

531017



Span. 3154

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 316.775 por PROCEDIMIENTO PARA LA PRECIPITACION SIN CORRIENTE DE CAPAS DE COBRE-ESTAÑO", a favor de la firma alemana GERHARD COLLARDIN G.m.b.H., residente en KÖLN - EHRENFELD (Alemania), Widdersdorfer Strasse 215.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la precipitación sin corriente de capas de cobre y estaño sobre superficies de hierro y acero y es un desarrollo ulterior de la patente española n^o 316.775.

5. Objeto de la patente española n^o 316.775 es un procedimiento para la precipitación sin corriente de capas de cobre y estaño sobre superficies de hierro y acero, el cual se caracteriza por el tratamiento de las superficies metálicas con una solución ácida o neutra que contiene los sulfatos del cobre y del estaño bivalente en propor-
- 10.



ción ponderal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{SnSO}_4 = 1,8 : 1$ hasta $1 : 2$, más $0,01$ a $0,15 \%$ en peso de ácido poliaminopolicarboxílico. Según una modalidad preferida de realización, las soluciones deben contener de $0,5$ a 30 g/litro de ácido sulfúrico concentrado.

5.

La solicitud de patente que aquí se expone tiene por misión mejorar el procedimiento de la patente principal en el sentido de obtener revestimientos sumamente brillantes, adherentes y claros de color.

10.

El procedimiento del invento para la precipitación sin corriente de capas de estaño-cobre sobre superficies de hierro y acero por tratamiento de las superficies metálicas con una solución que contenga los sulfatos del cobre y del estaño bivalente así como $0,01$ a $0,15 \%$ en peso de ácido poliaminopolicarboxílico según la patente española nº 316.775 se caracteriza en que la solución contiene de 30 a 120 g/litro de ácido sulfúrico concentrado y en que la proporción ponderal $\text{Cu} : \text{Sn}$, calculada como de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a SnSO_4 , es de 1 a $0,5 : 1$.

15.

20.

Las soluciones deben contener los metales en forma de sus sulfatos, pues los otros aniones, como los iones de cloruro y de nitrato, perturban la precipitación.

25.

La concentración del sulfato de cobre, calculado como $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, se mantiene convenientemente entre 1 y 20 g/litro, y de preferencia entre 1 y 10 g/litro. La concentración del sulfato de estaño bivalente se deduce entonces de la proporción anterior de $\text{Cu} : \text{Sn}$. Mediante la



variación de esta proporción puede influirse en el color de las capas de cobre-estaño, que oscila entre un matiz de bronce y un matiz de latón. El aumento de la proporción de estaño produce en este caso un viraje hacia matices más claros.

5.

La adición de ácidos poliaminopolicarboxílicos a las soluciones de sulfato de cobre y estaño es de 0,01 a 0,15 % en peso y se halla de preferencia entre 0,05 y 0,15 % en peso. En calidad de ácidos poliaminocarboxílicos se han acreditado el ácido etilendiamintetraacético y

10.

los que son semejantes en sus propiedades al ácido etilendiamintetraacético, como el ácido dietilentriaminopentaacético, el ácido N-(2-hidroxíciclohexil)-etilendiaminotriacético y el ácido etilenglicol-bis(beta-aminoetiléter)-tetra-

15.

acético. Los ácidos poliaminopolicarboxílicos pueden emplearse también en forma de sus sales.

20.

El control de la solución puede efectuarse mediante la determinación del contenido de cobre. Se ha comprobado que es ventajoso, para no prolongar innecesariamente los tiempos de precipitación, que después del desgaste de la solución se complete ésta hasta los dos tercios aproximadamente. Esta completación de la solución puede realizarse por medio de una mezcla de los ingredientes sólidos. La composición de la mezcla sólida se elige de conveniencia de

25.

modo que los ingredientes se hallen en la misma proporción que en la solución inicial. También es posible regenerar varias veces la solución, ya que su actividad es en alto grado



independiente de la creciente concentración de hierro. Aún concentraciones de hierro de más de 30 g/litro no ejercen perturbación. Esto constituye una ventaja más del procedimiento del invento. Al completar la solución, por lo general no hay necesidad de una nueva adición de ácido.

5.

Las soluciones pueden utilizarse a temperaturas entre 10 y 40° C. A la temperatura ambiente, para la precipitación de una capa adherente de 1 a 3 micras de espesor se necesitan de 30 segundos a 5 minutos. Aquí, el tiempo de precipitación depende de la temperatura y la concentración. Por tal motivo es inapropiado actuar a temperaturas demasiado bajas o con un desgaste importante de las soluciones.

10.

Se ha demostrado conveniente para la realización del procedimiento de este invento añadir a las soluciones pequeñas cantidades de humectantes resistentes a los ácidos, de preferencia humectantes no iónicos. Si el grado de suciedad de la superficie metálica es pequeño, huelga así la limpieza previa; y respectivamente, si la limpieza previa ha sido insuficiente, se eliminan los últimos vestigios de grasa. Se ha comprobado que es ventajoso agregar a las soluciones de 0,1 a 3 g/litro de humectante.

20.

Sin embargo, si el ensuciamiento de la superficie metálica es grande, resulta conveniente limpiarla como de ordinario con detergente o detergentes de emulsión alcalinos, ácidos o neutros antes de aplicarle las

25.



capas de cobre-estaño.

Después de la precipitación de la deseada capa de cobre-estaño, las superficies metálicas se enjuagan con agua, para eliminar la solución de tratamiento que se ha adherido, y para ello resulta indiferente realizar este enjuague en caliente o en frío.

5.

Las capas de cobre-estaño según este invento confieren a las superficies metálicas un colorido decorativo y buenas propiedades para la deformación en frío. Asimismo son aptas como capas fijadoras para la unión de goma y metal.

10.

E J E M P L O 1

Se preparó una solución que contenía:

15.

4,5 g/litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

19,5 g/litro de SnSO_4

1,45 g/litro de ácido etilendiamintetraacético

1 g/litro de humectante (nonilfenol $\frac{1}{2}$ 8 de óxido de etileno)

20.

100 g/litro de ácido sulfúrico concentrado.

Por medio de esta solución se aplicó una capa de cobre-estaño sobre alambres de hierro que estaban todavía sucios de pequeños vestigios de grasa. La temperatura de trabajo fué de 30°C , y el tiempo de actuación de 1 minuto. En este tiempo se formó una capa de color latón de 2 a 3 micras, adherente y muy brillante. A continuación los alambres se

25.



enjuagaron con agua fría.

Cuando se hubo consumido alrededor de un tercio de la cantidad de cobre presente, se ajustó la solución a la concentración primitiva con una mezcla sólida,

5. pulverulenta, de la composición siguiente:

15 % de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

65 % de SnSO_4

5 % de ácido etilendiamintetraacético

10. 3 % de humectante (nonilfenol + 8 de óxido de etileno)

12 % de NaHSO_4 .

EJEMPLO 2

15. Se preparó una solución al 3 % de un agente de la composición siguiente:

14,8 % de $\text{CuSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$

58,1 % de SnSO_4

20. 4,7 % de sodio etilendiamintetraacético

1 % de humectante (dodecilfenol + 12 de óxido de etileno)

21,4 % de NaHSO_4 .

25. A esta solución se añadieron 3 volúmenes de ácido sulfúrico concentrado y, en baño de inmersión, durante 2 minutos y a 25° C, se aplicó sobre alambre de acero previamente desengrasado una capa de cobre-estaño de 1 a 2 micras



de espesor, de color de latón, adherente y muy brillante. Los alambres así obtenidos mostraron buenas propiedades durante el trefilado. A continuación se enjuagó con agua a 30° C.

5. La solución pudo, sin merma de su actividad, completarse varias veces con el agente sólido que se ha expuesto.

E J E M P L O 3

10. A temperatura entre 10 y 40° C y en períodos de 30 segundos a 5 minutos, se aplicaron sobre superficies de hierro o de acero capas de cobre-estaño de 1 a 5 micras de espesor, de buena adherencia, con soluciones de las composiciones que a continuación se reseñan:

15.

- a) 6,5 g/litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
14,5 g/litro de SnSO_4
1,0 g/litro de ácido etilendiamintetraacético
40,0 g/litro de H_2SO_4 ($d = 1,84$).

20.

La capa de cobre-estaño resultó muy brillante y tenía un matiz de bronce claro.

25.

- b) 5,5 g/litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
17,2 g/litro de SnSO_4
1,3 g/litro de ácido dietilentriaminpentaacético
0,5 g/litro de humectante (octilfenol + 9 de óxido de etileno)
50,0 g/litro de H_2SO_4 ($d = 1,84$).



La capa de cobre-estaño, muy brillante, tenía un atractivo color de latón.

5. c) 7,0 g/litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
17,5 g/litro de SnSO_4
1,35 g/litro de ácido N-(2-hidroxiciclohexil)-etilendiamintriácético
0,3 g/litro de humectante (sulfonato de alquilbenceno)
60,0 g/litro de H_2SO_4 ($d = 1,84$).

10.

La capa de cobre-estaño, muy brillante, tenía color de bronce claro.

15. d) 5,0 g/litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
16,8 g/litro de SnSO_4
1,25 g/litro de ácido etilenglicol-bis-(beta-aminoetiléter)-tetraacético
80,0 g/litro de H_2SO_4 ($d = 1,84$).

20.

La capa de cobre-estaño, de color latón, resultó muy brillante.

- e) 4,0 g/litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
16,0 g/litro de SnSO_4
1,3 g/litro de ácido beta,beta'-diamino-diéter-tetraacético
0,5 g/litro de humectante (disulfonato de óxido de dodecildifenilo)
55,0 g/litro de H_2SO_4 ($d = 1,84$).

25.



La capa de cobre-estaño, muy brillante, tenía un matiz de latón claro.

Las soluciones pudieron regenerarse con mezclas sólidas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, SnSO_4 y ácidos poliaminopolicarboxílicos.

5.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana C 36 835 VIb/48b del 9 de Septiembre de 1.965.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 316.775 por procedimiento para la precipitación sin corriente de capas de cobre-estaño, sobre superficies de hierro y acero, por tratamiento de la superficie metálica con una solución que contiene los sulfatos del cobre y del estaño bivalente más 0,01 a 0,15 % en peso de ácido poliaminopolicarboxílico según la patente española nº 316.775, caracterizadas por contener la solución de 30 a 120 g/litro de ácido sulfúrico concentrado y por ser la proporción ponderal de Cu : Sn, calculada como de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a SnSO_4 , de 0,2 : 1 a 0,5 : 1.
- 10.
- 15.
2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas en que la solución contiene de 1 a 20 g/litro de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.
3. Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas en que la solución contiene complementariamente humectante.
- 20.
4. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 316.775, por "Procedimiento para la precipitación sin



corriente de capas de cobre-estaño".

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 8 de Septiembre de 1.966.

p. a. **JAIME ISERN**

P. P.

Firmado: KOQUE ENOZ TIGRERO