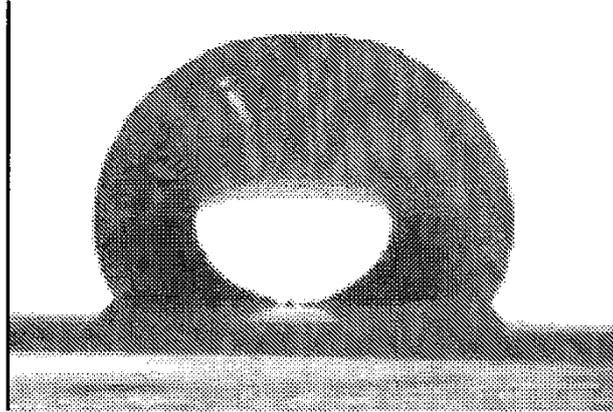
5 15. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el sustrato es un artículo semiacabado chapado con estaño como una placa de estaño o alambre de estaño o un bastidor de conductores, un conector o una placa de circuito impreso.



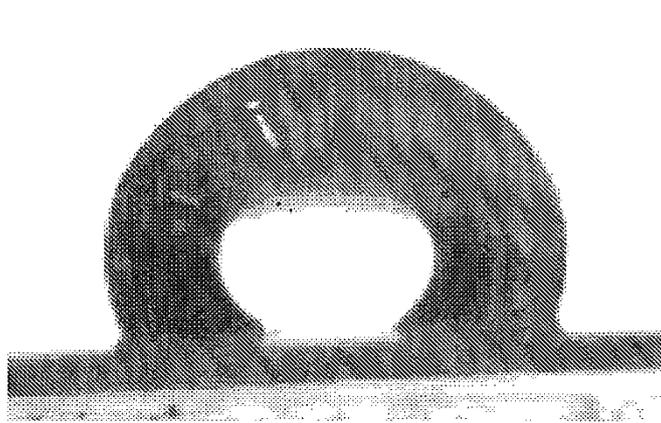
**Fig. 1**



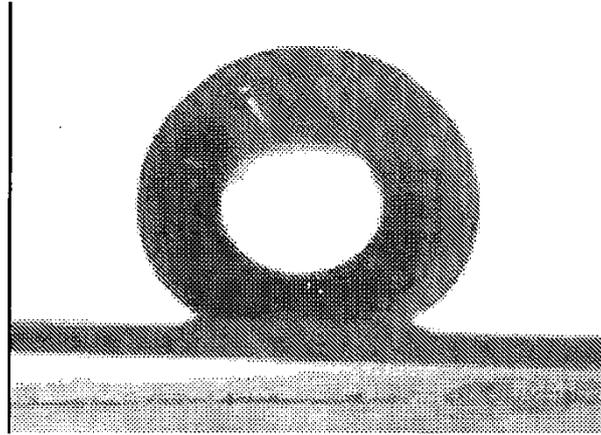
**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**