

电镀锡板资料彙编

科学技术文献出版社

电镀锡板资料汇编

(限国内发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 7.5 印张 192 千字

统一书号: 15176 · 88 1976年4月出版

定价: 0.60元

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业，干农业，干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

TQ153
4

编辑说明

镀锡板是重要的轧钢产品之一，大量地用于制造食品罐头和各种轻便的包装容器等。目前全世界镀锡板的年产量在一千二百万吨以上，关于镀锡板的生产工艺也不断有新的改进和发展。

我国镀锡板工业蓬勃发展，对镀锡板工艺及技术问题都有进一步的研究，为了及时交流情报，“洋为中用”，中国科技情报所、冶金部钢铁研究院联合汇编了“电镀锡板资料汇编”。

本汇编主要取材于近十年来美国、日本、英国、荷兰、法国、西德和加拿大等有关专利。专利的工艺绝大部分都是酸性法，而且主要围绕食品制罐用薄钢板和电子元件的镀锡。全集分两大部份：前一部份内容是电镀锡板生产过程中的镀前处理，各种电镀液配方和电镀添加剂，锡层软熔处理，镀后处理等方面译文共29篇。后一部份是专利文摘51条。供有关方面的科研，生产和教学人员参考。

本汇编中所列专利，大部分中国科技情报所都有收藏，欢迎前往阅览及复制。

本汇编还得到了上海第十钢铁厂的协助，特此致谢。由于我们政治水平，业务水平有限，缺点错误一定不少，欢迎读者批评指正。

中国科技情报所
冶金部钢铁研究院
1975年8月

目 录

第一部分 译 文	(1)
1. 酚磺化方法.....	(1)
2. 电镀锡添加剂的改进.....	(5)
3. 水溶性良好的钢铁酸性电镀锡电解液添加剂的制法.....	(7)
4. 电镀锡添加剂和镀液.....	(11)
5. 电镀锡的方法.....	(13)
6. 氟硼酸型电镀锡溶液.....	(15)
7. 电镀锡板原板的表面处理.....	(23)
8. 镀锡板原板酸洗液.....	(25)
9. 高耐蚀性电镀锡板的制法.....	(27)
10. 镀锡板生产方法的改进.....	(31)
11. 薄钢板电镀锡方法.....	(34)
12. 电镀锡板的生产方法.....	(40)
13. 电镀锡板的制造方法.....	(41)
14. 电镀锡板的生产方法.....	(45)
15. 改进酸性电镀锡板质量的方法.....	(49)
16. 电镀锡板软熔装置.....	(57)
17. 电镀锡板的制法.....	(60)
18. 改善镀锡板耐蚀性的方法.....	(63)
19. 电镀锡板的制法.....	(64)
20. 电镀锡板软熔装置.....	(67)
21. 电镀锡板制法.....	(70)
22. 软熔工序中控制镀锡层合金量的方法.....	(72)
23. 具有差厚保护镀层的罐头用镀锡板.....	(76)
24. 镀锡钢板制造方法.....	(79)
25. 提高电镀锡板抗硫化性能的表面处理法.....	(82)
26. 镀锡板的表面处理法.....	(88)
27. 贮藏含有或会产生CO ₂ 的物质用的罐头用钢板.....	(90)
28. 适用于碳酸饮料和酸性介质的耐蚀性镀锡板原板.....	(93)
29. ENSA在美国钢铁公司电镀锡电解液中的应用.....	(95)
第二部分 专利文摘	(101)

第一部分 译文

酚磺化方法

本发明是关于酚磺化以制造混有二羟基二苯砜(DDS)的酚磺酸的方法。

酚磺酸(PSA)用作在钢铁上电镀锡的电镀液组份时,通常均含有少量的 DDS, DDS 的含量合适,它就能对电镀液的性能起良好的作用,在电流密度变化时仍使镀层质量良好,并能使允许的电流密度比没有 DDS 时更低些。

用一般的磺化方法制造的酚磺酸通常含 DDS 都少于 1%,不适用于直接配制电镀液。

本发明的磺化方法制造的酚磺酸含 DDS 为 5%(重量)以上,可直接用来配制性能优良的电镀液。

本方法的第一步是使酚和磺化剂相混合而起反应,如果在第一步的末尾产品中的 DDS 含量少于 PSA 的 5%(重量),就再在第二步中将初始产品在较高的温度下保持一定的时间,直至产品中的 DDS 含量增加至大于所需的最低含量。

本发明包括可生产含 PSA 和 DDS 的混合物不少于 50%(重量)的浓水溶液的方法。

本发明还包括用本方法生产的 PSA 和 DDS 混合物和锡盐配制的适用于在钢铁上电镀锡的电镀液组成。

本方法采用的操作条件应能使产品含有 5%(重量)以上 DDS,例如从 7%至 30%或更多些。当磺化产品含 DDS 为 10 或 15%至 20 或 25%时,得到的结果最好。

本发明的方法中所用的磺化剂有浓硫酸,发烟硫酸和三氧化硫,本方法中的主要变数为:

①磺化剂的性质,②第一步中进行反应的混合物温度,③第二步中将初始产品进行加热处理的温度。

实际应用时一般最好用发烟硫酸作为磺化剂,特别是含游离 SO_3 至少为 25%(重量)的发烟硫酸。在某些情况下,含游离 SO_3 比上述推荐的最低含量 25% 大得多的发烟硫酸也能使用。这样的发烟硫酸在实用上一般是一种含游离 SO_3 约为 65% 的发烟硫酸(一般称为 65% 发烟硫酸)。含游离 SO_3 大于 25% 和少于 65% 的发烟硫酸也可以用,但这样的混合物在常温下为固体,操作不方便,而含游离 SO_3 65% 以上的则为液体混合物。

磺化剂的用量约为从酚制造 PSA 所需的化学计算量,例如过量 5~15%,可得到良好的结果。如果需要,也可以用比这更多的过量磺化剂,或不足量的磺化剂。

为了生产指定比例的 DDS,一般说,磺化剂中游离 SO_3 含量愈低,反应过程中的热条件就愈严酷。所谓较严酷的热条件,例如,是在用浓硫酸而不是发烟硫酸作为磺化剂时所需要的条件,是在制造过程的第一步中用较高的反应温度,或在第二步加热处理时用较高的温度或较长的时间。

制造过程的第一步进行反应的混合物的最低温度极限为 70°C ,而最高极限则为混合物的沸腾温度。通常最好控制温度低于 120°C ,例如在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 的范围内。反应是放热的,所以操作的方法最好是将酚装在能进行冷却的反应容器内,而将发烟硫酸缓慢地加入到酚中去。

发烟硫酸的加入速度和冷却速度应控制在使温度不超过所规定的最高值。

如果制造过程的第一步是在较高的温度，例如在150℃以上的温度下进行的，在初始产品中就能含有所需的最低比例的 DDS，而如果要产品含较高比例的 DDS，就需要进行第二步加热处理。如果第一步是在低于约120℃的温度下进行的，则初始产品中的 DDS 含量一般总是低于所需的最低量的，因此必须进行第二步加热处理。

在需要进行加热处理时，其温度一般为在80~200℃的范围内。温度选定后，就决定了为使 DDS 含量增加到所需数量而需要的加热时间。在温度处于低限时，DDS 含量的增加速度很慢，因此实用上最好是在较高的温度，例如在120°至150°或170℃下进行处理。

在加热处理（例如在120℃至170℃温度范围内的处理）之前或之后，还可以在一个较低的温度下处理一段时间，举例说，在120~140℃加热1小时之后，可以再在90°~100℃加热处理2~3小时。由于反应混合物的处理温度高于制备过程第一步中所保持的温度，当然还将有一个升温的温度区间才能达到最终的选定温度。

上面已经指出过，本发明包括了生产含 PSA 和 DDS 不少于50%的浓水溶液的方法。浓水溶液可含混合物例如为60~65%。商业上常规的 PSA 通常也是以类似的形式（特别是含水量多半为35~40%即含 PSA 约60~65%的浓水溶液）出售的。这是因为 PSA 本身是一种吸湿性的固体，这样的物质是很难处理的。

本发明的电镀液组成中，锡盐和 PSA 的数量，与一般所用的电镀锡溶液相同，例如 SnSO_4 40~50克/升，PSA 40~50克/升。

这种组成的电镀液中，DDS 的一部分常常呈固体质点悬浮于溶液中，如果需要，可在使用前将溶液过滤而除去之。

按本发明制得的产品中 H_2SO_4 ，PSA 和 DDS 的含量可用下述方法进行测定。分析最好是用含 PSA 和 DDS 混合物60~65%的浓水溶液进行，而不是用混合物本身。

1. H_2SO_4 和 PSA

将浓水溶液样品充分混匀，准确称取约5克样品于150毫升锥形烧瓶中，用40毫升水稀释之，加入4~5滴溴酚蓝指示剂，用1N. NaOH 滴定之。

然后，将烧瓶中的溶液定量地移入一100毫升容量瓶中，用蒸馏水稀释至标记。用移液管将25毫升稀释后的溶液移入一4"（100毫米）瓷皿中，加入1毫升20%醋酸（用移液管），50毫升丙酮和1毫升双硫脲（dithizone）指示剂溶液（用移液管）。然后将此溶液（通常在电磁搅拌下）用0.05N 硝酸铅溶液滴定，当颜色由绿色变成永久之紫色时表明已达到终点。

样品中 H_2SO_4 的重量百分比可以从下式算出：

$$\frac{yf_2 \times 0.981}{w}$$

PSA 的重量百分比从下式算出：

$$\left(xf_1 - \frac{yf_2}{5}\right) \frac{17.42}{w}$$

其中 y——第二次滴定中所用的0.05N 硝酸铅溶液毫升数，

f_2 ——0.05N 硝酸铅溶液的当量数的校正因数，

x——第一次滴定中所用的1N. NaOH 溶液毫升数，

f_1 ——NaOH 溶液的当量数的校正因数，

w——所称试样的克数。

2. DDS

准确称取50克浓水溶液样品于一烧杯中,用蒸馏水稀释至体积为200毫升,将此溶液移入一分液漏斗中,用100毫升乙醚进行萃取,(应避免用可溶于醚之油脂润滑分液漏斗的旋塞)。

将水层和乙醚层分离,水层返回分液漏斗中再用50毫升乙醚萃取。再将水层和乙醚层分离,水层再接连用4份50毫升的乙醚萃取4次。

所有的乙醚萃取液合起来,用2份25毫升蒸馏水接连洗涤2次,分出洗涤水后,乙醚溶液通过一个过滤器定量地移入一个恒重过的结晶皿。将结晶皿置于蒸汽浴上加热使乙醚蒸发,慎勿使皿内物质从皿边渗出。

乙醚蒸发完以后,往残留物中加入10毫升水,再将皿内物质蒸发干燥,以用水蒸汽蒸馏的方法除去其中的酚。

将结晶皿放在干燥器内冷却之,然后称重。产品中可被乙醚萃取的物质(包括酚)的百分含量为:

$$\frac{\text{残留物重量}}{\text{样品重量}} \times 100,$$

用红外线分光度计对这种醚萃取物进行的检验结果表明,它都含有96%(重量)以上DDS,而且其中的主要一种是P,P'-异构体(即4,4'-DDS)。

本发明用下述实例说明之。

例 1

本例说明的是,用酚和发烟硫酸进行反应以得到含PSA和17%DDS(重量,对PSA)的混合物。

将1194克含65%游离SO₃的发烟硫酸在良好的搅拌下缓慢地加入至1257克、初始温度约为50℃的熔融酚中。在加发烟硫酸的过程中,反应容器进行冷却以保持温度在85~90℃范围内。

加酸完毕后,反应器加热至100℃并保温3小时,然后再在130℃保温1小时,反应期间应一直进行搅拌。

冷却至80℃后,将反应产物在搅拌下缓慢地加至947克蒸馏水中,以得到含PSA约60%的水溶液。一般在商业上PSA就是以这种浓度出售的。此溶液的分析结果如下:

PSA	61.6%
游离酚	1.7%
游离H ₂ SO ₄	1.6%
DDS	10.5%(相当于PSA重量的17%)

用上述溶液配成含PSA60克/升和含有一般加入量的锡盐的电镀液,用它在钢板上进行电镀锡,在很宽的电流范围内都获得了非常良好的结果。

例 2

本例说明的是,用含25%游离SO₃的发烟硫酸作为磺化剂,并且制备过程的第一步是在不超过100℃的温度下进行的方法。

将2165磅含约25%游离SO₃的发烟硫酸缓慢地加入至良好地搅拌着的2100磅熔融酚中。装酚的反应容器有冷却和加热设备。酚的初始温度约为50℃,在最早的一部分发烟硫酸加入时,使温度升至约90℃,此后则控制于85~90℃直到大部分发烟硫酸加入时止。在加发烟硫酸的最后阶段,使温度升至100℃,然后使反应混合物在此温度下保温3小时。随后,在1.5小时内逐渐地升温至155℃,再在此温度保持2小时。

反应产物冷却至80℃后,加入735磅水,以得到含PSA61.0%和DDS12.8%(相当于PSA重量的21%)的产品。

例 3

本例说明的是, 用含25%游离 SO_3 的发烟硫酸作为磺化剂的方法, 但过程中的热条件要比例1的方法柔和一些。

将216克含25%游离 SO_3 的发烟硫酸在良好的搅拌下缓慢地加入至209.5克初始温度为约50℃的熔融酚中。加酸的过程中反应器进行冷却使其温度不超过80℃。

加酸完毕后, 使反应物的温度在45分钟期间升至140℃, 然后再在140℃保温1小时。

冷却至80℃后, 将158克水加至反应产物中, 以得到含PSA59.0%和DDS6.9% (相当于PSA重量的11.7%) 的产品。

例 4

本例说明的是用浓硫酸作为磺化剂的方法, 其他条件均与例1中的相同, 但比例中所得产品含DDS的百分率较低。

将233克98%硫酸在良好的搅拌下缓慢地加入至209.5克初始温度为约50℃的熔融酚中, 加酸过程中反应器进行冷却以控制温度于75—80℃范围内。加酸完毕后, 反应物升温至100℃, 在此温度保持2小时。

反应物冷却至80℃后, 加入73克水稀释之, 最终产品含PSA65.2%, DDS7.9% (相当于PSA重量的12.1%)。

例 5

本例说明的是用含25%游离 SO_3 的发烟硫酸作为磺化剂, 并且过程的第一步大部分是在150—170℃温度范围内进行的方法。

将216克含25%游离 SO_3 的发烟硫酸在良好的搅拌下缓慢地加入至209.5克熔融酚中, 酚的初始温度为约50℃, 5分钟后, 反应物温度升至150℃, 在随后的发烟硫酸加入过程中, 温度保持于150—170℃范围内。从开始时起15分钟, 发烟硫酸加完, 其后的1小时中, 反应物温度保持于155℃, 然后冷却至80℃, 加入73克水, 得到的产品含PSA64.3%, 含DDS10.45% (相当于PSA重量的16.3%)。

例 6

本例说明的是用 SO_3 作为磺化剂的方法。

将187.5克稳定化的 SO_3 在良好的搅拌下缓慢地加入至209.5克初始温度为约50℃的熔融酚中, SO_3 加入过程中, 反应容器进行冷却, 其温度不超过80℃。

加料完毕后, 反应物温度升至100℃, 并在此温度 ($\pm 1^\circ\text{C}$) 保持3小时。

冷却至约60℃后, 用150克蒸馏水稀释反应产物, 得到的产品含PSA60.1%, DDS11.8% (相当于PSA重量的19.6%)。

例 7

本例说明的是用含有由例1, 2, 6得到的PSA和DDS混合物的电镀液在钢板上电镀锡。

将11克 SnSO_4 溶于约100cc蒸馏水中, 往此溶液中加入含有11克PSA的数量的PSA浓水溶液。所得混合物用蒸馏水稀释至体积为250cc配成在赫尔镀槽 (Hull cell) 试验中所用的电镀液 (主要是 SnSO_4 和PSA的水溶液及有一定数量呈悬浮状态的DDS)。

PSA 样 品 种 类	得 到 优 质 镀 层 的 电 流 密 度 范 围	
	安/呎 ²	安/分米 ²
例 1 的 产 品	125~196	13.5~21.1
例 2 的 产 品	110~154	11.8~16.6
例 6 的 产 品	105~189	11.3~20.3
普 通 的 PSA	168~210	18.1~22.6

赫尔镀槽试验中的锡阳极和钢板阴极间所用的电压为6伏，电镀进行1分钟，取出阴极，洗涤，干燥之，相当于一定电流密度范围的镀层质量良好区域，用肉眼观察测定之。

所得结果示于上列表中，为进行比较，还包括了用普通的PSA（含DDS少于1%）配制的电镀液的试验结果。

此结果表明，与普通的PSA相比，用本发明的PSA/DDS混合物配制电镀液，在较宽的电流密度范围内和较低的电流密度下可得到质量良好的镀锡层。

〔本发明还得到法国专利Fr. 1,372,976（1964年）〕

译自：英国专利 987, 777（1965）（Monsanto Chemicals Limited）

电镀锡添加剂的改进

酸性镀锡溶液都要加入少量有机添加剂以扩大能得到良好镀层的阴极电流密度范围，代表性的添加剂有胶、甲酚、煤焦油油份、胺类同醛类的缩合产物。在英国专利659976中提出的添加剂为二羟基二苯砜DDS（含60—85%4,4'-DDS，其余为2,4'-DDS），最佳的允许电流密度范围取决于这二种异构体之间的协合作用（Synergistic action），英国专利828,615指出，这种添加剂的有益作用并不是来自于DDS本身，因为纯的DDS（其异构体组成并未说明）是无效的。因此该专利提出了一种改进的添加剂，这是一种改进的酚磺酸，是在有少量酚和硫酸存在的情况下把酚磺酸在约120℃下加热约2小时制得的。

本发明提供了一种添加剂，其制法是：将酚和/或甲酚用含60—66%SO₃的发烟硫酸进行磺化，然后将磺化产物在120—190℃的温度范围内加热至少一小时（加热时不再继续加酚）。加热可在负压（25毫米汞柱以下）下进行，磺化剂的加入量可以是相当于生成相应的磺酸所必需的量，也可以酚和/或甲酚的量稍过量些，所用的酚类最好是工业纯等级的。推荐将所用的酚部分地或全部地代之以邻-甲酚。初始反应产物最好在较高的真空（即5—25毫米汞柱）下在120—160℃下进行缩合，因为这样有利于除掉水。

粗的反应产物在2小时以上的加热过程中所发生的缩合反应的精确反应过程并不清楚。缩合反应完成后，下一步处理在本发明中称为提取（Working up），包括（a）冷却，并将固体物质磨细，或（b）将热的反应产物倾入大量冷水中，用过滤之类的方法分离固体物质，或（c）溶于碱金属的氢氧化物水溶液中，然后或蒸发至干，或加矿物酸使之完全沉淀随后过滤之。

反应产物的最终处理是使有效成分浓缩以得到性能良好的添加剂，其方法为用酸类水溶液使反应产物中的有效成分分离而沉淀出来，最适用的是盐酸水溶液。有效成分也可以从丙酮、乙醇-水混合物或苯等溶剂中分离而沉淀出来。或者，已溶于水中的反应产物可以用一种吸收剂进行处理，然后把吸收剂分离出来，用溶剂对吸收剂进行萃取或洗提（elution），最后将有效成分从溶剂中分离出来，适合此种用途的吸收剂有活性炭，木炭，高岭土，硅藻土和离子交换树脂。吸收剂可在室温下或高温下搅拌混入被处理的溶液中，或使被处理溶液通过装有吸收剂的圆形吸收柱。为从吸收剂中洗提或萃取出有效物质，可用单种或混合的有机溶剂，最适用的溶剂有丙酮，或丙酮同盐酸或硝酸水溶液的冷混合物，将萃取液蒸发除去全部或部分溶剂后，得到的有效物质是树脂状的或深棕色焦油状物质。

下面以实例说明本发明

例1：(A) 将150克酚加热熔融，在70℃逐渐地同132克发烟硫酸（60%）反应，然后在100℃继续在搅拌下磺化一小时，所得的酚磺酸在11毫米汞柱负压下慢慢地加热至155—160℃（加热速度应使酚的馏出量为极少），进行缩合反应，此反应在负压下持续进行5小时，反应物的产率为237克。(B) 172.3克邻甲酚同132克发烟硫酸（60%）在(A)的条件下进行反应，负压下的缩合反应持续4小时，产品产率为257克。

例2：从上述缩合产物中提取浓缩的有效成分，制成添加剂：(A) 将酚用50%发烟硫酸（以完全磺化所需之量）磺化，再按例1(A)的条件进行缩合反应，将1公斤粗的反应产物溶于3升10%NaOH溶液中，加入200克活性炭在60℃搅拌一小时，随后过滤分离之，将200克这种干燥后的活性炭滤饼放入索氏(Soxhlet)萃取器中，用750毫升丙酮萃取30分钟，蒸发除去溶剂后，得40克深棕色焦油状产物。(B) 将含30%邻-甲酚的酚用50%发烟硫酸（以完全磺化所需之量）磺化，再按例1(A)之条件进行缩合反应，将5.5公斤粗缩合产物溶于110升含1.76公斤NaOH的水中，使此溶液从一个吸收柱中流下，柱中装有680克阴离子交换树脂（其商品名称是“DE-ACIDITE FF”）。开始时，全部粗缩合产物都被树脂吸收了，吸收柱顶部产生一个深棕色的区域，其邻旁为灰白色的区域，在此碱性溶液继续通过此吸收柱时，深棕色区域慢慢扩大，而灰白色区域则较快地扩大，最后并扩展至直达吸收柱的下部，再继续通入碱性溶液，就使颜色较浅的组分被从吸收柱底部洗除出去，此过程一直延续到本来在顶部的深棕色区域扩展到全柱。然后，用水冲洗柱中的吸收剂直至不再现碱性，随后，用250毫升混合溶剂（由等量的丙酮和1:1体积的浓硝酸/水混合物配成）冲洗，将深棕色物质从阴离子交换树脂中完全洗提出来。将溶剂中的丙酮蒸发掉，即析出深棕色的焦油状物质，可过滤而分离之，水洗干燥后，得产品100克。(C) 将含30%邻-甲酚的酚用50%发烟硫酸（以完全磺化所需之量）磺化，再按例1(A)的条件进行缩合反应。将500克粗的缩合产物同160克NaOH和400毫升水一起搅拌直至完全溶解，然后加入105毫升8N盐酸，即析出白色羊毛状沉淀，过滤分出此沉淀弃之。再往滤液中加入9毫升8N盐酸，即得棕色油状物，在加入大量水后又变成树脂状物，过滤分出此树脂状物，水洗，干燥之，即可作为电镀锡添加剂用，其产率约为所用原料酚的10%（重量）。

例3：通过电镀试验，将本发明的代表性添加剂同其他著名的添加剂进行比较，所用电镀液的组成为：酚磺酸亚锡32.5克/升和游离酚磺酸18克/升（计算为硫酸）。将267毫升此溶液放在300毫升赫尔（Hull）镀槽内进行电镀试验，试验条件为1安培1分钟，温度42℃，进行了下述八项试验，每项试验中加入的添加剂量约为1.5克。

添 加 剂 №	合格带位置 厘米	合格带宽度 厘米	添 加 剂 效 果
1	2.3	2.3	低
2	1.8	2.6	低
3	0.0	9.2	高
4	0.0	7.0	高
5	0.0	7.0	高
6	0.0	5.0	中等
7	0.0	9.9	高
8	看不到有良好镀层	—	—

试验的添加剂如下：

- ① 纯4.4'-DDS,
- ② 3份纯4.4'-DDS和1份2.4'-DDS的混合物,
- ③ 例2(A)之产品,
- ④ 例2(B)中的深棕色产品,

- ⑤例2 (C) 的产品,
- ⑥例1 (A) 的产品,
- ⑦例1 (B) 的产品,
- ⑧无添加剂。

上表中的术语“合格带位置”代表阴极上高电流密度终端至开始出现良好镀层的位置的距离(厘米)。此位置表示最大的允许电流密度位置,此值越小,添加剂效果越好。术语“合格带宽度”代表从高电流密度极限处(即“合格带位置”处)起的良好镀层的宽度(厘米),它表示允许的电流密度范围,此值越大,电流密度范围越大,添加剂效果越好。此合格镀层表示完整的半光亮的镀锡层,这种镀层在软熔后可得到光亮,无针孔,无桔皮状的镀锡板,而且锡层附着良好。

表内所列的结果清楚地表明了本发明添加剂的良好效果。

例4:将258.5克邻一甲酚熔融,在低于70℃的温度逐渐地同248克发烟硫酸(65%)反应,在酸加完后升温至100℃,继续在搅拌下磺化一小时。然后将所得的磺化产物在负压下慢慢地加热至120~150℃(必须小心注意使温度不超过此上限)真空度逐渐增大至约5毫米汞柱,此混合物的搅拌、蒸馏过程持续8小时。反应产物为带红色的树脂状物,其凝固点约为100℃,它具有酸性反应,略带吸湿性,其产率约500克。

按例3所述的方法进行赫尔槽电镀试验,在加入2克/升添加剂时,“合格带位置”为0.0厘米“合格带宽度”为7.3厘米,可见,此种浓缩物作为添加剂,其效果三倍于表中所列的比较好的添加剂(N₂)。(如将例4中的邻一甲酚代之以间位或对位甲酚,则试验结果“合格带宽度”为4厘米,镀液中的添加剂加入量也是2克/升)。

例5:将5克例4中的粗缩合物溶于10毫升水中,加入1克氧化亚锡,煮沸10分钟,冷却后将生成的悬浮物质过滤分离,在105~110℃的烘箱中烘干,将所得物质作为添加剂按例4所指出的条件进行电镀试验,结果“合格带位置”为0.0厘米,合格带宽度为9.9。这表明,按此法进行吸收得到的产品,比例4中的粗缩合产品更有效。

译者按:此专利之镀锡添加剂Ciba-Geigy公司后来以商品名称“Phenolene Supra”出售,美国钢铁公司曾称之为可溶性的DDS (Soluble DDS material),一般可能和DDS配合使用,以减少用DDS时容易析出的渣滓。

“Phenolene”为该公司DDS添加剂的商品名称,而“Phenolene Supra”有超“Phenolene”之意,喻其性能比DDS更好。

译自:英国专利1,033,662 (1966) (Geigy Company)

水溶性良好的钢铁酸性电镀锡电解液添加剂的制法

本发明为关于作为酸性电镀锡电解液用的,效果良好的,并且水溶性良好的以二羟基二苯砜(DDS)为主要成分的添加剂的制造方法。

再详细而言,是在制造DDS时加入少量改质剂,在无损于难溶于水的DDS作为光泽剂的性能的情况下,改善其水溶性的酸性电镀锡电解液用的添加剂的制造方法。

DDS现在是作为电镀锡电解液添加剂用的具有工业用途的产品,不足之处是水溶性很差。例如,一向所知的这种产品的水溶性为在25℃时是3.0克/升以下。

这种性质在用作钢铁的酸性电镀锡电解液的添加剂时,在工业应用上会发生困难的问题,很希望能得到解决。

在进行钢板电镀锡时,为使镀层表面平滑而得到光泽的镀锡表面,要在以酚磺酸和硫酸亚锡为主体的酸性电镀锡溶液中加入DDS,而在这种电镀液中进行电镀锡时,由于DDS在

电解液中溶解度很低，在电镀时它常常结晶析出，使电解液的浓度调整工作特别困难。

而且在酸性电镀锡电解液中进行钢板电镀锡时，溶液温度的升高是不可避免的，为使电解液经常保持在合适的温度，电解液要进行循环冷却，温度升高时溶于电解液中的 DDS 在冷却时结晶析出，成为电镀液冷却循环管道堵塞之原因，或者就降低电镀液的冷却效率。

改善 DDS 水溶性的方法，一般为合併使用表面活性剂，但合併使用完全不同的物质是并不希望的，而且即使没有坏影响，也不免会提高成本。

发明人考虑了这些问题，研究了无损于 DDS 的本质性能而可增加其水溶性的方法，产生了本发明。

本发明为在制造 DDS 时，将所用的酚的 1—10%（重量）代之以同系列衍生物甲酚，而提高其水溶性。

酚和甲酚在结构上或在化学特性上均极为相似，使用量也很少，所以，根据本发明所得的电解液用添加剂，并无损于 DDS 的本质性能。

并且，本发明的特征之一为具有下述优点，即仅是将所用原料酚的一部分用甲酚代替，其他反应条件完全和 DDS 的制造条件相同。

因此，和原来的 DDS 比较，在制造操作上没有增加麻烦，所以，有可能很容易地制造出成本几乎相同而水溶性良好的电镀溶液添加剂。

DDS 的一般制法如下：将 98% 硫酸或发烟硫酸 80—100 份慢慢地滴入温度在 100℃ 以下的熔融的酚 188 份中，混合之，然后快速加热至 165℃，其后用 3—6 小时慢慢升温，最后达到 190—200℃ 时反应结束。

在反应过程中，水和少量酚被馏出，将水除去至反应系统之外，而酚则必须使之返回反应系统内。这样所得的反应产物，用约为其十倍量的热水（95℃）精制之。

以上是 DDS 的一般制法，本发明的电镀液用添加剂的制法中，只是将反应所使用的 188 份酚中的 1—10% 用相当量的甲酚代替之，而其他条件均和上述相同。

甲酚有邻位、间位和对位三种异构体。其单独的或二种乃至三种的混合物都能用以制得水溶性良好的产品，都是有效的，其使用都包括在本发明中。其中，邻位甲酚最有效，其次是对位甲酚，间位甲酚，其效果依次减少。各种甲酚加入酚中后所得的本发明电镀液添加剂的水溶性示于表 1。

表 1 (25℃)

使用甲酚的种类	甲酚对酚的取换率					
	0 %	1 %	5 %	10 %	15 %	20 %
邻位甲酚	3.0克/升	4.5克/升	7.8克/升	9.0克/升	9.4克/升	9.7克/升
间位甲酚	3.0克/升	3.8克/升	6.0克/升	6.8克/升	7.5克/升	7.8克/升
对位甲酚	3.0克/升	4.2克/升	6.8克/升	8.3克/升	8.9克/升	9.3克/升

从表 1 的结果可见，甲酚的取换量增加，水溶性也增大。甲酚量的过份增大对本发明的电镀液用添加剂之原来性能并无损害，但是甲酚对酚的取换率达到 20% 以上时，反应时的付反应加速地增大，所得产物含有多量焦油状物质，并且精制后的收量显著降低。酚中加入甲酚 1% 以上即可见效，如表 1 所示，达 5% 时溶解度即急剧上升，超过 10%，溶解度的变化程

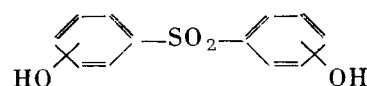
度就很小。

根据以上理由，本发明中甲酚对酚的取换率，在工业上最好是1—10%（在美国专利3,483,099中，此处为1~20%—译注）。

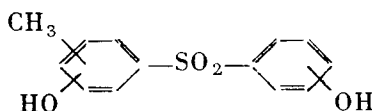
原料的甲酚，对位、邻位、间位异构体中的任何一种都可以用，这些异构体的混合物也可以用，最好是用对位、邻位甲酚。因为间位甲酚在工业上是很难获得的。

甚至工业上的粗甲酚（对位、邻位、间位甲酚的混合物是其主要成分），也没有问题可以使用。

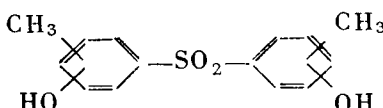
本发明的镀液用添加剂大概是在DDS



中含有甲基DDS



和/或二甲基DDS



等的一种或二种以上的组成物。

本发明的电镀用添加剂的内容虽如上述推断，但它仅是在使用原料中的酚的一部用甲酚取换，然后进行磺化作用所得到的产物时，才能得到大幅度提高水溶性的效果。单独的DDS和二甲基DDS混合添加于酸性电镀锡电解液中，其水溶性并无显著增加。其原因尚不清楚。原料酚的一部分用甲酚少量地取换而溶解度得以意外的提高，是惊人的发现。

DDS和二甲基DDS（用邻位甲酚合成）的一定比例的混合物在25℃时所表示的水溶性如表2所示。

表 2 (25℃)

DDS的配合率	100%	99%	95%	90%	80%
二甲基DDS的配合率	0%	1%	5%	10%	20%
上述混合物的水溶性	3.0克/升	3.0克/升	3.2克/升	3.5克/升	3.8克/升

表2同表1比较，水溶性有显著不同，可见将原料混合而进行处理所发明的镀液添加剂的水溶性是优越的。

如把本发明的镀液添加剂加入电镀液中，就可能在镀液的循环冷却等操作中保持合适的镀液温度，并不致因析出结晶而造成镀层表面粗糙，可得到美丽而平滑的电镀锡板。

本发明的电镀液用添加剂在加入由酚磺酸和硫酸亚锡组成的酸性电镀锡镀液中时的加入量无特殊限制，在酸性电镀锡镀液中将本发明的添加剂在10~15克/升的范围内加入后对镀锡层表面的光泽化有十分好的效果。电镀条件方面，通常的电镀条件是完全可用的。

电镀时，电镀液温度会上升至50~60℃。故必须将电镀液不断地循环至冷却器，以保持镀液温度于40℃。加入本发明的镀液添加剂配制的酸性电镀锡镀液，即使在冷却器中受到过度的冷却，也能得到表面平滑的镀锡层，因为本发明的镀液添加剂几乎不结晶析出。

下面列举本发明的镀液添加剂的制造实例和用之于电镀锡时的实施例子。

本发明中所述的“%”和“份”均为重量“%”和“份”。

本发明的镀液用添加剂制造实例 1：

将25%发烟硫酸95份滴入100℃以下的酚178份和邻位甲酚10份的混合物中，混合之，然后快速加热至165℃，然后在将馏出的水除去至反应系统以外，而将馏出的酚回流入反应系统之内的条件下，以3~6小时缓慢升温，最后达到195℃时反应结束，然后进行精制。

从这个反应所得的本发明的镀液添加剂的水溶性为8.0克/升（25℃）。

这样的水溶性同单用酚作原料制造之DDS制品的水溶性3.0克/升（25℃）相比较，有显著的提高。

本发明的镀液用添加剂制造实例 2：

将98%硫酸100份滴入100℃以下的186份酚和2份对位甲酚的混合物中，混合之，其后快速加热至165℃，然后在将馏出的水除去至反应系统以外，而将馏出之酚回流入反应系统之内的条件下，以3~6小时的时间缓慢升温，最后达到200℃时反应结束。然后进行精制。从这个反应所得的本发明的镀液添加剂的水溶性为4.3克/升（25℃）。

这样的水溶性同单用酚作原料制造之DDS制品的水溶性3.0克/升（25℃）比较，有所提高。

本发明的镀液用添加剂制造实例 3：

将25%发烟硫酸93份滴入100℃以下的酚170份和工业用粗甲酚（成份主要是间位甲酚、对位甲酚、邻位甲酚等低级烷基酚的混合物）18份的混合物中，混合之，其后快速加热至165℃，然后在将馏出的水除去至反应系统之外，而将馏出的酚回流入反应系统之内的条件下，以3~6小时的时间缓慢升温，最后至190℃时反应结束，然后进行精制。

从这个反应所得的本发明的镀液添加剂的水溶性为7.0克/升（25℃），这样的水溶性同单用酚作原料制造之DDS制品的水溶性3.0克/升（25℃）相比较，有显著提高。

电镀锡实施例 1：

将表面洗净后的冷轧钢板在下述组成的酸性电镀锡溶液中进行电镀锡

电镀液成分：

酚磺酸	15克/升
硫酸亚锡	30克/升
邻位甲酚 5 %和酚混合进行磺化所得的本发明镀液添加剂	6 克/升

电流密度： 10, 20, 30 安/分米²

温度： 40℃

在上述条件下所得的电镀锡钢板的镀层厚度各为0.4微米、0.8微米、1.0微米，其镀层表面为乳白色、平滑美丽的表面，与用原来的平滑添加剂时的情况没有不同。

这时，为使镀液温度保持于40℃而进行冷却循环供给，无论在电镀槽内还是在冷却器内，添加剂的析出均极少，其数量约为用原来的添加剂时的1/5。

电镀锡实施例 2：

在同实施例1中所进行的相同的电镀条件下，用本发明的电镀液添加剂时，配入原料酚中的甲酚的种类和数量对结晶析出的影响示于表3。

结晶析出的程度以DDS为基准，与用它时的析出量的比例表示。工业用甲酚用的是市售的邻位、间位、对位甲酚的混合物。

专利申请范围：

在制造DDS时，反应中所用的酚的1~10%量以甲酚（此处所说的甲酚包括邻位、对位、间位三种异构体之一或二种甚至三种的混合物以及工业用粗制甲酚）取换之，以此为特征的水溶性良好的钢铁酸性电镀锡液用添加剂的制造方法。

甲酚的 种类 析出 程度	结 晶 析 出 量 比		
	对 位 甲 酚	邻 位 甲 酚	工 业 用 甲 酚
0 %	1	1	1
5 %	0.29	0.23	0.2
10 %	0.11	0.06	0.04
20 %	0.075	0.05	0.025

译者注：同样内容的其他国家专利有：

英国专利 1,119,497 (1965年)

法国专利 1,461,657 (1966年)

美国专利 3,483,099 (1969年)

译自：日本专利昭 42—22850 (1967) (第一工业制药株式会社)

电镀锡添加剂和镀液

酸性镀锡溶液都要加少量有机添加剂以扩大能得到良好镀层的阴极电流密度范围。著名的添加剂之一例，是英国专利1,033,662中所述的磺化酚类混合物的缩合产品。但是这类添加剂单独或混合地以已知的操作浓度加入镀液内，允许的电流密度仍有一定限度，例如为60~450安/呎² (6.5—48.6安/分米²)。即使加入量很大，用已知的添加剂(单独或混合使用)在很高的电流密度下也不能得到良好的镀层。在使用4,4'-四甲基二胺基二苯甲烷 (4,4'-(dimethylamino)-diphenylmethane) 的特殊情况下，大量加入此添加剂可使镀液能在非常低的电流密度下得到良好的镀层，但只有在加入量超过其溶解度造成大量消耗并依靠使用很高的电压的情况下才能达到。

现在已经发现，4,4'-四甲基二胺基二苯甲烷 (简称TMADM) 同一种或几种其他常用的酸性镀锡添加剂组成的混合添加剂，在其加入量与普通添加剂相似的情况下，允许的电流密度范围比其他任何添加剂单用或混合使用时都宽得多。

所以，本发明提供一种混合添加剂，其中含0.0125~98.7% TMADM，其余是一种或几种对酸性镀锡溶液很有效的其他添加剂。本发明的添加剂中含较多量 TMADM 时，虽然可以成功地使用，但从技术上和经济上考虑，TMADM 含量最好不超过10%，因为添加剂中 TMADM 含量如超过10%，就会产生淤渣和/或使镀液变色。所以本发明添加剂推荐含 TMADM 0.0125~10%，而最好是0.1~2.0%，本发明添加剂所含的第二种组分可以从对通常的酸性镀锡溶液 (特别是含硫酸亚锡和酚磺酸的所谓“Ferrositan”镀液) 很有效的许多添加剂中选择，例如，适用的有：按英国专利1,033,662的方法将酚/甲酚磺化后制成的添加剂 (商品名称“Phenolene Supra”)；按英国专利1,221,688制造的酚/多元酚缩合产品；按英国专利1,146,588制造的磺化的二羟基二苯基丙烷 (“Bisphenol A”，即2,2'-di-p-phenylolpropane) 的醋酸溶液 (商品名称“Diphone V”)；基本上由二羟基二苯砒(DDS)

组成的以“Phenolene”为商品名称的镀锡添加剂〔译者按：在美国专利3,810,824中，此处又增添了“电镀锡用的商品DDS；电镀锡用的商品ENSA添加剂（Sulphonated ethoxylated α -naphthol additive）”二种，显然这是根据美国的实际情况和1971年前后的新发展而加进去的。〕此第二种组分的含量推荐为添加剂总量的90~99.9875%最好是98~99.9%。

本发明镀液推荐用 SnSO_4 作为 Sn^{2+} 的来源，镀液中 SnSO_4 的含量推荐为镀液总重量的1~20%，最好是2.0~10%，用酚磺酸作为 H^+ 的来源，酚磺酸的含量为镀液总重量的0.1~20.0%，最好是0.5~10%。本发明添加剂在镀液中的含量为0.1~10%，最好是0.01~0.5%（重量）。

本发明的添加剂可使酸性镀锡溶液在很宽的电流密度范围内得到良好的镀层，而且本发明添加剂和镀液中所含的其他常用添加剂也可以彼此相容而无矛盾。

下面用实例对本发明作进一步说明：

例1~5：配制下列组成的电镀液进行电镀锡试验。

硫酸亚锡（电镀级，英国标准BS1468:1948）35份（重量）

酚磺酸 30份（重量）

水 915份（重量）

试验中所用的本发明添加剂见表1中的(1)~(5)，为比较起见，表中还以(a)~(h)列出其他不含TMADM的添加剂和单独使用TMADM为添加剂的试验结果。每种镀液各取250毫升放在标准的350毫升赫尔（Hull）镀槽中进行试验，电镀条件为50℃，3安培1分钟，所得结果列于表1。

表 1

序 号 №	镀液中加的添加剂（克/升）	合格带 位置 （厘米）	合格带 宽度 （厘米）	得到良好镀锡层的电流密 度范围（安培/呎 ² ）	
				赫尔槽的实 际电流密度	相当于在工 业性电镀作 业线的条件 下允许的电 流密度
a	Phenolene supra (4.0)	3.3	6.5	68~1.5	450~64
b	Diphone V (4.0)	4.6	4.6	45~2.0	299~86
c	DDS (6.0)	4.3	5.5	48~1.5	330~64
d	酚/葡萄糖缩合产物 (4.0)	4.7	5.1	45~1.5	289~64
e	Diphone V (2.0) + Phenolene supra (2.0)	4.3	5.5	48~1.5	330~64
f	Phenolene supra (4.0) + DDS (1.0)	4.1	5.5	55~1.5	350~72
g	TMADM (0.02)	5.5	0.0	无	无
h	TMADM (2.0)	4.0	2.0	50~30	350~260
1.	Phenolene supra (4.0) + TMADM (0.02)	0.2	9.5	>120~1.5	>700~68
2.	Diphone V (4.0) + TMADM (0.04)	0.4	9.1	>120~1.5	>700~76
3.	DDS (6.0) + TMADM (0.06)	0.3	9.7	>120~1.2	>700~55
4.	酚/葡萄糖缩合产物 (2.0) + TMADM (0.02)	0.5	9.0	>120~1.5	>700~76
5.	Phenolene supra (4.0) + DDS (1.0) + TMADM (0.04)	0.4	9.1	>120~1.7	>700~76

其中(a)电镀锡用的商品“Phenolene supra”是按英国专利1,033,662制造的磺化邻-甲酚的缩合产品。