



410651

PATENTE DE INVENCIÓN
=====

Dossier No. 674/72.

410651

Int. Cl.: C23F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN DEPOSITO DE ALEACION COBRE-
ESTAÑO SOBRE UNA SUPERFICIE DE METAL FERREA.

Solicitante: SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad
francesa, residente en 40 & 42, Rue
Chance Milly, 92 CLICHY, Francia.

5. Numerosas soluciones de tratamiento han sido pro-
puestas anteriormente para formar un depósito de cobre y de
estaño sobre superficies metálicas, sin utilización de co-
rriente eléctrica. Frecuentemente, las soluciones empleadas
son soluciones acuosas, ácidas de sales inorgánicas de cobre



ly de estaño, como soluciones de sulfato de cobre y de estaño, en combinación con uno o mas aditivos que sirven para aumentar la velocidad de formación del depósito cobre-estaño y/o mejorar las características del depósito obtenido.

5. Aunque en un gran número de casos las composiciones propuestas, así como sus procedimientos de puesta en práctica, hayan dado generalmente satisfacción, se han presentado algunas dificultades en el tratamiento de diversos tipos y calidades superficiales metálicas férreas. A menudo, con las composiciones y procedimientos de aplicación anteriores, unas variaciones en el tipo de metal férreo tratado han tenido por efecto unas variaciones similares en la calidad del depósito cobre-estaño obtenido. Además, en el caso en que se han empleado estas soluciones de encobrado-estañadura para tratar alambre de acero antes de las operaciones de estirado en alambre, se ha revelado a menudo difícil obtener un depósito adherente y brillante de una forma conveniente. Además, en las composiciones anteriores la tolerancia al hierro férreo es relativamente pequeña. Con estas soluciones, en efecto, la calidad del depósito cobre-estaño formado disminuye a medida que aumenta la cantidad de hierro férreo en el baño. En consecuencia, se está obligado generalmente a interrumpir la utilización de una solución de encobrado-estañadura sin corriente eléctrica cuando la proporción en hierro férreo alcanza aproximadamente 3,5 a 4% de Fe^{++} y a constituir un nuevo baño de tratamiento. Bien entendido, esto es costoso tanto desde el punto de vista del costo de los productos de tratamiento como del tiempo perdido en las operaciones cuando la cadena es interrumpida para preparar un nuevo baño. Por lo demás, esta frecuente eliminación del baño se suma considerablemente al problema de desecho de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



410651

los efluentes de una fábrica.

- En consecuencia, la invención tiene por objeto proporcionar una solución que permite obtener depósitos adherentes y brillantes (de color bronce) sobre una superficie metálica férrea, sin utilizar corriente eléctrica.
- 5.

Igualmente tiene por objeto proporcionar un procedimiento que permite formar un depósito adherente brillante de cobre-estaño sobre diversas superficies metálicas férreas, sin utilizar corriente eléctrica.

10. Esta solución y su procedimiento de aplicación según la invención son además caracterizados porque toleran la acumulación de una cantidad apreciable de ión férreo en la solución de tratamiento sin que la calidad del depósito cobre-estaño obtenido sea afectada, y por otra parte, porque la formación del depósito es posible en una amplia gama de la relación cobre-estaño en la solución.
- 15.

La invención tiene además por objeto proporcionar un procedimiento que permite obtener un color dorado más uniforme en un amplio intervalo de temperaturas operadoras.

20. Los diversos objetos son alcanzados, conforme a la invención, merced al empleo de una solución acuosa ácida que contiene iones cobre y estaño y una amina alifática grasa de cadena larga.

- Ha aparecido que se pueden tratar diversos tipos de superficies metálicas férreas con la composición según la invención, sin utilizar corriente eléctrica, para formar depósitos adherentes brillantes de aleación cobre-estaño sobre superficies metálicas férreas. Además, tales resultados son obtenidos incluso cuando la concentración de los iones férreos en el baño está en el punto de saturación. Este procedimiento aparece
- 25.
- 30.



particularmente adaptado al tratamiento del alambre de acero antes de someter al alambre a una operación de estirado, dado que, como se comprueba, los depósitos de aleación cobre-estaño formados conservan su adherencia después de la operación de estirado.

De un modo mas específico en la puesta en práctica de la invención, estas nuevas composiciones de baños son soluciones acuosas ácidas que contienen iones cobre a una concentración aproximadamente comprendida entre 0,01 y 30% en peso (calculada en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), estando el pH ventajosamente comprendido entre 0 y 4, preferentemente entre 0,2 y 2,0. Los iones cobre pueden ser incorporados en la solución bajo cualquier forma, tal como cobre metálico y/o diversas sales de cobre, siendo las únicas condiciones que el cobre, bajo cualquier forma que se le introduzca, de finalmente, en la solución acuosa ácida de tratamiento, la concentración en ión cobre deseada, en la gama deseada de pH y que los iones incorporados en la sal de cobre no tengan efecto perjudicial sobre la solución en curso de su empleo o en la calidad del depósito de aleación cobre-estaño formado.

En numerosos casos, ha aparecido conveniente utilizar el sulfato de cobre como fuente de iones cobre para las soluciones según la invención. Además, con tales baños, el pH pueda ser mantenido en la gama de valores deseados por adición de ácido sulfúrico. Cuando los baños acuosos ácidos para formar los depósitos tratados contienen así iones sulfato, su concentración está generalmente comprendida entre 0,1 y 30% en peso de la solución. Se debe hacer observar, bien entendido que otras sales de cobre pueden servir como fuente de iones cobre, por ejemplo el metaborato de cobre, los sulfatos de cobre,



etc., y que otros ácidos pueden ser empleados para ajustar el pH del baño. Es preciso hacer observar, sin embargo, que utilizando así otras sales o ácidos se debe vigilar que las cantidades de los iones introducidas no sobrepasen los valores máximos tolerables en la solución sin efecto perjudicial.

5.

La solución según la invención contiene igualmente al menos una amina alifática de cadena larga que contiene de 8 a 22 átomos de carbono por cadena alifática, siendo este número ventajosamente del orden de 12 a 20, y preferentemente, de 12 a 18.

10.

De un modo general, la estructura de la amina alifática responde a la fórmula $N(R)(R_1)(R_2)$ en la que R puede ser el hidrógeno o un radical alcohilo inferior, R_1 representa un radical alifático de cadena larga que contiene 8 a 22 átomos de carbono y R_2 puede ser idéntico a R ó R_1 .

15.

Como ejemplos de R se pueden citar los radicales metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo; R es preferentemente el radical metilo.

20.

Como ejemplos de radicales R_1 que pueden servir para los fines de la invención se pueden citar los radicales alcohilo saturados, del tipo octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, laurilo, miristilo, estearilo, etc., o los radicales que derivan de hidrocarburos de insaturación etilénica.

25.

Como ejemplos de aminas alifáticas que pueden ser empleadas conforme a la invención se pueden citar aquellas cuyas fórmulas siguen: $H_2N-C_8H_{17}$; $N(CH_3)_2 C_{10}H_{21}$; $N(CH_3)_2 C_{12}H_{25}$; $N(C_2H_5)_2 C_{14}H_{29}$; $H_2N C_{16}H_{33}$; $HN(C_3H_7) C_{18}H_{37}$; $N(C_4H_9)_2 C_{20}H_{41}$; $N(CH_3)_2 C_{11}H_{23}$; $N(CH_3)_2 C_{12}H_{25}$; $N(CH_3)_2 C_{14}H_{29}$; $H_2N C_8 H_{15}$; $HN(CH_3) C_{10}H_{19}$; $N(C_2H_5)_2 C_{14}H_{27}$; $N(CH_3)_2 C_{11}H_{21}$.

30.

La amina alifática puede estar presente en el baño a



unas concentraciones que van de 0,01 a 10% aproximadamente, mas ventajosamente de 0,1 a 1% aproximadamente, y preferentemente, del orden de 0,2%.

5. Se obtienen depósitos de color bronce aceptable cuando la relación cobre: estaño es del orden de 0,60-1,5 partes en peso para 1, o mejor del orden de 0,8-1,2:1, siendo la relación preferida de 1,1 partes en peso de cobre para 1 parte de estaño.

10. El estaño puede ser introducido en el baño de diversas maneras, por ejemplo bajo forma de estaño metálico o de diversas sales. La fuente de los iones de estaño puede ser el benzoato de estaño, el metaborato de estaño, el sulfamato de estaño, etc.

15. Como se ha indicado mas arriba, se comprueba que los baños según la invención dan excelentes depósitos de aleaciones incluso cuando los baños contienen cantidades apreciables de hierro férreo. Como es evidente el especialista de la técnica, incluso si los baños están inicialmente exentos de hierro férreo, cuando se les utiliza para el tratamiento de superficies metálicas férreas, la acción decapante de los baños ocasiona la disolución del hierro férreo y su acumulación continua en la solución. Así pues, el baño según la invención puede contener igualmente iones férreos en cantidades que pueden alcanzar el punto de saturación del ión férreo en el baño, siendo
20. generalmente estas cantidades de iones férreos del orden de 5 a 80 gramos por litro. Con estas cantidades, e incluso cuando la concentración en iones férreos sobrepasa el punto de saturación del baño, se comprueba todavía que es posible obtener depósitos de aleación cobre-estaño de excelente calidad.

30. Aunque algunas gamas particulares preferidas hayan



- aido dadas para las concentraciones de los constituyentes de las soluciones según la invención, es evidente que los valores mencionados no son indicados mas que a título de ejemplos de las concentraciones utilizables. Así pues, en algunos casos,
5. se pueden emplear igualmente, con resultados satisfactorios, concentraciones de los constituyentes que se encuentran fuera de las gamas dadas. En consecuencia, se puede admitir que el especialista de la técnica podrá fácilmente determinar la concentración de cada uno de los constituyentes a utilizar en cada caso, según el tipo de superficie metálica férrea a tratar, la naturaleza del depósito deseado de aleación cobre-estaño a formar sin ayuda de corriente eléctrica, así como el tipo particular y la concentración de los demás constituyentes de la solución de tratamiento.
 - 10.
 15. En la puesta en práctica del procedimiento según la invención, se efectúa ante todo una limpieza de la superficie del metal férreo a tratar, como una longitud de alambre de acero, utilizando técnicas convenientes de limpieza. Si se desea, esta limpieza puede comprender un decapado ácido, como con el ácido clorhídrico, una limpieza alcalina, como con agentes de limpieza a base de hidróxido alcalino y/o de permanganato alcalino, y se pueden asociar varias de estas operaciones de limpieza o de pretratamiento. La superficie de acero así limpiada o previamente tratada es puesta en contacto con el baño de tratamiento según la invención. Según la configuración particular de la superficie férrea a tratar, se pueden emplear diferentes técnicas de puesta en contacto como la inmersión, la pulverización, el templado, etc. Cuando la superficie férrea tratada es un alambre de acero, aparece generalmente preferible sumergir el alambre en el baño. Durante esta inmersión, el baño se-
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. según la invención, es ventajosamente mantenido a una temperatura comprendida entre 15 y 85°C, preferentemente entre 24° y 66°C y, en estas condiciones preferidas, se pueden tener duraciones de inmersión comprendidas generalmente entre 10 segundos y 10 minutos. Después de haberla retirado de la solución se puede enjuagar la superficie férrea con agua y secarla.

10. Cuando la superficie férrea tratada por este procedimiento es un alambre de acero se puede, si se desea, tras haber formado el depósito de aleación cobre-estaño aplicar un lubricante conveniente sobre el alambre tratado para facilitar una alteración ulterior de estirado. Diversos productos lubricantes conocidos en la técnica, como numerosas composiciones a base de jabón, pueden ser aplicados sobre el alambre tratado, siendo a continuación la capa de lubricante secada sobre el
15. alambre que se puede entonces estirar de la forma deseada; se comprueba que a continuación de este estirado el depósito de aleación cobre-estaño precedentemente formado sobre el alambre es muy brillante y uniforme y presenta una buena adherencia. Aparece por lo demás que las soluciones según la invención pueden también servir para formar un depósito de aleación cobre-
20. estaño útil como lubricante en las operaciones de estampado en caliente, al igual que como revestimiento de aleación cobre-estaño decorativo.

25. Los ejemplos siguientes ilustran la invención. En estos ejemplos, las partes y proporciones mencionadas son en peso, salvo indicación contraria.

EJEMPLO 1

30. Se preparan tres baños de 4 litros que contienen 10 g/l de SnSO₄, 15 g/l de CuSO₄, 5H₂O y 3,3 ml de H₂SO₄ por litro. En uno de los baños se añaden 2 g/l de N,N-dimetil lau-



rilamina, en el segundo 2 g/l de N,N-dimetil miristil amina y en el tercero 0,5 g/l de gelatina. La gelatina es utilizada a título comparativo (ver la patente americana nº 3.346.40.). En cada uno de estos baños, se tratan durante un minuto a 49°C

5. dos tipos de alambre de acero dulce previamente limpiado. Los dos baños que contienen las aminas alifáticas según la invención dan sobre las dos calidades de alambre unos depósitos brillantes de color oro de excelente calidad. El baño para la gelatina no da un buen depósito mas que sobre uno de los tipos de alambre.
- 10.

EJEMPLO 2

- Se efectúa un ensayo con vistas a comparar los efectos de la N,N-dimetil miristil amina con la gelatina sobre la estabilidad del color del depósito cuando se hace variar la relación cobre-estaño. Se preparan dos baños de 4 litros que contienen 13 ml de H_2SO_4 y 15 g/l de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. En uno de los baños se añade 1 g/l de gelatina y en el segundo 2 g/l de N,N-dimetil miristil amina. Se añade a cada baño sulfato estannoso y se trata en cada uno de ellos alambre de acero previamente limpiado, con concentraciones de $SnSO_4$ iguales sucesivamente a 1, 3, 5, 7, 10 y 15 g/l. Se examinan los depósitos para comparar su coloración. Los depósitos obtenidos con el baño para la gelatina tienen una coloración cada vez mas clara hasta la concentración de $SnSO_4$ de 10 g/l, siendo a continuación el cambio insensible. Por el contrario, con el baño contenido de N,N-dimetil miristil amina la variación de la coloración del depósito es menos marcada, a partir de concentraciones en $SnSO_4$ comprendidas entre 5 y 10 g/l que con el baño para la gelatina; esto permite operar con concentraciones mas pequeñas y utilizar un baño mas económico.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



410651

EJEMPLO 3

- A medida de su utilización un baño tiende a enriquecerse de hierro en estado disuelto. Este hierro proviene de las piezas tratadas, durante la formación del depósito, y pasa en solución al estado de Fe^{++} . Con los baños usuales, los depósitos obtenidos tienden a amarillear cuando la proporción en hierro se eleva a 4,5% aproximadamente. En el presente ejemplo, se comparan baños de fuerte proporción en hierro que contienen respectivamente N,N-dimetil miristil amina y gelatina. Se prepara un baño de 4 litros que contiene 13 ml de H_2SO_4 , 15 g/l de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 10 g/l de $SnSO_4$ y 2 g/l de N,N-dimetil miristil amina. Se prepara un segundo baño de 4 litros que contiene las mismas proporciones de cobre, de estaño y de iones sulfato, y 2 g/l de gelatina. Estos dos baños son a continuación envejecidos artificialmente por adición de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y se trata alambre de acero en cada baño que contiene cantidades de Fe^{2+} , que varían por incrementos sucesivos de 1%. A partir de 4% de Fe^{2+} , el baño para la gelatina comienza a dar depósitos de una coloración mas amarilla, menos uniforme, mientras que no se otorga ninguna variación de coloración con el baño que contiene la N,N-dimetil miristil amina, incluso a la concentración de 6% de Fe^{2+} .

- Una composición particularmente ventajosa que puede servir para remontar en compuestos activos el baño según la indicación es la composición concentrada que contiene los ingredientes siguientes:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Concentración en peso</u>
	Iones cobre (calculados en $CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	40-90 %
30.	Iones estaño (calculados en $SnSO_4$)	5-30 %

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 invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº 218.485 de 17 de Enero de 1.972, 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 una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN DEPOSITO DE ALEACION COBRE-ESTAÑO SOBRE UNA SUPERFICIE DE METAL FERREA, caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1.- Procedimiento para formar un depósito de aleación cobre-estaño sobre una superficie de metal férrea, caracterizado porque se trata la superficie de metal férrea a recubrir del depósito con una composición acuosa ácida que contiene iones cobre a una concentración comprendida aproximadamente entre 0,01 y 30% en peso, calculada en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, iones estaño a una concentración comprendida aproximadamente entre 0,01 y 30% en peso, calculada en SnSO_4 , y una amina alifática de cadena larga, a una concentración comprendida aproximadamente entre 0,01 y 10% en peso manteniendo esta composición en contacto con la superficie durante una duración suficiente para asegurar la formación del depósito de aleación cobre-estaño.
- 20.
- 25.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la amina alifática de cadena larga posee la fórmula $\text{N}(\text{R})(\text{R}_1)(\text{R}_2)$ en la que R es independientemente ele-
- 30.

410651

- 12 -



16 ENE. 1973

gida entre hidrógeno y un radical alcohilo inferior, R_1 representa un radical alifático de cadena larga que contiene de 8 a 22 átomos de carbono y R_2 independientemente elegida entre los grupos simbolizados por R y R_1 .

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación en peso cobre/estaño está comprendida entre 0,60:1 y 1,5:1 aproximadamente.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el grupo R_1 contiene de 12 a 18 átomos de carbono.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los grupos R y R_2 son ambos radicales alcohilo inferiores.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los grupos R y R_2 son ambos átomos de hidrógeno.

7.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación cobre/ estaño es del orden de 1,1:1.

20. 8.- Procedimiento para formar un depósito de aleación cobre-estaño sobre una superficie de metal férrea, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid,

16 ENE. 1973

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET

En p. Firmado: L. Ceola Fernández