

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 589**

51 Int. Cl.:

C23C 28/02 (2006.01)

C25D 5/34 (2006.01)

C25D 5/00 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2003 E 03713321 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 1483430**

54 Título: **Proceso de metalizado que no contiene cianuro de cobre para cinc y aleaciones de cinc**

30 Prioridad:

12.03.2002 US 96411

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

17.07.2014

73 Titular/es:

**MACDERMID, INCORPORATED (100.0%)
245 FREIGHT STREET
WATERBURY, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**STEWART, RONALD y
STEINECKER, CARL P.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 477 589 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

Proceso de metalizado que no contiene cianuro de cobre para cinc y aleaciones de cinc

5 Campo de la invención

La presente invención va destinada a un método para producir un revestimiento de cobre adherente sobre un artículo de cinc o aleación de cinc sin el uso de cianuro como agente de formación de complejos en el baño de metalizado de cobre.

10

Antecedentes de la invención

Generalmente, los productos de cinc y aleación de cinc se producen en forma de moldeos con troquel de cinc o se conforman a partir de una chapa que usa aleaciones de cinc laminadas. Para mejorar las características decorativas de los artículos formados por aleaciones de cinc y para mejorar las propiedades de resistencia frente a la corrosión de dichos artículos, resulta común en la industria revestir los artículos de cinc y aleaciones de cinc con otros metales. Generalmente, este revestimiento se logra por medio de electrometalizado de metal, tal como cobre, níquel, cromo, estaño y latón, sobre la superficie del producto de cinc o aleación de cinc. De manera ventajosa, la aleación de cinc revestida con cobre se emplea para producir varios artículos moldeados, sometidos a extrusión y similares, incluyendo, guarniciones, fijaciones y lingotes para monedas, tales como lingotes para centavos de aleación de cinc (un 2% de cobre).

15

20

Tradicionalmente, se han empleado artículos de cinc y aleación de cinc electrometalizados con cobre usando cianuro como componente del proceso de electrometalizado de cobre. Debido a la toxicidad del cianuro, se han llevado a cabo esfuerzos para sustituir las disoluciones de metalizado de cianuro de cobre por otras disoluciones de metalizado que no contengan cianuro.

25

Existen tres tipos generales de procesos de metalizado de cobre que se usan en la actualidad. El primer proceso es un baño alcalino que contiene o que no contiene cianuro, que puede contener o no cianuro. Un segundo tipo de proceso usa un baño ácido, y contiene sulfato, o alternativamente, fluoroborato, como agente de formación de complejos. El tercer tipo de proceso es un baño complejado con pirofosfato suavemente alcalino.

30

Aunque sería deseable usar baños de metalizado de pirofosfato de cobre en lugar de los baños de metalizado de cianuro más tóxicos para el electrometalizado sobre cinc y aleaciones de cinc, los esfuerzos anteriores llevados a cabo en este sentido han producido depósitos de cobre por inmersión no funcionales y escasamente adherentes.

35

Por ejemplo, se han usado los baños de elctrometalizado con pirofosfato de cobre en el metalizado de materiales cerámicos magnéticos, tales como inductores y transformadores. La patente de EE.UU. N° 6.007.758 de Fleming y col., que se incorpora por referencia en el presente documento, divulga el electrometalizado de pirofosfato de cobre sobre un material conductor. La referencia muestra que el material conductor, que se aplica en forma de tinta conductora, contiene partículas de plata/paladio. Se somete el cobre a electrometalizado sobre el material conductor usando un baño de pirofosfato de cobre, para producir una capa de cobre adherente sobre la superficie.

40

La patente de EE.UU. N° 6.068.938, de Kato y col., que se incorpora por referencia en el presente documento, divulga un revestimiento de un artículo basado en magnesio por medio de un revestimiento de inmersión de cinc, donde la capa de cinc tiene una capa inferior de metalizado de cobre formada usando una disolución de pirofosfato de cobre. Esta patente indica que, en el proceso de inmersión de cinc convencional, no se usa pirofosfato de cobre debido a que se produce una capa de cinc con una "parte defectuosa", que ejerce una gran influencia de adhesión de la placa. Además, la invención divulgada por la presente patente no contempla el metalizado de un artículo de cinc o aleación de cinc usando una disolución de pirofosfato de cobre.

50

La patente de EE.UU. N° 6.054.037 de Martin, que se incorpora por referencia en la presente memoria, divulga una disolución de metalizado que no contiene cianuro de cobre. La disolución de metalizado es un electrolito de cobre, que no contiene cianuro de base de organofosfato. No obstante, esta disolución de metalizado no contiene pirofosfato de cobre. Además, no existe indicación alguna sobre la adherencia del metalizado de cobre sobre el artículo de cinc o aleación de cinc.

55

Por tanto, existe una necesidad en la técnica de un proceso que no contenga cianuro en el baño de metalizado y que produzca un revestimiento de cobre fuertemente adherente sobre un artículo de cinc o aleación de cinc.

60

La presente invención va destinada a un método para producir un revestimiento de cobre adherente sobre un artículo de cinc o aleación de cinc sin el uso de cianuro como componente del proceso de metalizado. En primer lugar, se sumerge el artículo de cinc o aleación de cinc en una disolución acuosa de pirofosfato de níquel y posteriormente se somete a electrometalizado con una disolución de pirofosfato de cobre. Las disoluciones de pirofosfato de níquel no se han usado previamente para formar una capa apropiada para el electrometalizado alcalino. El método produce un revestimiento de cobre adherente sobre cinc o aleación de cinc, revestimiento que se

65

puede deformar sin pérdida alguna del revestimiento de cobre.

Sumario de la invención

- 5 Es un objetivo de la presente invención producir un revestimiento de cobre adherente sobre cinc o aleación de cinc sin el uso de cianuro como agente de formación de complejos del baño de metalizado de cobre.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para el metalizado de cobre de un artículo de cinc o aleación de cinc de acuerdo con la reivindicación 1.

10

Descripción detallada de la invención

La presente invención describe un método para tratar artículos de cinc o aleación de cinc para producir un revestimiento de cobre adherente sobre la superficie de los artículos. En particular, este método se puede usar para revestir lingotes para centavos de aleación de cinc (un 2 % de cobre). Actualmente, todos los lingotes para centavos se someten a metalizado con una disolución de metalizado de cianuro de cobre.

15

Generalmente, el proceso de la invención incluye las etapas de:

20

- a) opcional pero preferentemente, limpiar y activar el artículo de cinc o aleación de cinc;
- b) sumergir el artículo de cinc y aleación de cinc activado y limpio en una disolución acuosa de níquel, donde la disolución acuosa de níquel comprende una fuente de níquel, una fuente de pirofosfato y una fuente de hidróxido; y
- c) electrometalizar el artículo de cinc o aleación de cinc en una disolución de pirofosfato de cobre hasta un espesor deseado.

25

Es preferible la etapa de limpieza y activación para proporcionar una superficie del artículo que resulte apropiada para el metalizado. Resulta probable la aparición de defectos tales como ausencia de adhesión, porosidad, aspereza, puntos negros y revestimientos no uniformes, sobre las partes escasamente preparadas. El proceso de preparación de la superficie también sirve para activar la superficie de la parte de manera que sea óptimamente receptiva frente a la deposición del revestimiento de metal.

30

En primer lugar, se limpian los artículos de cinc o aleación de cinc en una disolución limpiadora alcalina convencional. Posteriormente, se activan los artículos por medio de una inmersión corta en una disolución ácida, tal como una disolución acuosa de un 10 % de ácido sulfúrico. Se requiere un aclarado intenso entre las etapas de limpieza y antes del metalizado, con el fin de retirar las trazas de álcali y ácido de las áreas porosas sobre la superficie de las partes.

35

Tras la etapa de limpieza y activación, se trata el artículo de cinc o aleación de cinc en una disolución acuosa que contiene níquel y un agente de formación de complejos, preferentemente una sal de pirofosfato, a pH alcalino, de manera que es posible formar un revestimiento de níquel continuo y firmemente adherente, por medio de metalizado por inmersión, sobre la superficie del artículo de cinc o aleación de cinc.

40

Se pueden usar varias fuentes de níquel en la presente invención. De particular interés son las sales de níquel, tales como sulfamato de níquel, sulfato de níquel, pirofosfato de níquel y cloruro de níquel. Generalmente, la concentración de la sal de níquel en la disolución acuosa está entre aproximadamente 6 y 20 gramos/litro.

45

Aunque las disoluciones típicas de pirofosfato de níquel contienen ión de amonio, los inventores han descubierto que también se puede usar una disolución libre de amonio, pero usando una sal de metal alcalino. Por consiguiente, la sal de pirofosfato de la invención está seleccionada entre el grupo que consiste en pirofosfato de potasio, pirofosfato de sodio y pirofosfato de amonio. Generalmente, la concentración de la sal de pirofosfato en la disolución acuosa está entre aproximadamente 30 y aproximadamente 60 gramos/litro.

50

Además de la sal de níquel y sal de pirofosfato, la disolución acuosa de níquel contiene una cantidad suficiente de hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio para elevar el pH de la disolución hasta un valor entre 9 y 10.

55

De manera óptima, la disolución de metalizado de níquel alcalina se mantiene a una temperatura entre temperatura ambiente y aproximadamente 80 °C. Generalmente, los artículos se sumergen en la disolución acuosa durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 20 minutos. El metalizado por inmersión resultante es continuo y adherente.

60

Una vez que se ha completado el proceso de metalizado de níquel, los artículos se aclaran de nuevo. El revestimiento de níquel resultante es suficientemente noble y continuo como para que se pueda usar una disolución alcalina de metalizado de pirofosfato de cobre para someter a electrometalizado una capa de cobre adherente y uniforme sobre el artículo de cinc o aleación de cinc. Los artículos se someten a un metalizado de cobre electrolítico

65

en una disolución convencional de metalizado de pirofosfato de cobre hasta alcanzar el espesor deseado de cobre sobre la superficie de los artículos.

5 Los baños de pirofosfato de cobre son suavemente alcalinos, lo que les convierte en baños menos corrosivos que los baños ácidos, y son esencialmente no tóxicos. El pirofosfato de cobre disuelto en pirofosfato de potasio forma un ión de complejo estable a partir del cual el cobre experimenta metalizado. Generalmente, se usa potasio en lugar de sodio ya que es más soluble y tiene una conductividad eléctrica elevada. Generalmente, el baño de metalizado de pirofosfato de cobre incluye nitrato para aumentar la máxima densidad de corriente que se puede conseguir y reducir la polarización del cátodo. Se pueden añadir iones de amonio al baño para producir más depósitos uniformes y para mejorar la corrosión del ánodo, y se puede añadir oxalato al baño en forma de un tampón.

10 Se lleva a cabo el revestimiento electrometalizado de cobre sobre el artículo de cinc o aleación de cinc por medio de técnicas convencionales de electrometalizado. Preferentemente, los artículos de aleación de cinc, especialmente para acuñado de monedas, pueden estar provistos de un depósito de cobre por medio de electrometalizado de los artículos en un aparato de metalizado en barril.

20 De manera apropiada, se usa el metalizado en barril para someter a metalizado muchos artículos pequeños al mismo tiempo. Se dejan caer las partes de una carga de trabajo, según una acción en cascada, por medio de un recipiente rotatorio o "barril" sumergido en un baño de metalizado. Se pueden revestir las piezas de trabajo largas y las partes complicadas usando metalizado en barril si se usan barriles largos, compartimientos longitudinales y radiales, movimiento de balanceo o contactos estacionarios especiales.

25 Generalmente, el aparato de metalizado en barril incluye un recipiente perforado no conductor o un barril donde se encuentran núcleos de aleación de cinc. Se coloca el recipiente en un baño de disolución de metalizado y, durante la operación de electrometalizado, se mueve el recipiente de manera angular alrededor de un eje horizontal, estando el ánodo ubicado en la disolución de metalizado fuera del recipiente y estando un cátodo en contacto con los núcleos de aleación de cinc ubicados con el recipiente. Se continúa el electrometalizado hasta que el recubrimiento de cobre alcanza el espesor deseado sobre la superficie del artículo de cinc o aleación de cinc.

30 El proceso de la presente invención forma un revestimiento de cobre firmemente adherente sobre un artículo de cinc o aleación de cinc, que se puede deformar sin pérdida alguna del revestimiento de cobre. Los lingotes para centavos revestidos por medio del proceso de la presente invención se cubren de manera uniforme con un revestimiento de cobre firmemente adherente. Este proceso proporciona una alternativa menos tóxica con respecto al metalizado tradicional de lingotes para centavos en una disolución de metalizado de cianuro de cobre.

35 La descripción anterior se proporciona únicamente a modo de ilustración. Aunque se ha descrito la invención con referencia a las características particulares y realizaciones, debe entenderse que no se pretende que éstas sean limitaciones del alcance de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

40

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el metalizado de cobre de un artículo de cinc o aleación de cinc que comprende las etapas de:
 - 5 a. sumergir dicho artículo de cinc o aleación de cinc en una disolución acuosa y alcalina de níquel para formar un revestimiento de níquel continuo y adherente sobre una superficie de dicho artículo de cinc o aleación de cinc, comprendiendo dicha disolución acuosa y alcalina de níquel una fuente de níquel, una fuente de pirofosfato, y una fuente de hidróxido; y posteriormente
 - 10 b. someter a electrometalizado dicho artículo de cinc o aleación de cinc en una disolución de pirofosfato de cobre para formar un revestimiento de cobre adherente sobre dicho artículo de cinc o aleación de cinc revestido con níquel, donde dicha disolución de pirofosfato de cobre no contiene cianuro.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha fuente de níquel está seleccionada entre el grupo que consiste en sulfamato de níquel, sulfato de níquel y cloruro de níquel.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha fuente de níquel está presente en dicha disolución alcalina y acuosa de níquel en una concentración de 6 a 20 gramos/litro.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha fuente de pirofosfato está seleccionada entre el grupo que consiste en pirofosfato de potasio, pirofosfato de sodio y pirofosfato de amonio.
- 20 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha fuente de pirofosfato está presente en dicha disolución acuosa y alcalina de níquel en una concentración de 30 a 60 gramos/litro.
- 25 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha fuente de hidróxido está seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde dicha fuente de hidróxido es suficiente para elevar el pH de la disolución hasta un valor entre 9 y 10.
- 30 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha disolución acuosa de níquel se mantiene a una temperatura entre temperatura ambiente y 80 °C.
- 35 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho artículo de cinc o aleación de cinc se sumerge en dicha disolución acuosa de níquel durante un período de 2 a 20 minutos.
- 40 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho artículo de cinc o aleación de cinc es un lingote para acuñado de monedas, y dicho lingote para acuñado de monedas se somete a electrometalizado con dicha disolución de pirofosfato de cobre en un barril de metalizado en masa.
- 45 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho electrometalizado de cobre forma un revestimiento de cobre adherente, de manera que el revestimiento se puede deformar sin pérdida del material de revestimiento de cobre.
- 50 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho artículo de aleación de cinc contiene un 2 por ciento de cobre.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, donde dicho artículo de aleación es un lingote para acuñado de monedas, tal como un lingote para monedas de centavo.
- 55 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende la etapa de:
 - a. limpiar y desactivar dicho artículo de cinc o aleación de cinc; donde dicha fuente de níquel está seleccionada entre el grupo que consiste en sulfamato de níquel, sulfato de níquel, pirofosfato de níquel y cloruro de níquel, dicha fuente de pirofosfato está seleccionada entre el grupo que consiste en pirofosfato de potasio, pirofosfato de sodio y pirofosfato de amonio, y dicha fuente de hidróxido está seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.
- 60 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde dicha fuente de níquel está presente en dicha disolución acuosa y alcalina de níquel a una concentración de 6 a 20 gramos/litro.
- 65 16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde dicha fuente de pirofosfato está presente en dicha disolución acuosa y alcalina de níquel a una concentración de 30 a 60 gramos/litro.

17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde dicha fuente de hidróxido es suficiente para elevar el pH de la disolución a un valor entre 9 y 10.
- 5 18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde dicha disolución acuosa de níquel se mantiene a una temperatura entre temperatura ambiente y 80 °C.
19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde dicho artículo de cinc o aleación de cinc se sumerge en dicha disolución acuosa de níquel durante un período de 2 a 20 minutos.
- 10 20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde dicho revestimiento de cobre adherente sobre dicho artículo de cinc o aleación de cinc revestido con níquel se puede deformar sin pérdida alguna del material de revestimiento de cobre.
- 15 21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde dicho artículo de aleación de cinc contiene un 2 por ciento de cobre.
22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 21, donde dicho artículo de aleación de cinc es un lingote para acuñado de monedas, tal como un lingote para centavos, y dicho lingote para acuñado de monedas se somete a electrometalizado con dicha disolución de pirofosfato de cobre en un barril de electrometalizado en masa.