

A1 411.443 760316 C 23 B 5/00



PATENTE DE INVENCION

Dossier No.10/73.

Int. Cl. ² : <u>C25D/B01D,C23C</u>

411443

411443

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE BAÑOS DE REVESTIMIENTO
METALICO.--

Solicitante: SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa, residen-
te en 40 & 42, Rue Chance Milly, 92111 CLICHY, Francia.--

La presente invención se refiere a un procedimien-
to de purificación de baños de revestimiento metálico por vía
química o electroquímica, y en especial de baños de revesti-
mientos de níquel, cobalto, cinc, cadmio, cobre sobre sus
aleaciones.

5.

411443



5. Los baños de revestimiento metálico se enriquecen durante su utilización en cationes que provienen en especial del metal a recubrir y de sus sales constitutivas del baño. Ahora bien, se revela que algunos cationes de metales pesados son muy perjudiciales en los baños de revestimiento de metales tales como el níquel, el cobalto, el cinc, el cadmio y el cobre, aunque el depósito sea efectuado por vía química o electroquímica. Es por tanto necesario eliminar periódicamente estas impurezas de los baños de revestimientos metálicos.

10. Los procedimientos más corrientemente utilizados consisten, en general, en efectuar una electrolisis selectiva en condiciones apropiadas. Dichos procedimientos ocasionan sin embargo pérdidas importantes del metal a depositar.

15. Recientemente se ha propuesto añadir a unos baños ácidos de níquelado unos dialquil-ditiocarbamatos de níquel a fin de precipitar unas impurezas metálicas tales como el cinc, el cobre y el hierro (patente USA nº 3.513.171 Metallux Corp). Sin embargo, los dialquil-ditiocarbamatos de níquel y más generalmente los de otros metales pesados son difíciles de preparar. Su preparación a partir de un ditiocarbamato alcalino conduce en general a una masa pastosa impregnada de agua que debe experimentar varios tratamientos tales como presecado, trituación, estufado y tamizado para formar un polvo fino utilizable para el tratamiento de los baños.

20.

25. Además, la utilización de dichos productos presenta algunos inconvenientes. Además del hecho de que estos productos son específicos, es decir que un ditiocarbamato de níquel no puede ser utilizado más que para los baños de níquel, se revela que, bajo forma de polvo, son muy difíciles de mojar lo que conduce a dificultades durante la filtración uti-

30.



5.

lizada para separar las impurezas precipitadas del baño de revestimiento metálico. La filtración que se efectúa de forma clásica por entarquinamiento de un filtro necesita la preparación previa de una torta de filtración. La no-humectabilidad de los productos en polvo de poca densidad aparente hace esta operación particularmente larga. Pero sobre todo, una vez que el filtro se ha atascado, la eficacia de la depuración se reduce en razón de la no-humectabilidad de los productos que no permite obtener más que una pequeña superficie de cambio.

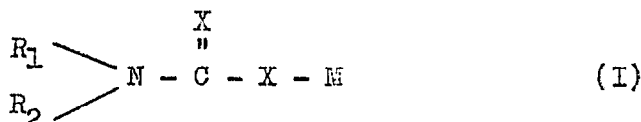
10.

La presente invención tiene por objeto remediar los inconvenientes mencionados anteriormente.

15.

El procedimiento según la presente invención de purificación de baños de revestimiento metálico que contiene como impurezas unos cationes de metales pesados se caracteriza porque se añade a los baños de revestimiento metálico una sal hidrosoluble de fórmula:

20.



25.

en la que X representa un átomo de azufre o de selenio, R₁ representa un radical alquilo, aralquilo o arilo, R₂ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, aralquilo o arilo, o bien R₁ y R₂ forman un conjunto una cadena polimetileno o polioximetileno o un radical alquildeno, y M representa un metal alcalino o alcalino-térreo, el magnesio o el amonio, a fin de precipitar las impurezas constituidas por metales pesados y se separan por filtración los precipitados formados. Como ditiocarbamatos o diseleniocarbamatos

30.

de fórmula I se utilizan en especial aquellos en los que los

411443



5. radicales R_1 y R_2 son radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo o aralquilo que tiene hasta 8 átomos de carbono, o forman en conjunto una cadena polimetileno o polioximetileno que tiene de 3 a 6 anillos o un radical alquilideno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono.

10. Preferentemente se utilizan ditiocarbamatos o diseleniocarbamatos disustituidos que resisten en general mejor a la hidrólisis que los derivados monosustituidos. Como sales se pueden citar en especial las de amonio, de metales alcalinos tales como el litio, el sodio, el potasio, de metales alcalino-térreos tales como el calcio, el estroncio, el bario, o de magnesio.

15. Entre las sales de fórmula I se prefiere en particular utilizar aquellas en las que R_1 y R_2 son radicales alquilo que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, fenilo o bencilo o forman en conjunto una cadena polimetileno que tiene de 3 a 6 anillos y M es un metal alcalino o magnesio.

20. Se concibe sin embargo que las diversas sales mencionadas anteriormente no resultan convenientes en todos los casos y para los diferentes tipos de baños de revestimiento. Así, pues, no se pueden utilizar sales de metales alcalino-térreos, y en particular estroncio y bario, en baños que no contengan iones sulfato.

25. Se añade ventajosamente a los baños de revestimiento metálico de 0,002 a 2 g/l de sal de fórmula I. Esta sal puede ser añadida a los baños en forma de soluciones acuosas, por ejemplo, soluciones que contienen de 5 a 500 g/l de sal de fórmula I.

30. En las condiciones habituales de utilización se mantiene la temperatura del baño entre 10 y 80°C tras la

411443



adición de la sal de fórmula I y se espera de 2 a 4 horas antes de efectuar una filtración por atascamiento.

5. Igualmente se puede efectuar la filtración en continuo por paso del baño sobre el precipitado que se forma inmediatamente durante la adición de la sal a la entrada del filtro.

10. En otra forma de puesta en práctica del procedimiento según la invención, se utiliza un cartucho filtrante que comprende un tejido natural o sintético, o plato, impregnado de una torta seca preparada a partir de una mezcla de carbón, de adyuvante de filtración y de una sal de fórmula I.

15. En la práctica, se renuevan en general dichas operaciones de purificación en baños de revestimiento después del tratamiento de 100 m² aproximadamente de superficie por 1000 l de baño.

Las sales de fórmula I utilizadas en la presente invención pueden ser preparadas según procedimientos conocidos:

20. Las sales alcalinas pueden ser obtenidas por adición de una amina sobre el disulfuro o el diseleniuro de carbono en medio alcalino.

Las otras sales pueden ser obtenidas por sustitución del ión metálico alcalino por el ión metálico elegido según una reacción de doble descomposición.

25. La preparación de los ditiocarbamatos se describe en especial en la patente USA nº 2.406.960.

En cuanto a la preparación de los diseleniocarbamatos, es descrita más particularmente por D. Barnard y D.T. Woodbrige (dans J. Chem. Soc. 1961, 2922-6).

30. Se han efectuado ensayos de purificación añadiendo

411443



según la presente invención sales de fórmula I en diferentes baños químicos o electroquímicos de níquel, cobalto, cinc, cadmio, cobre ácidos ($pH \gg 2,5$, neutros ó alcalinos no cianurados ($pH \leq 11$)).

5. Los baños utilizados para los ensayos se indican a continuación.

Estos baños podrían contener de 0 a 7% de aditivos orgánicos diversos corrientemente utilizados en la práctica para obtener efectos de brillantez, nivelación, ductibilidad de los depósitos metálicos.

10.

I - Baño de níquel brillante

- Sulfato de níquel, heptahidratado	250-450 g/l
- Cloruro de níquel, hexahidratado	35- 90 g/l
- Acido bórico	30- 50 g/l
- pH	2,8 - 4,5
- Temperatura	45 - 70°C
- Densidad de corriente	1 - 10 A/dm ²

15.

II - Baño de níquel mate

- Sulfato de níquel, heptahidratado	135 - 150 g/l
- Cloruro de amonio	30 - 35 g/l
- Acido bórico	30 - 35 g/l
- pH	5,0 - 5,5
- Temperatura	20 - 25°C

20.

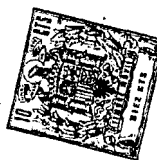
III - Baño de níquel químico

- Sulfato de níquel, heptahidratado	15 - 25 g/l
- Sulfato de amonio	10 - 20 g/l
- Acido oxálico	5 - 10 g/l
- Hipofosfito de sodio, monohidratado ...	15 - 30 g/l
- pH (ajustado en amoniaco)	8,0 - 9,0
- Temperatura	50 - 70°C

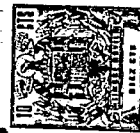
25.

30.

411443



	IV - <u>Baño de cobalto brillante</u>	
	- Sulfato de cobalto, heptahidratado	250 - 450 g/l
	- Cloruro de cobalto, hexahidratado	40 - 100 g/l
	- Acido bórico	30 - 60 g/l
5.	- pH	2,7 - 4,8
	- Temperatura	50 - 70°C
	- Densidad de corriente	I - 10 A/dm ²
	V - <u>Baño de cobalto mate</u>	
	- Sulfato de cobalto, heptahidratado	130 - 150 g/l
10.	- Cloruro de amonio	30 - 40 g/l
	- Acido bórico	30 - 50 g/l
	- pH	4,8 - 5,5
	- Temperatura	30 - 35°C
	VI - <u>Baño de cobalto químico</u>	
15.	- Cloruro de cobalto, hexahidratado	5 - 25 g/l
	- Acido láctico	20 - 30 g/l
	- Sulfato de amonio	15 - 40 g/l
	- Hipofosfito de sodio, monohidratado	12,5 - 45 g/l
	- pH (ajustado con ácido acético)	4,0 - 5,0
20.	- Temperatura	60 - 80°C
	VII - <u>Baño de zinc</u>	
	- Sulfato de zinc	200 - 450 g/l
	- Sulfato de sodio	40 - 90 g/l
	- Sulfato de magnesio	30 - 70 g/l
25.	- pH	3,0 - 4,0
	- Temperatura.....	55 - 65°C
	- Densidad de corriente	25-40 A/dm ²
	VIII - <u>Baño de cadmio</u>	
	- Sulfato de cadmio	300 - 400 g/l
30.	- Sulfato de sodio	30 - 80 g/l



411443

- Sulfato de magnesio 30 - 70 g/l
- pH 3,5 - 4,5
- Temperatura 55 - 80°C
- Densidad de corriente 25 - 40 A/dm²

5.

IX - Baño de cobre semi-brillante

- Sulfato de cobre 200 - 300 g/l
- Acido sulfúrico 5 - 15 g/l
- Tio-úrea 0,010-0,020-g/l
- Temperatura 10 - 50°C
- Densidad de corriente 2 a 5 A/dm²
- pH 2 - 3

10.

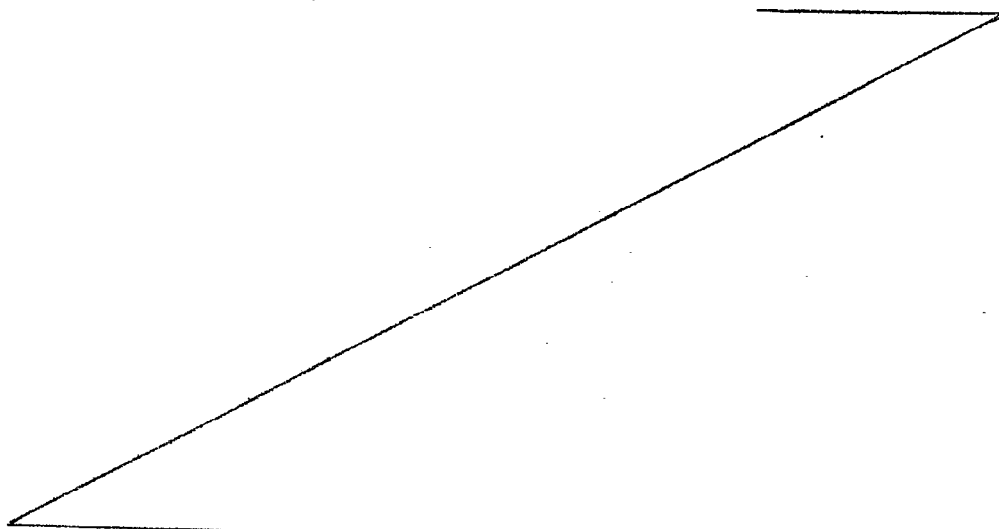
X - Baño de cobre

- Pirofosfato de cobre 50 - 90 g/l
- Pirofosfato de potasio 150 - 250 g/l
- pH (ajustado con amoniaco) 8,0 - 11,0

15.

Se han añadido a estos baños diferentes impurezas y se ha determinado por espectrometría de absorción atómica la concentración de las impurezas, 3 horas después de la adición de 0,1 g/l de dietilditiocarbamato de sodio. Los resultados son reunidos en el cuadro I siguiente:

20.



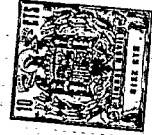


411443

T A B L A I

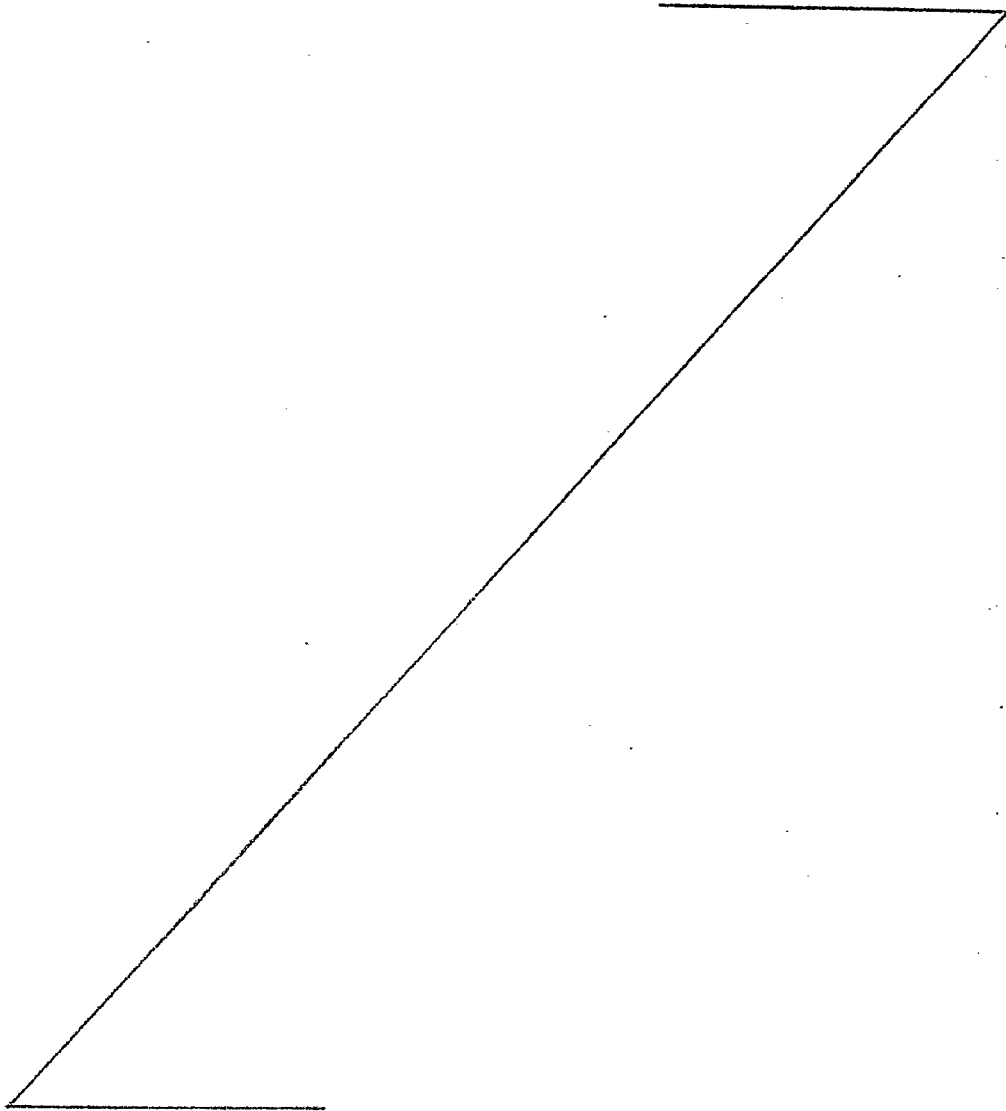
Impurezas ajustadas en cada uno de los baños (mg/l)	Cu	Fe	Mn	Co	Zn	Cd	Pb
	25	100	50	50	50	20	25
Impurezas (mg/l) después de tratamiento con 0.1 g/l de dietil-ditiocarbamato:							
- Baño no I	4	42	-	44	18	7	20
- Baño no II	7	39	-	33	14	4	18
- Baño no III	3	34	-	47	13	6	19
- Baño no IV	4	43	40	-	9	10	21
- Baño no V	9	40	46	-	16	5	20
- Baño no VI	7	28	42	-	12	8	23
- Baño no VII	9	16	10	8	-	15	14
- Baño no VIII	8	19	9	13	47	-	16
- Baño no IX	-	28	18	15	39	14	18
- Baño no X	-	40	20	11	28	17	19

411443



5. Se obtienen resultados sensiblemente idénticos utilizando, en lugar del dietilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de sodio, dimetilditiocarbamato de potasio, dietilditiocarbamato de potasio, dietilditiocarbamato de magnesio o dibutilditiocarbamato de sódio.

Igualmente se han efectuado ensayos utilizando, en lugar de 0,1 g/l de dietilditiocarbamato de sodio, 0,25 g/l de dietildiseleniocarbamato de sodio. Los resultados están reunidos en el cuadro II.



411443

411443



E. A. B. D. A. III

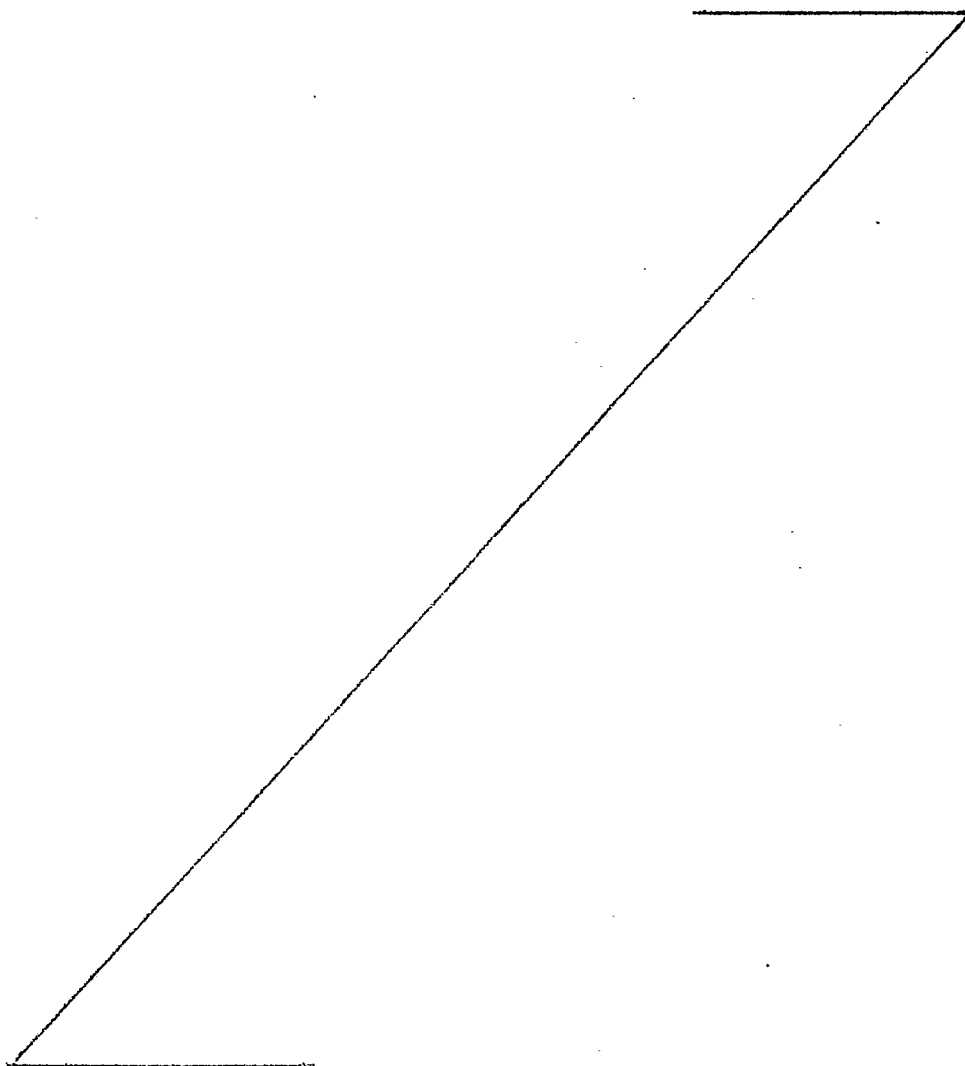
Impurezas ajustadas en cada uno de los baños (mg/l)	Cu	Fe	Ni	Co	Zn	Cd	Pb
	25	100	50	50	50	25	25
Impurezas (mg/l) después de tratamiento con 0,25 g/l de dietilseleniocarboxinato de sodio en:							
- Baño nº I	3	37	-	45	16	6	23
- Baño nº II	5	31	-	42	12	3	20
- Baño nº III	2	34	-	44	9	5	22
- Baño nº IV	6	41	48	-	7	9	24
- Baño nº V	4	47	47	-	14	6	22
- Baño nº VI	8	36	46	-	11	6	24
- Baño nº VII	6	34	6	6	-	16	13
- Baño nº VIII	9	31	11	10	39	-	19
- Baño nº IX	-	42	17	11	27	13	17
- Baño nº X	-	29	19	14	31	11	18



411443

5. Se obtienen resultados bastante próximos utilizando, en lugar del dietildiseleniocarbamato de sodio, dimetildiseleniocarbamato de sodio, dimetildiseleniocarbamato de sodio, dimetildiseleniocarbamato de potasio, dietildiseleniocarbamato de potasio, depropildiseleniocarbamato de sodio o dibutildiseleniocarbamato de sodio.

10. Se han efectuado ensayos de purificación utilizando diferentes concentraciones de las sales de fórmula I. Los cuadros III a VIII siguientes reúnen los resultados obtenidos.



411443

411443

T A B L A III

Pibutildiocarbemato de potasio (mg/l de baño)	Baño n.º I Impurezas (mg/l)		Baño n.º VII Impurezas (mg/l)		Baño n.º IX Impurezas (mg/l)	
	Cu	Fe	Cu	Ni	Fe	Ni
0	25	100	20	25	100	20
2	22	91	16	21	86	17
100	12	58	8	14	45	14
200	5	57	2	6	37	11
400	2	38	1,5	1,2	31	8
600	Σ	30	Σ	Σ	27	6
1000	Σ	25	Σ	Σ	24	4
1500	Σ	20	Σ	Σ	18	1

Pictiluiseleniocarbemato de sodio (mg/l de baño)	Baño n.º I Impurezas (mg/l)		Baño n.º VII Impurezas (mg/l)		Baño n.º IX Impurezas (mg/l)	
	Cu	Fe	Cu	Ni	Fe	Ni
0	25	100	20	25	100	20
2	21	87	17	22	89	18
250	11	62	9	7	49	11
500	2	41	2	1,5	38	8
1000	Σ	25	Σ	Σ	29	3
2000	Σ	19	Σ	Σ	22	Σ

T A B L A IV

411443

T A B L A V

Dibencilitiobarbato de magnesio (mg/l de baño)	Baño nº II Impurezas (mg/l)		Baño nº VIII Impurezas (mg/l)		Baño nº X Impurezas (mg/l)	
	Cu	Fe	Cu	Mi	Fe	Mi
0	25	100	20	25	100	20
100	15	64	11	16	57	15
250	11	54	6	9	41	12
500	7	32	2	5	34	9
1000	1	26	1	2	23	6
2000	ε	21	ε	ε	17	3

T A B L A VI

Difeniliselenocarbamato de potasio (mg/l de baño)	Baño nº II Impurezas (mg/l)		Baño nº VIII Impurezas (mg/l)		Baño nº X Impurezas (mg/l)	
	Cu	Fe	Cu	Mi	Fe	Mi
0	25	100	20	25	100	20
100	16	81	14	12	51	14
250	10	60	10	7	39	11
500	7	47	5	4	27	6
1000	4	38	2	3	21	4
2000	ε	11	ε	ε	19	ε

411443



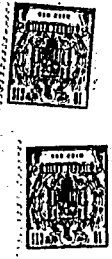
411443

T A B L A VII

Hexametileno-ditiocarbamato de potasio (mg/l de baño)
0
500
1000
2000

T A B L A VIII

Pentametileno-diseleniocarbamato de sodio (mg/l de baño)
0
500
1000
2000



411443

Baño nº IV Impurezas (mg/l)		Baño nº VIII Impurezas (mg/l)	
Cu	Fe	Ni	Fe
25	100	25	100
14	61	13	49
4	42	7	30
Σ	25	1	19

Baño nº IV Impurezas (mg/l)		Baño nº VIII Impurezas (mg/l)	
Cu	Fe	Ni	Fe
25	100	25	100
11	58	15	47
3	37	6	31
Σ	22	Σ	18

411443



Del conjunto de estos ensayos resulta que, a pesar de la concentración fuertemente preponderante en catión del metal a depositar con respecto a las de otros cationes de metales pesados presentes en los baños (impurezas), se obtienen una eliminación selectiva de algunas de estas impurezas. Ciertamente, una fracción del metal a depositar es así precipitada al mismo tiempo que las impurezas constituidas por cationes de metales pesados, pero esta fracción es relativamente mínima con respecto a la cantidad total de los cationes a depositar presentes en la solución. Además, esta fracción es susceptible de dar lugar a reacciones de cambio con los otros cationes y de precipitar así ulteriormente otras impurezas.

5.

10.

No es posible eliminar totalmente por este procedimiento todas las impurezas presentes en un baño químico o electroquímico. Se comprueba sin embargo que la eliminación obtenida mejora de forma notable la eficacia del baño para el depósito del metal ya que son así eliminados unos cationes bastante perjudiciales para una gran cantidad de depósitos, cationes cuya presencia modifica la calidad de los revestimientos metálicos y necesita incluso a veces la detención de la producción.

15.

20.

Además, las sales de fórmula I son netamente más fáciles de poner en práctica que los dialquilditiocarbamatos de metales pesados. Tal es así que la confección de una torta de filtración es más fácil ya que la precipitación "in situ" de las sales de metales pesados formadas por acción de una sal de fórmula I sobre los cationes de metales pesados presentes en el baño, permite obtener una buena humectabilidad del precipitado y el atascamiento del filtro es así facilita-

25.

30.

411443



5. do. Esta buena humectabilidad permite además aumentar la superficie de cambio entre el baño y la torta de filtración, es decir utilizar cantidades menores de producto depurador teniendo a la vez un rendimiento mejorado y una ganancia de tiempo.

Por último las sales de fórmula I son polivalentes, es decir que pueden ser utilizadas en todos los baños cualquiera que sea el metal a depositar, para una amplia gama de pH.

10. Todas estas ventajas compensan muy ampliamente el inconveniente menor que resulta de la pequeña pérdida de metal a depositar. Es preciso por lo demás hacer observar que los antiguos procedimientos de eliminación de las impurezas que recurrían a la electrolisis selectiva ocasionaban pérdidas de metal de 10 a 100 veces más importantes.

N O T A

20. 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 Francia, con fecha 10 de Febrero de 1.972, bajo el número 72 04 470; 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE BAÑOS DE REVESTIMIENTO METALICO; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento de purificación de baños de reves

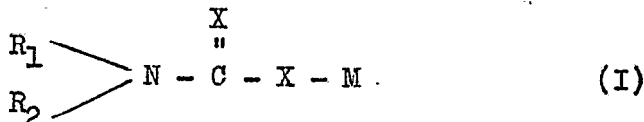


411443



timiento metálico, que contienen como impurezas cationes de metales pesados, caracterizado porque se añade a los baños de revestimiento metálico una sal hidrosoluble de fórmula:

5.



en la que X representa un átomo de azufre o de selenio, R₁ representa un radical alquilo, aralquilo o arilo, R₂ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, aralquilo o arilo, o bien R₁ y R₂ forman en conjunto una cadena polimetileno o polioximetileno o un radical alquilideno, y M representa un metal alcalino o alcalino-térreo, magnesio o amonio, a fin de precipitar las impurezas constituidas por unos metales pesados, y se separan por filtración los precipitados formados.

10.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una sal de fórmula I en la que los radicales R₁ y R₂ son radicales alquilo que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, fenilo o aralquilo que tienen hasta 8 átomos de carbono, o forman en conjunto una cadena polimetileno o polioximetileno que tiene de 3 a 6 anillos o un radical alquilideno que tiene de 3 a 6 átomos de carbono.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se utiliza una sal de fórmula I en la que R₁ y R₂ son radicales alquilo que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, fenilo o bencilo, o forman en conjunto una cadena polimetileno que tiene de 3 a 6 anillos y M es un metal alcalino o el magnesio.

25.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade la sal de fórmula I

30.



411443



a razón de 0,002 a 2 g/l de baño.

5. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mantiene la temperatura del baño entre 10 y 80°C después de la adición de la sal de fórmula I.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectúa la filtración 2 a 4 horas después de la adición de la sal de fórmula I.

10. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se efectúa la filtración en continuo por paso del baño sobre el precipitado que se forma durante la adición de la sal a la entrada del filtro.

15. 8.- Procedimiento de purificación de baños de revestimiento metálico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

9 FEB. 1973

Madrid,

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.-

J. GOMEZ ACEBO Y MUDER
p. p. Firmado: L. García Fernández