

433440

16 ENE. 1975

P.- 59.250

Case No.  
R 57185

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:	C25D 3/54
-----------	-----------

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de U.S. ENGINEERS AND CONSULTANTS, INC

entidad norteamericana

establecida en 600 Grant Street, Pittsburg, Pensilvania,  
Estados Unidos de América

por: "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL CHAPADO ELECTRO-  
LITICO DE SUBSTRATOS FERREOS"

(Clase Internacional C23b)

CONCEDIDA  
2 JUN. 1976

Esta invención se refiere a procedimientos para la deposición electrolítica de estaño sobre chapa y fleje de acero, y más particularmente se refiere a los procedimientos que utilizan agentes abrillantadores específicos en el baño de chapado.

5  
10  
15  
20  
25

La deposición electrolítica de estaño puede efectuarse en una variedad de electrolitos de chapado ácidos. No obstante, todos estos procedimientos de chapado en uso comercial requieren al menos tres componentes: (1) una fuente de ácido, (2) una sal soluble de estaño, y (3) uno o más agentes aditivos orgánicos para la producción de depósitos lisos, adherentes y brillantes de estaño. Con respecto a estos últimos, se sabe que son eficaces varios poli(óxidos de alcoholeno). En la patente de los EE.UU. nº 2.457.152 se muestran ejemplos de estos agentes abrillantadores. Son particularmente beneficiosos los agentes formados haciendo reaccionar 1 mol de naftol con desde aproximadamente 3 a 15 moles de óxido de etileno, es decir en los que  $n = 3$  a 15 en la fórmula  $C_{10}H_7O(C_2H_4O)_nH$ . Aunque representan un considerable progreso, estos últimos agentes adolecen de un cierto número de desventajas, especialmente cuando se emplean en instalaciones comerciales de chapado a alta velocidad. Las variedades de cadenas más cortas, es decir aquellas en que  $n$  varía de aproximadamente 3 a 9, son sólo limitadamente solubles en electrolitos ácidos convencio-

nales, tales como  $H_2SO_4$  o ácido fenolsulfónico (AFS). Como resultado de esta solubilidad limitada, se forman productos alquitranosos en el baño de chapado, que se depositan sobre los rodillos conductores, los depósitos de chapado y el recubrimiento depositado electrolíticamente. Por otro lado, los aductos de cadenas más largas son sustancialmente solubles por completo. Sin embargo, cuando se emplean en cantidades eficaces, estos aductos de cadenas más largas : (a) producen cantidades excesivas de espuma, que disminuye la conductividad del electrolito, es difícil de controlar, y por lo tanto requiere la adición de costosos agentes antiespumantes, y (b) manifiestan un intervalo de electrochapado más limitado, requiriendo, por lo tanto, el empleo de densidades de corriente más elevadas para lograr un depósito brillante, es decir que no tenga aspecto turbio.

Por lo tanto, un objeto principal de esta invención es proporcionar un agente abrillantador orgánico que no produzca una cantidad excesiva de espuma, que tenga un amplio intervalo de densidades de corriente de chapado, y que no obstante sea completamente soluble en el electrolito de chapado.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un método para la producción de tal agente abrillantador, que evite la producción de subproductos indeseables.

Otro objeto más de esta invención es proporcionar

un agente abrillantador completamente soluble con una duración en almacenamiento, deseablemente elevada, de tal modo que su elevada solubilidad sea mantenida tras largos períodos de almacenamiento.

5

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención se pondrán más de manifiesto al leer la siguiente descripción, considerada juntamente con las reivindicaciones anexas y el dibujo, en el que:

10

la figura es un gráfico que ilustra la superior duración en almacenamiento de los agentes abrillantadores de esta invención.

15

En dicha figura en el eje de ordenadas se representa el índice de residuo alquitranoso en miligramos. En el eje de abscisas se representa la duración de la muestra en semanas.

La línea trazada por los puntos □ se refiere a ANSE-5 en AFS.

La línea trazada por los puntos ○ se refiere a ANSE-5 en  $H_2SO_4$ .

20

La línea trazada por los puntos ■ se refiere a ANSE-6 en AFS.

La línea trazada por los puntos ● se refiere a ANSE-6 en  $H_2SO_4$ .

25

Los agentes de adición de naftol etoxilado (NE) de la patente de los EE.UU. nº 2.457.152 (ejemplos 22 y 23)

se estudiaron inicialmente para determinar su eficacia en instalaciones comerciales de estañado de alta velocidad. Puede verse en la Tabla I que se da más adelante que estos aductos pueden hacerse completamente solubles en baños ácidos de chapado aumentando la longitud de la cadena de óxido de etileno, es decir haciendo  $n$  mayor o igual que 10. Sin embargo, aunque la solubilidad se mejora al aumentar la longitud de cadena, surgen otras dificultades. Así, por ejemplo, se forman cantidades excesivas de espuma. Generalmente son deseables pequeñas cantidades de espuma para controlar la formación de nieblas asociada con un chapado con ácido. No obstante, mayores cantidades de espuma crearán lógicamente un problema de espacio para contenerlas. Además, como se ha indicado antes, la conductividad del electrolito disminuye a causa de dichas cantidades excesivas de espuma. Y, lo que es igualmente importante, a medida que se aumenta la longitud de cadena, se hace más estrecho el intervalo permisible de chapado. Es decir, aumenta la mínima densidad de corriente requerida para la producción de depósitos de estaño lisos y brillantes, de modo que se requieren por esta razón mayores densidades de corriente para la producción de un producto aceptable. Como resultado de ello, las mínimas densidades de corriente más elevadas, asociadas con los aductos de mayor longitud de cadena, necesitarían una extensa modificación de las instalaciones comerciales existentes

de chapado para adaptarse a tales corrientes más altas.

TABLA I

Identificación de la muestra	Ensayos de chapado		Características de espumación	Ensayo de solubilidad, $\beta$ disuelto.	
	Mínima densidad de corriente (amp./cm <sup>2</sup> ) a 54,4°C.			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AFS
	4 g/l.	6 g./l			
NE-5	0,053	0,053	despreciable	63	78
NE-6	0,081	0,081	ligera	81	87
NE-10	0,053	0,081	excesiva	100	100
NE-15	0,167	0,167	excesiva	100	100

15 Cuando los aductos NE se sulfonan para producir ácido naftolsulfónico etoxilado (ANSE),  $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$ .

20 Se solucionan varios de los problemas anteriores (véase Tabla II): (1) la solubilidad se acrecienta materialmente, de modo que se consigue una solubilidad sustancialmente completa con longitudes de cadena de óxido de etileno iguales o mayores que cinco, (2) se consiguen cantidades deseables de espuma empleando aductos ANSE con longitudes de cadena de desde 5 a 7, y (3) se consigue un intervalo más amplio de chapado para los aductos en que  $n = 6$  ó  $7$ .

25

TABLA II  
Ensayos de chapado

Identificación de la muestra	Mínima densidad de corriente (amp/cm <sup>2</sup> ) a 54,4°C.		Características de formación de espuma	Ensayo de solubilidad, % disuelto	
	4 g/l.	6 g/l.		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AFS
ANSE-3	0,054	0,107	despreciable	83	87
ANSE-5	0,081	0,081	ligera	100	96
ANSE-6	0,054	0,054	moderada a 6 g/l.	100	99
ANSE-7	0,054	0,054	excesiva a más de 4 g/l.	99	99
ANSE-10	0,081	*	excesiva incluso a 2 g/l	99	99
ANSE-15	*	*	excesiva incluso a 2 g/l.	100	100

\* se forman depósitos pesados y pulverulentos

20 Sin embargo, aunque los agentes ANSE (especialmente los de longitudes de cadenas superiores a 5 a 7) eran decididamente superiores a los agentes NE, aparecieron problemas adicionales. Se encontró que la solubilidad del producto ANSE-5 en ácido fenolsulfónico (AFS) era muy sensible a la pureza del AFS. Y, lo que es más importante, independientemente de la pureza del ácido, se encontró que la solubilidad se deterioraba con el tiempo, planteando así un problema de duración en almacenamiento. La Figura muestra las cantidades de residuo alquitranoso encontradas, tanto en baños

25

de ácido fenolsulfónico como de ácido sulfúrico, con agentes  
abrillantadores ANSE-5 y ANSE-6. Puede verse que, al  
usar el producto ANSE-5, la cantidad de producto alquitra-  
noso encontrado aumenta marcadamente al cabo de un período  
5 de almacenamiento de aproximadamente 20 semanas, mientras  
que no se observa tal aumento con el producto ANSE-6 al ca-  
bo de un período de más de un año de duración.

Finalmente, incluso con los productos ANSE-6 y  
ANSE-7, se observó que si la sulfonación no se efectuase  
10 dentro de un intervalo limitado de temperatura y concentra-  
ción de  $H_2SO_4$ , se formarían subproductos indeseables, que  
(a) tendrían un efecto perjudicial sobre el aspecto del es-  
tañado, y (b) conducirían a aumentos en la cantidad de resi-  
duos alquitranosos encontrados. Por lo tanto, es necesario  
15 que los productos ANSE-6 y ANSE-7 de esta invención se pre-  
paren de la manera siguiente. El naftol tiene que ser etoxi-  
lado inicialmente con óxido de etileno en la proporción mo-  
lar de 1 a 6, ó de 1 a 7. Con respecto a su efecto como agen-  
tes abrillantadores, pueden emplearse de modo intercambia-  
20 ble las variedades  $\alpha$  y  $\beta$ . Sin embargo, en general se em-  
pleará  $\alpha$ -naftol, ya que es sabido que la variedad  $\beta$  es tóxi-  
ca. El aducto resultante (es decir NE-6 ó NE-7) es sulfonado  
después a una temperatura de 50-90°C, preferiblemente a apro-  
ximadamente 80-85°C, con ácido sulfúrico que tiene una con-  
25 centración de al menos aproximadamente 90%, preferiblemente

de 92-98%. Dentro del intervalo prescrito, la temperatura empleada ha de ser aproximadamente inversa a la concentración del  $H_2SO_4$ . Es decir, la temperatura ha de mantenerse en el extremo superior de su intervalo cuando la concentración del ácido se aproxima a alrededor de 90%. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración del ácido empleado, la temperatura habrá de mantenerse en valores correspondientemente inferiores, de modo que la temperatura habrá de ser de aproximadamente 50°C cuando se emplea una concentración de ácido de aproximadamente 25% de oleum.

Los agentes abrillantadores ANSE-6 y ANSE-7 de esta invención pueden emplearse en una variedad de baños de chapado ácidos conocidos, tales como los que tienen electrolitos de los ácidos sulfúrico, fenolsulfónico, cresolsulfónico, sulfámico y fluobórico. El método de estañado de esta invención se efectúa preferiblemente del modo siguiente. El substrato ferroso (por ej. chape o fleje de acero) se hace pasar a través de un baño de chapado electrolítico que contiene (1) aproximadamente 14 a 45 g/l, preferiblemente 28 a 34 g/l, de iones estannosos, (2) aproximadamente 1 a 12 g/l, preferiblemente 3 a 5 g/l, de ANSE-6 ó ANSE-7, preparado de la manera descrita anteriormente, y (3) aproximadamente 6 a 30 g/l, de ácido libre (calculado como  $H_2SO_4$ ). El ácido puede añadirse, bien como  $H_2SO_4$  o como ácido fenolsulfónico. La temperatura del baño puede variar entre apro-

ximadamente 28 y 63°C, y preferiblemente aproximadamente 38 a 49°C. Se hace pasar por el sustrato, como cátodo, una corriente de electrolisis de al menos aproximadamente 0,054 amp/cm<sup>2</sup>, en etapas suficientes para formar un recubrimiento de estaño depositado electrolíticamente con el espesor deseado.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 25 de Marzo de 1974, bajo el número 454057, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

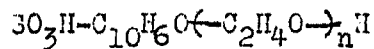
#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

13.- Perfeccionamientos introducidos en el chapado electrolítico de sustratos férricos con un recubrimiento de estaño, en que el sustrato, sumergido en un baño de chapado electrolítico es hecho cátodo por aplicación al mismo de una corriente de electrolisis, estando compuesto dicho baño de chapado por un electrolito ácido, una sal de estaño y al menos un agente abrillantador orgánico disuelto en el

mismo, que comprenden emplear de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 gramos por litro de solución de un agente que consta esencialmente de

5



donde n es igual a 6 ó 7, habiéndose preparado dicho agente por etoxilación de  $\alpha$  ó  $\beta$  naftol con dichos n moles de óxido de etileno, y posterior sulfonación, a una temperatura comprendida en el intervalo de 50°C a 90°C, del producto resultante con ácido sulfúrico, cuya concentración es al menos de aproximadamente 90 por ciento.

10

2<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1<sup>a</sup>, en los que se etoxila  $\alpha$ -naftol con 6 moles de óxido de etileno.

15

3<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en los que dicha concentración de ácido sulfúrico es de aproximadamente 92 a 98% y dicha temperatura es de aproximadamente 80-85°C.

20

4<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2<sup>a</sup>, en los que se emplean aproximadamente 3 a 5 gramos por litro de dicho agente en dicho baño de chapado.

5<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos introducidos en el chapado electrolítico de substratos férreos.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

cede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

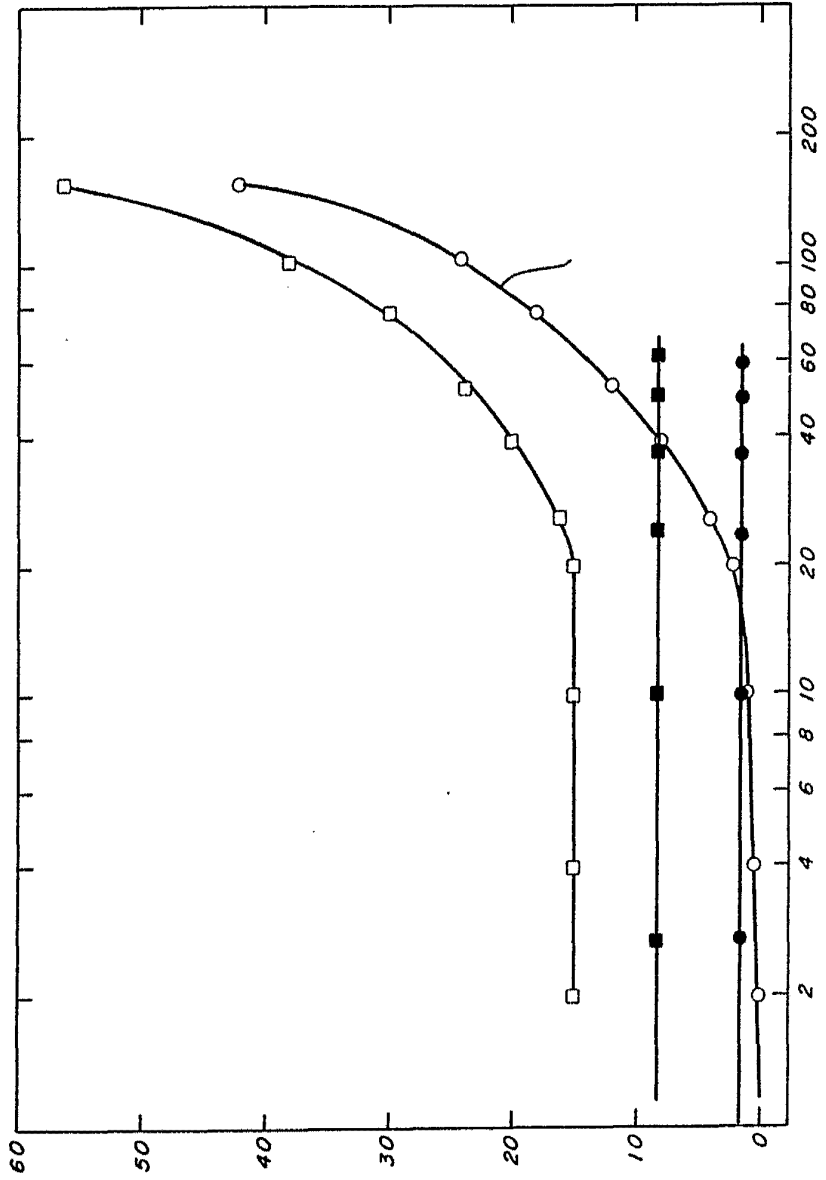
5

Madrid,

**16 ENE. 1975**

P.A.

Alberto de Elzoburu  
Por Poder.



Alberto de Elizaburu  
Por Poder