



410.196

PATENTE DE INVENCION

410196

Ref: Dossier No. 720/72.

Int. Cl.². C23C//C09D

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para el cobreado de superficies férreas.

=====

Solicitante: SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad inglesa, residente en 40 & 42, Rue Chance Milly, 92111 CLICHY, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas y se refiere, mas particularmente, a un procedimiento para el cobreado de superficies de metales férreos sin aplicación de corriente eléctrica.

5.



Ya se han propuesto anteriormente numerosas soluciones que permiten cobrear superficies metálicas sin aplicación de corriente eléctrica. Frecuentemente, se trata de soluciones ácidas de sales minerales del cobre, por ejemplo de soluciones de sulfato de cobre, en combinación con uno o varios aditivos que aceleran el depósito del cobre y/o mejoran las propiedades del depósito.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Aunque un gran número de estas composiciones y procedimientos hayan dado satisfacción de una manera general, se ha tropezado con ciertas dificultades en el tratamiento de tipos y de calidades diferentes de superficies de metales férricos. Se ha comprobado frecuentemente que variaciones en el tipo del metal ferreo conducían a variaciones análogas en las calidades del revestimiento de cobre. Por otra parte, cuando se han utilizado estas soluciones de cobreado para el tratamiento de hilos de acero, antes de las operaciones de estirado, se ha comprobado frecuentemente que era difícil obtener permanentemente un revestimiento brillante y adherente. Por otra parte, las composiciones de la técnica anterior toleran relativamente mal el hierro ferreo. Cuando la cantidad de hierro ferroso contenida en el baño aumenta, la calidad del revestimiento de cobre disminuye. Se llega en la práctica a tener que tirar la solución de cobreada químico cuando el contenido en hierro ferroso del baño alcanza aproximadamente 3,5 a 4 % en Fe^{++} y tomar un baño de cobreado fresco. Esta manera de operar es naturalmente costosa, a la vez por el precio de las materias primas y por la pérdida de tiempo, ya que es preciso detener la producción para preparar el baño de cobreado fresco. Por otra parte, este cambio frecuente del baño agrava los problemas planteados por la eliminación de



líquidos usados.

La invención tiene por objeto un procedimiento perfeccionado para formar un revestimiento de cobre brillante y adherente sobre superficies de metales férreos de tipos diversos sin aplicación de corriente eléctrica.

5.

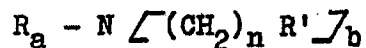
Una ventaja notable del procedimiento según la invención reside en que se puede tolerar una acumulación de cantidades apreciables de hierro ferroso en la solución de revestimiento sin que la calidad del depósito de cobre sea afectada.

10.

Otros objetos y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto por medio de la lectura de la descripción que sigue.

15.

La solución de cobreado utilizada en el procedimiento según la invención consiste en una solución acuosa ácida que contiene iones cobre, iones halogenuro elegidos de entre iones cloruro, bromuro y yoduro, un polialquilenglicol y una amina terciaria que responde a la fórmula



20.

en la que a es igual a 0 ó 1; b es igual a 2 ó 3; a + b es igual a 3; n representa un valor comprendido entre 0 y 4 inclusive; R representa un grupo alquilo eventualmente sustituido, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, los sustituyentes pueden consistir en grupos hidroxilo o en átomos de halógeno; R' es un grupo fenilo eventualmente sustituido, los sustituyentes pueden consistir en 1, 2 ó 3 átomos de halógeno o grupos alquilo que tengan de 1 a 4 átomos de carbono.

25.

Se ha comprobado que se podían aplicar sobre superficies de metales férreos de tipos variados revestimientos de cobre brillantes y adherentes por tratamiento por medio de la composición descrita anteriormente sin aporte de corriente eléctrica.



ca. Además, se llega a los mismos resultados incluso cuando el contenido en hierro ferroso del baño alcanza el punto de saturación. La composición anterior conviene particularmente para el tratamiento del hilo de acero antes de la operación de estirado ya que los revestimientos de cobre formados en estas condiciones conservan su adherencia tras la operación de estirado.

5. Mas precisamente, en la práctica de la invención, las nuevas soluciones de cobreado consisten en soluciones acuosas ácidas que contienen iones cobre y presentan, preferentemente un pH de aproximadamente 0 a 2, mas especialmente de aproximadamente 0,2 a 0,4. Los iones cobre estan presentes ventajosamente en proporciones de aproximadamente 0,1 a 3,0 % del peso de la solución y, preferentemente, en proporciones de aproximadamente 0,3 a 0,8 % del peso de la solución. Estos iones cobre pueden encontrarse en forma cualquiera apropiada, por ejemplo en forma de cobre metálico y/o de sales de cobre diversas. Las únicas exigencias planteadas residen en que, cualquiera que sea la forma de cobre utilizada, da la solución de cobreado acuosa ácida que contenga el ion cobre en el contenido deseado, el intervalo de pH deseado, y que los iones que acompañen al cobre no tengan efecto desfavorable ni sobre la solución y su eficacia ni sobre la calidad del depósito de cobre.

10. En numerosos casos, se ha revelado cómodo utilizar el sulfato de cobre como fuente de iones cobre para la preparación de las soluciones acuosas ácidas. Por otra parte, con tales baños, el pH puede mantenerse en el intervalo deseado por adición de ácido sulfúrico. Cuando los baños acuosos ácidos utilizados contengan estos iones sulfato, estan corriente

15.

20.

25.

30.



- mente presentes en proporciones de aproximadamente 0,1 a 30 % del peso de la solución. Pero se comprenderá naturalmente que se pueden utilizar también otras sales de cobre como fuentes de iones cobre, y por ejemplo cloruro de cobre, bromuro de cobre acetato de cobre, citrato de cobre, benzoato de cobre, metaborato de cobre, butirato de cobre, formiato de cobre, sulfamatos de cobre y compuestos análogos, y se comprenderá igualmente que la regulación del pH del baño puede realizarse por medio de otros ácidos. Sin embargo, se observará
5. que se hace uso de estos diferentes sales ó ácidos, en particular de las sales o de los ácidos que contienen iones halogenuro, es preciso vigilar que las cantidades de estos últimos iones que son introducidos en el baño no sobrepase las proporciones máximas susceptibles de estar presentes sin efecto desfavorable.
- 10.
- 15.
- Como ya se ha indicado, las soluciones de cobreado utilizadas en el procedimiento según la invención, contienen iones halogenuro elegidos de entre los iones cloruro, bromuro y yoduro. En numerosos casos sin embargo, se prefieren los iones cloruro. Cuando se utilicen estos iones, estarán presentes, preferentemente, en proporciones de aproximadamente 0,001 a 10 % del peso de la solución y mas especialmente, en proporciones de aproximadamente 0,01 a 0,5 %. Si se utilizan iones bromuro, estarán presentes ventajosamente en proporciones de
- 20.
- 25.
- aproximadamente 0,001 a 5 % y, preferentemente, aproximadamente 0,02 a 0,5 % del peso de la solución; los iones yoduro, cuando se utilicen, estarán presentes ventajosamente en proporciones de aproximadamente 0,001 a 5 % y, preferentemente, de aproximadamente 0,01 a 0,2 % del peso de la solución. Estos
- 30.
- iones se introducen ventajosamente en estado de sales de meta-



les alcalinos.

- El polialquilen glicol utilizado en los baños de cobreado del procedimiento según la invención presentará ventajosamente un peso molecular superior a 600 aproximadamente y, preferentemente, comprendido entre 1.000 y 20.000; se obtienen los mejores resultados con polialquilen glicoles que presentan un peso molecular de aproximadamente 1.500 a 10.000. La proporción de polialquilen glicol en la solución varía según el peso molecular de este constituyente. En general, se ha comprobado que cuanto mas elevado sea el peso molecular del polialquilen glicol, menor es la concentración necesaria para llegar a los resultados buscados. El polialquilen glicol estará presente ventajosamente en el baño de tratamiento en proporciones comprendidas entre aproximadamente 0,001 % del peso de la solución y la concentración de saturación y, preferentemente, en proporciones de aproximadamente 0,006 a 1,0 % del peso de la solución; las concentraciones mas fuertes se utilizarán corrientemente con los productos de peso molecular mas bajo, e inversamente. Por otra parte, se puede utilizar polialquilén glicoles variados y por ejemplo polietilén glicol, polipropilén glicol, polibutilén glicol y compuestos análogos. Entre todos estos compuestos, se prefiere en general los polietilén glicoles y por esta razón es por la que se hará mas particularmente referencia a este tipo de producto a continuación.

- La solución de cobreado contiene igualmente al menos una amina terciaria que posea la fórmula estructural indicada anteriormente. Esta amina estará presente ventajosamente en proporciones comprendidas entre 0,001 % del peso de la solución y su concentración de saturación. Preferentemente, las



proporciones de la amina estarán comprendidas entre aproximadamente 0,002 y 0,1 % del peso de la solución.

- Entre las diversas aminas que se pueden utilizar, se citarán las siguientes: la trifenilamina, la tribencilamina,
5. la trifenetilamina, la N,N,N-(4-fenilbutil)-amina, la hidroximetil dibencilamina, la 2-hidroxietyl dibencilamina, la 4-clorobutil difenilamina, la 4-yodobutil-difenilamina, la 3-bromopropil difenilamina, la mono-, la di- ó la tri-metil-trifenilamina; la mono-, la di- ó la tricloro-tribencilamina
10. y las aminas análogas.
- Como ya se ha señalado anteriormente, los baños de cobreado acuosos ácidos descritos aquí dan excelentes resultados incluso cuando contiene cantidades notables de hierro ferroso. Se sabe que, incluso si originalmente los baños están exentos de hierro ferroso, se producen una disolución y una acumulación continuas de hierro ferroso en la solución de cobreado cuando esta última se utiliza para el tratamiento de superficies de metales férreos, como consecuencia del efecto de ataque del baño. Así pues, los baños de cobreado del procedimiento según la invención pueden contener igualmente iones férreos en proporciones que van hasta la concentración de saturación en el baño; las proporciones de iones férreos se sitúan por ejemplo entre aproximadamente 5 y 80 g por litro. Cuando se opera en presencia de estas concentraciones de hierro ferroso e incluso cuando el contenido en
15. hierro ferroso es superior a la concentración de saturación en el baño, se obtienen siempre revestimientos de cobre de excelente calidad.
20. Se observará que, aunque se hayan dado ciertos intervalos preferidos de concentración, para los constituyentes de
25. 30.



las soluciones de cobreado, se trata de simples indicaciones. Asi en algunos casos, se puede trabajar, con resultados satisfactorios, con concentraciones que se salgan de los intervalos indicados anteriormente. De modo que se piensa que los técnicos en la materia están en condiciones de determinar la concentración de cada uno de estos componentes a utilizar en cada caso particular, según el tipo de la superficie de metal férreo a tratar, la naturaleza del revestimiento de cobre químico buscada, así como la naturaleza particular y la concentración de los restantes constituyentes de la solución.

Se ha comprobado por otra parte que la combinación de los diversos constituyentes descritos anteriormente conducía a resultados netamente mejores comparativamente a los que se pueden obtener cuando la solución de tratamiento no contiene todos estos constituyentes. La observación es particularmente verdadera en lo que se refiere a los iones halogenuro, el polialquilen glicol y la amina. Si uno solo de estos tres constituyentes se suprime, se comprueba que no se puede obtener de manera reproducible un revestimiento brillante y adherente de cobre sobre la gran variedad de superficies de metales férreos tratados, en particular en presencia de proporciones relativamente fuertes de hierro ferroso. Asi pues es importante introducir todos estos constituyentes en el baño de cobreado según la invención.

Para la realización del procedimiento según la invención, se limpia en primer lugar la superficie de metal ferreo a tratar, que puede estar constituida por ejemplo por una longitud de hilo de acero, según técnicas apropiadas cualquiera. Si se desea, esta operación de limpieza puede comprender un decapado ácido, realizado por ejemplo por medio de ácido muriá



- tico, o una limpieza alcalina realizada por ejemplo por medio de productos que contengan un hidróxido de metal alcalino y/o un permanganato de metal alcalino, y de hecho la operación de limpieza puede comprender una combinación de varios de estos
5. estadios de limpieza o de tratamiento previo. Tras limpieza o tratamiento previo de la superficie de acero, se pone esta última en contacto con el baño de cobreado según la invención. Según la forma particular de la superficie ferrea a tratar, se puede hacer uso de técnicas variadas tales como la immer-
10. sión, la pulverización, la inundación y las técnicas análogas. Cuando la superficie ferrea a tratar consista en hilo de acero, se obtienen en general los mejores resultados sumergiendo la en el baño de cobreado. En el transcurso de la inmersión del hilo en el baño, este último se mantiene ventajosamente
15. a una temperatura de aproximadamente 15 a 85°C y, preferentemente, comprendida entre 24 y 66°C; en estas condiciones preferidas, duraciones de inmersión de aproximadamente 10 segundos a 10 mn pueden convenir corrientemente. Tras haber sido retirada de la solución de cobreado, la superficie de metal
20. ferreo puede enjuagarse con agua y secarse.
- Cuando la superficie ferrea, tratada según la invención, consista en un hilo de acero se puede, si se desea, aplicar sobre el hilo revestido, tras tratamiento en el baño de cobreado químico, un lubricante apropiado que facilite una
25. operación subsecuante de estirado. Se pueden utilizar a este efecto numerosas materias lubricantes conocidas, por ejemplo composiciones que contengan jabones; se deja a continuación secar el revestimiento lubricante. El hilo puede entonces someterse a la operación de estirado y se comprueba que tras esta
30. operación, el depósito de cobre es muy brillante, uniforme



y manifiesta una buena adherencia. Se ha encontrado que las soluciones según la invención podían utilizarse para formar un revestimiento de cobre utilizable como materia lubricante en operaciones de conformado en caliente así como para revestimiento de cobre decorativo.

5.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin por ello limitarla; en estos ejemplos, las indicaciones de partes y de % se entienden en peso salvo indicación en contra.

EJEMPLO 1

10.

Se preparan 2 litros de solución que contienen 48 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 6 g de NaCl, 60 ml de H_2SO_4 , 0,5 g de polietilen glicol de peso molecular 4.000 y 1 % de Fe^{++} introducido en forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se hace pasar a través del baño hilo

15.

de acero dulce limpio, antes y después de adición de N,N,N-tribencilamina al baño. El hilo se trata en el baño a 38°C durante 2 mn. Tras este tratamiento, se enjuaga y se seca con aire comprimido. La N,N,N-tribencilamina se añade en proporciones que corresponden a una concentración total que varía de 10 mg por litro a 2 mg por litro según los ensayos. Se

20.

obtienen revestimientos de color muy pálido que presentan una excelente adherencia a concentraciones de N,N,N-tribencilamina comprendidas entre 15 y 500 mg por litro. Por encima y por debajo de estas concentraciones, los revestimientos tienen un color mas fuerte.

25.

EJEMPLO 2

Se preparan 4 litros de solución que contienen 96 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 120 ml de H_2SO_4 , 120 mg de N,N,N-tribencilamina, 12 g de NaCl y 1 % de Fe^{++} en estado de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Se añade al baño polietilen glicol de peso molecular 4.000 en porciones de 0,25 g, hasta una concentración total de 1 g. A cada una

30.



- de estas concentraciones de polietilen glicol, se hace pasar a través del baño hilo de acero dulce limpio. La duración del tratamiento es de 2 mn a 38°C. Se examina el color y la adherencia del revestimiento. Los revestimientos obtenidos
5. a concentraciones de polietilen glicol inferiores a 186 mg/l son de color anaranjado-parduzco y muy porosos. La adherencia es justamente suficiente. Pero a una concentración de 250 mg/l de polietilen glicol, el revestimiento es de color muy pálido y la adherencia es excelente.
10. EJEMPLO 3
- Se preparan 4 l de un baño acuoso que contienen 24 g/l de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 30 ml/l de H_2SO_4 , 400 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8 % de Fe^{++}), 3 g/l de NaCl y 0,25 g/l de un polietilen glicol de peso molecular 4.000. Se añaden al baño diversas concen-
15. traciones de dibenciletanolamina, a saber 0 g/l, 125 mg/l, 230 mg/l y 372 mg/l.
- El hilo se trata de la manera siguiente:
- 1º.- Decapado en ácido muriático al 20 % vol/vol durante 5 mn a temperatura ambiente,
20. 2º.- Enjuague con agua propia durante 30 segundos,
- 3º.- Limpieza con un limpiador del comercio durante 2 mn a 88°C,
- 4º.- Decapado rápido durante 5 segundos en una solución de ácido muriático al 20 % vol/vol,
25. 5º.- Enjuague con agua propia durante 15 a 30 segundos,
- 6º.- Baño de cobreado durante 2 a 5 mn a 43°C,
- 7º.- Enjuague con agua propia durante 30 segundos,
- 8º.- Secado con aire comprimido o inmersión de 30 segundos en un lubricante del tipo jabón-borax con secado en la
30. estufa.

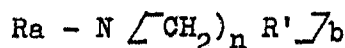


Cuando el hilo se ha tratado de esta manera, se obtiene los mejores resultados de coloración y de adherencia a una concentración de 0,25 g/l en adelante.

- NOTA -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
10. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 13 de marzo de 1972, bajo el número 234.302, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
15. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL COBREADO DE SUPERFICIES FERREAS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para el cobreado de superficies férricas, sin aplicación de corriente eléctrica, caracterizado
20. porque se trata la superficie de metal ferreo, a revestir, por medio de una solución acuosa ácida que contiene iones cobre, iones halogenuro elegidos de entre los iones cloruro, bromuro y yoduro, un polialquilen glicol y una amina terciaria que responda a la fórmula:



25. en la que: a es igual a 0 ó 1; b es igual a 2 ó 3; a + b es igual a 3; n es un valor comprendido entre 0 y 4 inclusive; R representa un grupo alquilo eventualmente sustituido que tenga de 1 a 4 átomos de carbono, los sustituyentes pueden



- consistir en grupos hidroxilo o en átomos de halógeno y R' representa un grupo fenilo eventualmente sustituido, los sustituyentes pueden consistir en 1, 2 ó 3 átomos de halógeno o grupos alquilo que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, manteniendo esta solución en contacto con la superficie de metal ferreo durante una duración suficiente para que se forme un revestimiento de cobre.
5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la solución los iones cobre están presentes en proporciones de aproximadamente 0,1 a 3 % en peso, los iones halogenuro están presentes en proporciones de aproximadamente 0,001 a 10 % en peso, el polialquilen glicol está presente en proporciones de al menos 0,001 % en peso aproximadamente y la amina está presente en proporciones comprendidas entre al menos 0,001 % en peso y la concentración de saturación.
10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en la solución el polialquilen glicol tiene un peso molecular de aproximadamente 600 a 20.000.
15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en la solución los iones halogenuro son iones cloruro.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque b es igual a 3.
25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R representa un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono.
30. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque n es igual a 1.
- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
- A



rizado porque R' representa un grupo fenilo.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina es la N,N,N-tribencilamina o la N,N-dibencilhidroxietilamina.

5. 10^a.- Procedimiento para el cobreado de superficies férreas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid

21 MAR. 1938

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDEY

ap. p. Firmado: L. Gaeta Fernández