

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
 Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	10 AI
21	474.826	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	6-11-1978	

5 FEB. 1979 474,826

PATENTE DE INVENCION

A1 474 826 790316 C25D 5/44

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
849.633	8-11-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA GALVANOPLASTIA DEL ALUMINIO"

71 SOLICITANTE (S)

M&T CHEMICALS INC. (M&T Case 1242)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22 Gate House Road, Stamford, Connecticut 06902, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)

Jan Cornelis Jongkind

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (70.188)

jga

POOR QUALITY

1 Esta invención comprende un método mejorado de galvanoplastia sobre aleaciones de aluminio por el cual -
la aleación de aluminio limpia se activa en una solución
5 que contiene al menos 40 g/l de estaño como estannato, -
ion hidroxilo en el intervalo de concentración de 1,2 a -
12 g/l, un compuesto seleccionado del grupo constituido -
por éteres de metilcelulosa, poli(alcohol vinílico), -
10 poli(óxido de etileno) o polietilenglicol en concentracio -
nes hasta el límite de su solubilidad, y a temperaturas -
de 15°C a 30°C, después de lo cual se transfiere dicho -
aluminio a un baño alcalino para promover la adherencia -
de aleación Sn-Cu y cianuro y se electrodeposita un depó -
sito de aleación Sn-Cu que puede utilizarse como base pa -
ra una galvanoplastia ulterior.

15 Se encontró especialmente difícil el tratamien -
to de las aleaciones de aluminio que contiene zinc utili -
zando tiempos de transferencia de más de 30 segundos. Es -
tos tiempos de transferencia más largos son necesarios -
cuando se realiza la galvanoplastia de piezas de aluminio
20 tales como parachoques de automóviles en máquinas de gal -
vanoplastia automáticas de grandes dimensiones.

Los tiempos de transferencia de 30 segundos y -
más largos pueden dar como resultado una pequeña región -
de ampollas en los bordes agudos de la pieza. Un tal pro -
ducto es inaceptable. Las piezas idénticas tratadas una -
25 tras otra en una línea manual, en la que puede lograrse -
una transferencia rápida (menor de 20 segundos) no muestran
estas áreas de ampollas y pueden tratarse satisfactoria -
mente con posterioridad por galvanoplastia Cu-Ni-Cr.

30 Las máquinas automáticas no pueden transferir -

1 las rejillas que contienen los parachoques en menos de 20
segundos porque estas rejillas pueden llevar hasta 12 para-
choques al mismo tiempo. El peso combinado de la rejilla
5 y los parachoques es tal que se hace excesivamente difícil
una transferencia suave de un depósito a otro sin oscila-
ciones y salpicaduras, en menos de 20 segundos. Por esta
razón, si pudiera modificarse un procedimiento de tal ma-
nera que el tiempo de transferencia de 30 segundos o más
pudiese tolerarse, el procedimiento se podría utilizar en
10 líneas comerciales.

El problema de los tiempos de transferencia cor-
tos necesarios es especialmente engorroso cuando se uti-
lizan piezas hechas de aleaciones que contienen zinc, ta-
les como parachoques hechos de aleaciones 7016, X7146, -
15 X7046 ó X7029. Algunas aleaciones de la serie 6000 pueden
ser también engorrosas a este respecto. Las aleaciones de
la serie 7000 son aleaciones preferidas para la fabrica-
ción de parachoques debido a que sus propiedades físicas
son superiores para esta aplicación, pero parecen ser aún
20 menos tolerantes a los tiempos de transferencia largos -
que otras aleaciones.

La composición de esta invención y el control -
cuidadoso de variables tales como la temperatura y el con-
tenido de hidróxido libre, da como resultado tiempos de -
25 transferencia de al menos 45 segundos.

Es un objeto de esta invención proporcionar un
procedimiento para la galvanoplastia de aluminio y sus -
aleaciones. Un objeto particular de la invención es propor-
cionar artículos revestidos por galvanoplastia que son -
30 especialmente resistentes a la corrosión lateral y a la -

**POOR
QUALITY**

1 consiguiente formación de ampollas en el depósito electro-
lítico. Otros objetos serán evidentes para los expertos -
en la técnica a partir de la inspección de la descripción
siguiente.

5 De acuerdo con algunos de sus aspectos, el pro-
cedimiento de esta invención para galvanoplastia compren-
de poner en contacto dicho aluminio con un baño de activa-
ción acuoso sustancialmente exento de iones cobre activos
que contiene una sal de estannato seleccionada del grupo
10 constituido por estannato de sodio y estannato de potasio
en una concentración de aproximadamente 40 gramos por li-
tro de estaño como estannato; al menos un miembro del gru-
po constituido por los hidróxidos de sodio y de potasio -
en una concentración comprendida entre 1,2 gramos por li-
15 tro y 12 gramos por litro; y 0,01 gramo por litro a 25 -
gramos por litro de al menos un miembro del grupo consti-
tuido por éteres de metilcelulosa, poli(alcoholes viníli-
cos), poli(óxido de etileno), y polietilenglicoles; mante-
ner dicho aluminio y dicho baño acuoso en contacto con lo
20 que se activa la superficie de dicho aluminio, retirar de
dicho baño acuoso dicho aluminio que lleva una película -
de dicho baño acuoso, sumergir dicho aluminio que lleva -
dicha película como cátodo en un baño alcalino de bronce
para favorecer la adherencia que contiene un ánodo para -
25 depositar de este modo una placa de adherencia de bronce
sobre dicho aluminio, y establecer un potencial negativo
sobre dicho aluminio que lleva dicha película con respec-
to a dicho ánodo antes del momento en que dicho aluminio
se sumerge en dicho baño alcalino de bronce para favore-
30 cer la adherencia.

1 El metal aluminio que puede tratarse en la prác
 tica de esta invención puede incluir aluminio metálico pu
 ro y sus aleaciones. Típicas entre tales aleaciones de -
 aluminio pueden ser aquellas que contienen diversas pro-
 5 porciones de otros metales que incluyen cobre, cromo, -
 zinc, níquel, magnesio, silicio, y manganeso. Una alea-
 ción típica de aluminio puede ser la identificada comer-
 cialmente como aleación de aluminio N° 1100, que puede -
 contener 99% o más de aluminio.

10 Una segunda aleación típica del aluminio puede
 ser la identificada comercialmente como aleación de alumi
 nio n° 5052 que tiene la composición siguiente:

<u>No. 5052</u>	<u>%</u>
aluminio	96,1-96,9
15 silicio y hierro	0,45
cobre	0,10
manganeso	0,10
magnesio	2,2-2,8
cromo	0,15-0,35
20 zinc	0,10

Otras composiciones típicas de aleaciones de -
 aluminio pueden ser las siguientes:

<u>No. 356</u>	<u>%</u>
aluminio	91,4-92,84
25 silicio	6,5-7,5
hierro	0,13-0,30
cobre	0,10
manganeso	0,05
magnesio	0,3
30 zinc	0,05

**POOR
QUALITY**

1	<u>No. 356 (cont.)</u>	<u>%</u>
	titanio	0,08-0,20
	<u>No. 2024</u>	<u>%</u>
5	aluminio	92,05
	magnesio	1,5
	cromo	0,1
	cobre	4,5
	hierro	0,5
10	silicio	0,5
	manganeso	0,6
	zinc	0,25

15 En la práctica del procedimiento de esta invención, el aluminio a tratar puede haberse limpiado preferiblemente. Típicamente, la limpieza puede haber incluido someter el aluminio metálico a una operación de desengrasado con vapores, utilizando típicamente tricloroetileno. El metal puede preferiblemente limpiarse adicionalmente en un dispositivo de limpieza alcalino, típicamente por inmersión en una solución acuosa al 1% - 5%, por ejemplo 20 al 3%, de hidróxido de sodio, ortofosfato de sodio, carbonato de sodio, etc. o mezclas de los mismos.

25 El metal puede limpiarse ulteriormente por tratamiento con ácido. Típicamente, esto puede efectuarse por inmersión en una solución que contenga una mezcla ácida con propiedades oxidantes tal como ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. El metal puede mantenerse en el ácido durante 10-120 segundos, por ejemplo 30 segundos.

30 Preferiblemente, después de la inmersión en ácido, el aluminio puede enjuagarse en agua para separar el

1 ácido que puede quedar sobre su superficie. Típicamente, el enjuagado puede efectuarse por inmersión en una masa de agua durante 20 segundos a 3 minutos, por ejemplo durante 1 minuto.

5 En la práctica de esta invención, el aluminio puede activarse por contacto con una solución de estannato de sodio o estannato de potasio. Preferiblemente, el contacto puede hacerse por inmersión del aluminio limpiado en una solución de estannato de potasio que tiene un contenido de estaño de 10 g/l - 70 g/l, por ejemplo 40 g/l. La inmersión puede efectuarse durante 5 - 120 segundos. Preferiblemente, la solución puede mantenerse a 15°C - 30°C, por ejemplo a 21°C durante el contacto con el aluminio.

15 Los baños activadores de estannato de esta invención contienen hidróxido libre, típicamente hidróxido de potasio, en una cantidad de 1,2 a 12 gramos por litro cuando se expresa en hidróxido de potasio equivalente.

20 Preferiblemente, la solución activadora de estannato puede contener 0,01-25 g/l de agente de adición seleccionado del grupo constituido por éteres de metilcelulosa, poli(alcoholes vinílicos), poli(óxido de etileno) y polietilenglicoles.

25 Preferiblemente, el baño de estannato puede no estar en agitación durante la deposición de esta película delgada.

30 Después de la inmersión de 5 a 120 segundos, el aluminio que lleva la película delgada puede hacerse pasar a un baño alcalino de bronce para promover la adherencia. Un baño alcalino de bronce para promover la adherencia típico puede contener estaño, cianuro de cobre CuCN,

1 cianuro de potasio KCN, hidróxido de potasio KOH, y prefe-
 riblemente aditivos que incluyen p.ej. sales de Rochelle,
 gluconatos, versenatos, etc.

5 Se prefiere describir estos baños de bronce en
 términos de su contenido de (a) cuprocianuro de potasio -
 2KCN.CuCN, (b) cianuro de potasio libre KCN, y (c) hidróxi-
 do de potasio KOH. Un baño alcalino de cobre típico puede
 contener lo siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>Cantidad, g/l</u>	<u>Idem preferida, g/l</u>
10	2KCN.CuCN	25 - 100	56
	estaño	10 - 85	30
	KCN libre	10 - 30	20
	KOH	0 - 5	5
	Aditivo: Sal		
15	de Rochelle	15 - 25	20

Un estannato alcalino en solución proporciona -
 el estaño contenido en la aleación cobre-estaño.

20 En la práctica del procedimiento de esta inven-
 ción, el aluminio que puede haberse sumergido en la solu-
 ción activadora de estannato puede retirarse de la solu-
 ción de estannato y transferirse inmediatamente al baño -
 alcalino de bronce para promover la adherencia.

25 Es una característica del procedimiento de esta
 invención que el aluminio que lleva la película activado-
 ra sobre sí se mantiene en estado de reposo, esto es, en
 contacto con una capa de solución de estannato. El alumi-
 nio llevará una película de líquido procedente del baño -
 acuoso. Si se desea, la película puede producirse pulveri-
 zando suavemente la solución sobre la pieza de aluminio -
 30 después de limpiar ésta. Preferiblemente, sin embargo, la

1 pieza de aluminio se mantendrá en reposo en la solución -
durante los citados 5 - 120 segundos y luego se pasará sin
demora al baño alcalino para promover la adherencia.

5 En la realización preferida, el baño alcalino -
para promover la adherencia puede contener un ánodo que -
está conectado a una fuente de suministro de corriente -
eléctrica. Preferiblemente el aluminio, que lleva la capa
de solución de estannato, antes de sumergirse en la solu-
ción de adherencia alcalina se hará catódico con respecto
10 al ánodo conectando el aluminio al polo negativo de dicha
fuente de corriente. Así, cuando el aluminio se sumerge -
en la solución alcalina promotora de adherencia, será ca-
tódico con respecto al ánodo que se encuentra en ella. Es
te procedimiento de inmersión en una solución con contacto
15 eléctrico previo se conoce como un "contacto caliente". -
De este modo, durante el periodo de aproximadamente 60 se-
gundos desde el momento en que el aluminio se retira del
baño de estannato hasta el momento en que el aluminio se
sumerge en la solución alcalina promotora de la adherencia,
20 dicho aluminio se cargará continuamente con electrones y
por consiguiente será catódico con respecto al ánodo su-
mergido en el baño promotor de la adherencia. Normalmente,
el período de tiempo durante el cual el aluminio puede -
ser un "contacto caliente" puede ser muy corto, típicamen-
25 te de 2 a 20 segundos, por ejemplo 10 segundos.

30 El aluminio "caliente" o cargado catódicamente
que lleva la película de solución de estannato puede su-
mergirse en el baño alcalino de bronce promotor de la adhe-
rencia. Preferiblemente, aquél permanecerá en el baño du-
rante 45 - 300 segundos, típicamente 180 segundos a 20°C -

1 - 65°C, por ejemplo 30°C, dependiendo la temperatura del
baño alcalino promotor de la adherencia empleado en parti-
cular. La densidad de corriente puede caer dentro del in-
tervalo de 1 a 10 amperios/dm².

5 Durante este período, el cátodo adquiere un de-
pósito adherente de bronce. El bronce, tal como queda depo-
sitado, es satisfactorio para uso como placa o depósito -
final o puede utilizarse como base para una galvanoplastia
10 ulterior. La placa de bronce puede ser equivalente en to-
dos los aspectos a la placa depositada sobre otros meta-
les por procedimientos comerciales conocidos.

En la realización preferida de esta invención,
el aluminio que lleva la placa de bronce puede revestirse
electrolíticamente de modo adicional con una placa de -
15 cualquier otro metal con inclusión de cromo, níquel, esta-
ño, cobre, etc.

La práctica de esta invención puede observarse
por los ejemplos que siguen.

PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

20 Un panel de aluminio se pulimentó y se trató co-
mo sigue:

- 1) Se eliminó la grasa por frotamiento con un -
disolvente orgánico.
- 2) Se efectuó una limpieza alcalina en un dispo-
25 sitivo comercial de limpieza alcalina. Tempe-
ratura: 65,6°C Tiempo: 60 segundos
- 3) Se enjuagó en agua.
- 4) Se repitió el enjuagado en agua.
- 5) Se sumergió en ácido: ácido nítrico al 50% +
30 g de bifluoruro de amonio.

- 1 6) Se enjuagó en agua.
7) Se repitió el enjuagado en agua.
8) Se sumergió en solución activadora durante -
20 segundos.
- 5 9) Se transfirió a la etapa 10 (tiempo de trans-
ferencia 45 segundos).
10) Se llevó a cabo la galvanoplastia en solución
de bronce: 4 minutos, 3,23 amperios/dm², -
26,7°C, con introducción "en caliente".
- 10 11) Se enjuagó en agua.
12) Se sumergió en ácido (H₂SO₄ al 5%).
13) Se enjuagó en agua.
14) Se llevó a cabo una galvanoplastia convencio-
nal brillante con cobre al ácido, seguida -
15 por una galvanoplastia convencional brillan-
te con níquel, con un espesor combinado de -
25,4 micras.

Ensayo de los paneles: Los paneles se ensayaron por gol-
peado con martillo, esmerilado, flexión y aserrado. Si nin-
20 guna de estas operaciones acusó separación de la placa -
del aluminio, se consideró que la adhesión era satisfacto-
ria.

EJEMPLOS DE SOLUCIONES Y CONDICIONES DE ACTIVA- CION .

25 Tiempo de inmersión, 20 segundos - Tiempo -
de transferencia, 45 segundos

1	Estannato de KOH Temperatura			Resultado	
	potasio, g/l	g/l	°C	Aditivo	de adhesión
	167	4,25	21,1	Ninguno	Fallo
	167	4,25	21,1	Methocell, 0,75 g/l	Satisfactorio
5	100	4,65	25,6	Methocell, 0,75 g/l	Satisfactorio
	100	4,65	26,7	PVA, 0,5 g/l Poli(alcohol vinílico)	Satisfactorio
	100	4,65	23,9	Polialcohol, 0,5 g/l Poli(óxido de etileno)	Satisfactorio
10	100	4,65	23,9	PEG, 0,5 g/l Poli(etilenglicol)	Satisfactorio
	Aleaciones ensayadas: X7046, X7146 extruidas				
	X7146, X7046 en chapa				
	X7029 extruida				
15	X7029 en chapa				
	X7016 extruida				

Aunque esta invención se ha descrito con referencia a ejemplos específicos, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse diversas modificaciones en los mismos que caen dentro del alcance de esta invención.

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

15

20

25

30

1ª.- Un procedimiento para realizar la galvanoplastia del aluminio, que comprende poner en contacto dicho aluminio con un baño activador acuoso sustancialmente exento de iones cobre activos que contiene una sal de estannato seleccionada del grupo constituido por estannato de sodio y estannato de potasio en una concentración de 10 a 70 gramos por litro de estaño como estannato; al menos un miembro del grupo constituido por hidróxido de sodio y de potasio en una concentración comprendida entre 1,2 gramos por litro y 12,0 gramos por litro; y 0,01 gramo por litro a 25 gramos por litro de al menos un miembro del grupo constituido por éteres de metilcelulosa, poli(alcoholes vinílicos), poli(óxido de etileno), y polietilenglicoles; mantener dicho aluminio y dicho baño acuoso en contacto para activar así la superficie de dicho aluminio, retirar de dicho baño acuoso dicho aluminio que lleva una película de dicho baño acuoso, sumergir dicho aluminio - que lleva dicha película como cátodo en un baño alcalino de bronce que contiene un ánodo para depositar de este modo una placa de adherencia sobre dicho aluminio, y establecer un potencial negativo sobre dicho aluminio que lleve dicha película con respecto a dicho ánodo antes del -

1 momento en que dicho aluminio se sumerge en dicho baño al-
calino de bronce.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, en el que dicho baño acuoso de activación -
contiene 10 - 70 g/l de estaño como sal de estannato.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, en el que el aluminio se pone en contacto -
con dicho baño de estannato durante 5 - 120 segundos.

10 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, en el que el aluminio se pone en contacto -
con dicho baño de estannato a una temperatura de 15°C -
- 30°C.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, en el que dicho baño de estannato contiene -
hidróxido libre en una cantidad de 1,2 a 12,0 g/l.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-
dicación 1ª, en el que dicho baño de estannato contiene -
0,01 - 25 g/l de un agente de adición seleccionado del -
grupo constituido por éteres de metilcelulosa, poli(alco-
holes vinílicos), poli(óxido de etileno), polietilengli-
col en concentraciones hasta el límite de la solubilidad
de cada uno de ellos.

25 7ª.- Un procedimiento para realizar la galvano-
plastia del aluminio que comprende, sucesivamente, limpiar
dicho aluminio en al menos un limpiador alcalino, enjua-
gar dicho aluminio en agua, sumergir dicho aluminio en --
una solución ácida, enjuagar secuencialmente dicho alumi-
nio, poner en contacto dicho aluminio con un baño de acti-
vación acuoso que contiene 10 g/l - 70 g/l de estaño en -
30 la forma de una sal de estannato seleccionada del grupo -

1 constituido por estannato de sodio y estannato de potasio,
al menos un miembro del grupo constituido por hidróxido -
de sodio e hidróxido de potasio en una concentración com-
5 prendida entre 1,2 gramos por litro y 12,0 gramos por li-
tro; y 0,01 gramo por litro a 25 gramos por litro de al -
menos un miembro del grupo constituido por éteres de metil-
celulosa, poli(alcoholes vinílicos), poli(óxido de etile-
no) y polietilenglicoles, mantener dicho aluminio y dicho
10 baño acuoso en contacto durante 5 - 120 segundos a 15°C -
- 50°C para activar de este modo la superficie de dicho -
aluminio, retirar de dicho baño acuoso dicho aluminio que
lleva una película de dicho baño acuoso, sumergir dicho -
aluminio que lleva dicha película como cátodo en un baño
15 de bronce que contiene un ánodo para depositar así una -
placa de bronce sobre dicho aluminio, y establecer un po-
tencial negativo en dicho aluminio que lleva dicha pelícu-
la con respecto a dicho ánodo antes del momento en que di-
cho aluminio se sumerge en dicho baño de bronce, enjuagar
dicho aluminio revestido electrolíticamente de bronce, en
20 agua, y subsiguientemente revestir por galvanoplastia di-
cho depósito de bronce adherente con depósitos comercia-
les tales como cobre, estaño, níquel, etc.

8a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA GALVANO-
PLASTIA DEL ALUMINIO".

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 21-NOV-1978

P.A.

Fernando de Elzaburu
For P.A.

30

16118

MJA