

405436



F. O. 5-5-75

Int. Cl.: C 23 B

M E M O R I A            D E S C R I P T I V A  
de una Patente de Invención e nombre de:  
BERGISCHE METALLWARENFABRIK DILLENBERG  
& CO. KG., de nacionalidad alemana, domi-  
ciliada en 5601 Gruitzen, Millrather Str.  
36, (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIENTO DE -  
GALVANIZACION PARA LA DEPOSICION DE CAPAS  
DE ESTAÑO/NIQUEL, ESTAÑO/COBALTO O ESTAÑO/  
NIQUEL/COBALTO".

-----ooo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento de gal-  
vanización para la deposición de capas de estaño/níquel,  
estaño/cobalto o estaño/níquel/cobalto, con utilización  
de un baño galvánico que contiene sal de fluoruro o de -  
fluoborato.



Es habitual proteger contra la corrosión mediante cromado galvánico a objetos tales como parachoques para automóviles, herrajes de puertas y ventanas, piezas de mecanismo de reloj, molduras metálicas, etc. Sin embargo, el cromado galvánico posee las desventajas de que el manejo del baño es relativamente complicado y la llamada diseminación de profundidad es tan pequeña que no pueden ser cromados artículos huecos o, por ejemplo, los lados traseros cóncavos de parachoques de automóviles.

Es sabido que revestimientos de estaño-níquel aplicados por vía galvánica, en los cuales el estaño y el níquel están presentes aproximadamente en el mismo número de átomos, poseen una estabilidad frente a la corrosión igual de buena que los revestimientos de cromo, y que con este procedimiento la diseminación de profundidad es esencialmente mejor que en el caso del cromado. En el artículo "Electrodeposition of Tin-Nickel Alloy Plate from Chloride-Fluoride Electrolytes", (Deposición electrolítica de chapado de aleación de estaño-níquel a partir de electrolitos de cloruro-fluoruro), Journal of Electrochemical Society, volumen 100, número 3, Marzo 1.953, Estados Unidos, se describe con amplitud el revestimiento por vía galvánica de objetos con una capa de estaño/níquel. Allí se propone un electrolito a base de 50 g/l de cloruro de esta-



No divalente, 300 g/l de cloruro de níquel, 28 g/l de fluoruro de sodio y 35 g/l de bifluoruro de amonio. No obstante, los revestimientos producidos con utilización de tal electrolito, incluso cuando se deposita sobre un sustrato niquelado por ejemplo con elevado brillo, son desde mates hasta como máximo semibrillantes, y en el caso de artículos huecos, u otros objetos de superficie irregular, los revestimientos son crecientemente más mates en los lugares del cuerpo de base que están escondidos o se encuentran a mayor profundidad, es decir en los lugares donde hay pequeña densidad de corriente. A esto se agrega además el hecho de que estos revestimientos de estaño/níquel son intensamente rojizos, por lo cual estos revestimientos no satisfacen en general las exigencias estéticas. Además de ello, los revestimientos son muy frágiles y, especialmente en el caso de un elevado espesor de capa, tienden a desconcharse. Por otro lado la manipulación del baño es difícil, ya que se debe mantener estrechas tolerancias de temperatura. Por lo tanto, los revestimientos de estaño/níquel, a pesar de su posibilidad de más sencilla fabricación, no han podido imponerse con relación a los revestimientos de cromo.

Por medio de las memorias de patente alemanas 1.260.915 y 1.260.916 se han conocido baños de estaño-níquel, que contienen 0,05 hasta 2 g/l de triaminotrifenilmetano, o 0,05 hasta 1 g/l de 1-(para-aminofenil)-3-metilpirazol como agentes formadores de brillo, que actúan como sustancias coadyuvantes de incorporación. No obstante, los revestimientos depositados con estos baños conocidos son muy frágiles.



El invento tiene la misión de proporcionar baños galvánicos, con los cuales se pueden lograr revestimientos de elevada ductilidad a base de estaño/níquel, estaño/cobalto o estaño/níquel/cobalto claros (matiz rojo mínimo o incluso ningún matiz rojizo), que mantienen el brillo del sustrato con una diseminación de profundidad uniforme.

Partiendo de un baño del tipo inicialmente citado, esto se logra de acuerdo con el invento haciendo que el baño contenga derivados amínicos en una cantidad de varios tantos por cien en volumen.

Tal como lo han mostrado investigaciones minuciosas, ya con una pequeña cantidad añadida de amina, por ejemplo con sólo unos pocos gramos por litro, los revestimientos resultan con un menor matiz rojo y con mayor ductilidad, y estos efectos se manifiestan de modo más intenso al aumentar la cantidad de amina, lográndose valores óptimos en cuanto a la claridad y la ductilidad con cantidades añadidas de amina de aproximadamente 100 g/l y mayores. La diseminación de profundidad de brillo es uniforme en lugares con densidades de corriente tanto elevadas como reducidas. A causa de su pequeña fragilidad (elevada ductilidad) los revestimientos pueden ser aplicados con un gran espesor de capa sin que exista el peligro de un desconchamiento. Los revestimientos resultan con el mismo grado de lisura superficial que previamente poseía el sustrato. Por consiguiente, el invento ofrece la posibilidad de depositar capas de estaño/níquel de elevado brillo, proporcionando previamente al cuerpo de base una superficie de elevado brillo,



por ejemplo por medio de niquelado. Otra ventaja más del baño de acuerdo con el invento consiste en que éste se puede utilizar también para revestir cuerpos de base de hierro con revestimientos de estaño/níquel, estaño/cobalto y estaño/níquel/cobalto, finalidad para la cual no pueden utilizarse los conocidos baños de estaño-níquel.

5

De acuerdo con el invento, el baño puede contener como derivado amínico los fluoruros o fluoboratos de etilendiamina, de dietilentriamina, de trietilentetraamina, de monogtanolamina, dietanolamina y/o trietanolamina, o de piridina.

10

Además, en calidad de derivado amínico, pueden ser utilizados los fluoruros o fluoroboratos de

2-etilamino-etanol;

3-etilamino-1-propilamina;

15

2-etil-1-hexilamina;

N-bencildietanolamina;

N'-bencil-N,N-dimetil-etilendiamina;

N-bencildimetilamina;

bis-(2-etoxietil)-amina;

20

bis-(2-etilhexil)-amina;

bis-(3-aminopropil)-amina;

N,N-bis-(3-aminopropil)-metilamina;

N-butil-dietanolamina;

N-ter-butiletanolamina;

25

2-dietilaminoetanol;

N,N-dietilciclohexilamina;

N,N-dibencilmetilamina;



- diciclohexilamina;
- diisopropilamina;
- dipropilamina;
- hexadecilamina;
- 5 hexametilentetraamina;
- melamina;
- N-metildietanolamina;
- N-fenildietanolamina;
- 1,3-fenilendiamina;
- 10 tetraetilenpentamina;
- propilamina;
- tributilamina;
- triisopropanolamina;
- o tricisnometilamina.

15 Estas aminas pueden estar contenidas en el baño por sí solas o también en forma de una combinación. En principio pueden utilizarse todas las aminas que forman sales con ácido fluorhídrico o ácido fluobórico, siendo válida evidentemente la limitación de que la correspondiente amina debe ser solu

20 ble al menos soluble parcialmente soluble en el baño a la temperatura de trabajo del baño, y que no puede ser volátil.

Se ha mostrado, que precisamente las alcoholaminas y bencilaminas proporcionan resultados especialmente favorables, habiéndose encontrado además la regla general de que precisamente las aminas de constitución sencilla, no ramificadas o

25 sólo poco ramificadas, son especialmente apropiadas, mientras



que al aumentar el grado de ramificación o en el caso de am-  
 nas que tienen grupos sustituyentes adicionales se hace cada  
 vez peor la ductilidad de las capas depositadas, lo cual se de-  
 be presumiblemente al hecho de que en estos casos se incorpo-  
 5 ran en las capas depositadas átomos de carbono y otros átomos  
 extraños, y comunican a dichas capas una dureza y una fragili-  
 dad crecientes.

Según otras características del invento, en la pri-  
 mera preparación del baño se pueden añadir al baño estaño,  
 10 níquel y eventualmente cobalto en forma de sus sales de sulfa-  
 to, sulfonato, cloruro, acetato, citrato o lactato. Los aniones  
 incorporados en el baño de tal modo mejoran la aptitud del baño  
 para mantener el brillo del sustrato incluso en el caso de los  
 revestimientos de corrosión preparados de acuerdo con el inven-  
 15 to.

En el presente caso se pueden prever combinaciones  
 por ejemplo utilizando conjuntamente sulfato de níquel y clo-  
 ruro de estaño divalente.

Un baño apropiado para la preparación de revestimien-  
 20 tos de estaño/níquel puede contener en solución acuosa, por ca-  
 da litro;

	Cloruro de níquel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	125 a 450 g
	Cloruro de estaño divalente $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	25 a 110 g
	Bifluoruro de amonio $NH_4F \cdot HF$	20 a 100 g
25	Amina	40 a 100 $cm^3$
	(suficiente para un pH entre 3,8 y 5,5).	

Uno de tales baños se prepara por ejemplo disolviendo



5 en primer lugar cloruro de níquel, cloruro de estaño divalente y bifluoruro de amonio en las cantidades citadas en aproximadamente 400 cm<sup>3</sup> de agua, añadiendo luego amina en una cantidad tal que se establece un valor de pH comprendido entre 3,8 y 5,5, después de lo cual se completa con agua el volumen restante hasta llegar a 1 litro de líquido del baño.

10 En los baños hasta ahora descritos corresponde a la amina, entre otras misiones, la de ajustar el valor del pH del baño a un margen entre 3,8 y 5,5. Como alternativa, el ajuste del valor del pH puede realizarse también por medio de amoníaco. En tal caso el baño puede ser dispuesto del siguiente modo:

15	Cloruro de níquel NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	200 a 300 g
	Cloruro de estaño divalente SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	40 a 60 g
	Bifluoruro de amonio NH <sub>4</sub> F · HF	20 a 80 g
	Solución de amina y un ácido orgánico y/o inorgánico, no oxidante con un valor de pH entre 3,8 y 5,5	30 a 80 cm <sup>3</sup>
	Amoníaco	suficiente para un pH entre 3,8 y 5,5

20 Evidentemente, también es posible ajustar el baño al valor de pH deseado mediante utilización, por una parte, de una amina y, por otra parte, de amoníaco.

Preferiblemente, se trabaja con un baño que ha sido ajustado a un valor de pH de 4,8 mediante la amina y/o el amoníaco.

25 El invento concierne también a un procedimiento de galvanización para la deposición de capas de estaño/níquel, estaño/cobalto o estaño/níquel/cobalto con utilización de un



baño galvánico que contiene sales de fluoruro o fluoborato.  
El procedimiento de acuerdo con el invento consiste en que se  
utiliza un baño que contiene derivados amínicos en una cantidad  
de varios tantos por cien en volumen. De modo preferente, se  
5 utiliza un baño que contiene etilendiamina, dietilentriamina,  
trietilentetraamina, monoetanolamina, dietanolamina y/o trieta  
nolamina, o piridina. Además, el procedimiento de galvaniza  
ción de acuerdo con el invento puede llevarse a cabo con un  
baño, para cuya preparación se utiliza:

- 10 2-etilamino-etanol;
- 3-etilamino-1-propilamina;
- 2-etil-1-hexilamina;
- N-bencildietanolamina;
- N<sup>1</sup>-bencil-N,N-dimetil-etilendiamina;
- 15 N-bencil-dimetilamina;
- bis-(2-etoxietil)-amina;
- bis-(2-etilhexil)-amina;
- bis-(3-aminopropil)-amina;
- N,N-bis-(3-aminopropil)-metilamina;
- 20 N-butildietanolamina;
- N-ter-butiletanolamina;
- 2-dietilaminoetanol;
- N,N-dietilciclohexilamina;
- N,N-dibencilmetilamina;
- 25 diciclohexilamina;
- diisopropilamina;
- dipropilamina;



- hexadecilamina;
- hexametilentetraamina;
- melamina;
- N-metildietanolamina;
- 5 N-fenildietanolamina;
- 1,3-fenilendiamina;
- tetraetilenpentamina;
- propilamina;
- tributilamina;
- 10 triisopropanolamina; o
- triscianometilamina

De acuerdo con el invento se prevé además que el procedimiento de galvanización se realice a una temperatura del baño de 40 a 90°C y con una densidad de corriente de 0,1 a 5 amperios/dm<sup>2</sup>.

En lo que sigue se indican algunas composiciones preferidas del baño, referidas en cada caso a un litro de líquido, de baño terminado de preparar.

EJEMPLO I

20 Composición:

Cloruro de níquel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	250 g
Cloruro de estaño divalente $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	50 g
Bifluoruro de amonio $NH_4F \cdot HF$	50 g
Dietilentriamina	90 cm <sup>3</sup> (proporciona un valor de pH de 4,8)
25 Agua	el resto



EJEMPLO II

Composición:

	Cloruro de níquel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	250 g
	Cloruro de estaño divalente $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	50 g
5	Bifluoruro de amonio $NH_4F \cdot HF$	50 g
	Dietilentriamina	110 $cm^3$
	Acido clorhídrico	20 $cm^3$
	Agua	el resto

EJEMPLO III

10 Composición:

	Cloruro de níquel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	250 g
	Cloruro de estaño divalente $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	50 g
	Bifluoruro de amonio $NH_4F \cdot HF$	50 g
	Amoníaco	75 $cm^3$ (proporcio na un pH de 4,8)
15	Dietilentriamina	20 $cm^3$
	Acido clorhídrico	20 $cm^3$
	Agua	el resto

EJEMPLO IV

Composición:

20	Cloruro de níquel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	250 g
	Cloruro de estaño divalente $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	50 g
	Bifluoruro de amonio $NH_4F \cdot HF$	50 g
	Amoníaco	75 $cm^3$ (proporcio na un pH de 4,8)
	Dietilentriamina	30 $cm^3$
25	Acido láctico	50 $cm^3$
	Agua	el resto



EJEMPLO V

Composición:

	Cloruro de estaño divalente $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50 g
	Sulfato de níquel $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	310 g
5	Fluoborato de amonio $\text{NH}_4\text{BF}_4$	60 g
	Trietilentetraamina	95 $\text{cm}^3$

EJEMPLO VI

Composición:

	Acetato de estaño	50 g
10	Acetato de níquel	95 g
	Bifluoruro de amonio	50 $\text{cm}^3$
	N-bencildietanolamina	60 $\text{cm}^3$
	Agua	el resto

Con estos baños se trabajó a una temperatura del ba-  
 ño de 75°C y con una densidad media de corriente de 4 amperios/  
 15  $\text{dm}^2$ . En calidad de ánodo se utilizó una chapa de níquel. Dife-  
 rentes objetos, tales como jarras de chapa de latón, cajas de  
 cámaras fotográficas y abridores de botellas a base de hierro,  
 asideros de puerta a base de piezas coladas a presión de zinc,  
 20 prensas para zumos de frutas a base de aluminio, revestimien-  
 tos de acero para aparatos eléctricos, circuitos eléctricos im-  
 presos, fueron provistos con revestimientos de estaño/níquel,  
 que mostraban el mismo brillo que se había proporcionado previa-  
 mente a los objetos, por ejemplo por medio de niquelado. En el  
 25 caso de cuerpos de base de hierro, acero, cobre, níquel y latón,  
 los revestimientos pudieron ser aplicados directamente, mientras



que cuerpos de base de piezas coladas a presión de estaño o aluminio eran cobreados previamente. Los revestimientos se mostraron como extraordinariamente resistentes a la corrosión y muy dúctiles.

5                   En el caso presente se ha mostrado también que no son críticas para el procedimiento oscilaciones en la composición del baño, debidas por ejemplo al agotamiento de algunos componentes individuales, y que no aparece ninguna modificación reconocible en el aspecto de los revestimientos de estaño/níquel. Desde este punto de vista, se mostró como muy ventajosa la adición de un ácido, especialmente de ácido clorhídrico.

10                   Se lograron también revestimientos similarmente buenos con baños que, en lugar de sales de níquel, contenían sales de cobalto o adicionalmente, junto con sales de níquel, contenían también sales de cobalto.

15                   Se ha de hacer referencia además al hecho de que los baños de acuerdo con el invento, después de haberse añadido la amina, carecen absolutamente de olor y que especialmente no aparece ya nada de vapor con contenido de flúor, lo cual constituye una ventaja muy decisiva para la utilización del baño en la práctica. La amina forma con los fluoruros o fluoboratos sales que se presentan en el baño en estado totalmente disociado y evidentemente producen los efectos especiales del baño. Las capas depositadas de estaño/níquel, de estaño/cobalto y de estaño/níquel/cobalto constan sólo de los correspondientes metales.



----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento de galvanización para la deposición de capas de estaño/níquel, estaño/cobalto o estaño/níquel/cobalto con utilización de un baño que contiene sales de fluoruro o fluoroborato, caracterizado porque se utiliza un baño al cual se han añadido derivados amínicos en una cantidad de varios tantos por cien en volumen, y porque la disposición se lleva a cabo a una temperatura del baño de 40 a 90°C, con una densidad de corriente de 0,1 a 5 amperios/dm<sup>2</sup> y en un margen de pH de 3,8 a 5,5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la formulación del baño se utilizan etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, mono-, di- y/o tri-etanolamina o piridina.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la formulación del baño se utilizan 2-etilamino-etanol, 3-etilamino-1-propilamina, 2-etil-1-hexilamina, N-bencildietanolamina, N'-bencil-N,N-dimetil-etilendiamina, N-bencildimetilamina, bis-(2-etoxietil)-amina, bis-(2-etilhexil)-amina, bis-(3-aminopropil)-amina, N,N-bis-(3-aminopropil)-metilamina, N-butildietanolamina, N-ter-butiletanolamina, 2-dietilaminoetanol, N,N-dietilciclohexilamina, N,N-dibencilmetilamina, dicitclohexilamina, diisopropilamina, dipropilamina, hexadecilamina, hexametilentetraamina, melamina, N-metildietanolamina, N-fenildietanolamina, 1,3-fenilendiamina,



tetraetilenpentamina, propilamina, tributilamina, triisopropilamina o triscianometilamina.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al baño se añaden estaño, níquel y eventualmente cobalto en forma de sus sales de sulfato, sulfonato, cloruro, acetato, citrato o lactato.

5.- "PROCEDIMIENTO DE GALVANIZACION PARA LA DEPOSICION DE CAPAS DE ESTAÑO/NIQUEL, ESTAÑO/COBALTO O ESTAÑO/NIQUEL/COBALTO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 2 Agosto de 1972