



PATENTE DE INVENCION

No.: OXY-151.

F.C. 30 - XII - 75

417762

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL FUNCIONAMIENTO Y CONDICIONES DE TRABAJO DE BAÑOS SULFITICOS PARA LA DEPOSICION ELECTROLITICA DE ORO Y ALEACIONES DE ORO.

Int. Cl. C 25 D

Solicitante: OXY METAL FINISHING CORPORATION., entidad norteamericana residente en 21441 Hoover Rd., Warren, 48089 Michigan, EE.UU. de A.

La presente invención se refiere a la utilización en los baños sulfíticos para la deposición electrolítica de oro y aleaciones brillantes de oro, de compuestos organofosforados como aditivos para mejorar el funcionamiento y las condiciones de trabajo de estos baños.



La invención se refiere igualmente a los baños sulfúricos para la deposición electrolítica de oro y de sus aleaciones que contienen al menos uno de dichos aditivos organofosforados.

5. En general, estos aditivos permiten limitar notablemente, durante la electrolisis, la influencia en la calidad de los depósitos de la variación de ciertos factores operatorios tales como la temperatura y el pH del baño, la densidad de la corriente, el modo de agitación, etc.

10. En efecto, es bien sabido, en la práctica de la deposición electrolítica de oro y aleaciones de oro en medio sulfúrico que los mencionados factores operatorios ejercen una fuerte influencia en la naturaleza y en las propiedades de los depósitos obtenidos. Así, con frecuencia, es necesario ajustar con precisión algunos de esos factores con el fin de conseguir la obtención de un depósito de las cualidades requeridas (color, ductilidad, brillo, etc.). Casi siempre, variaciones relativamente ligeras de densidad de corriente traen consigo empañamientos, picados o cambios de color, particularmente cuando se procede a la deposición de aleaciones de oro.

15. La incorporación en los baños sulfúricos de oro y de las aleaciones de oro de los presentes compuestos elimina estos inconvenientes. En presencia de estos aditivos, se puede hacer variar los factores operacionales dentro de límites relativamente alejados entre sí sin perjudicar la calidad del depósito y, en el caso de las aleaciones, sin modificar de manera sensible el contenido y la composición de las mismas. No se conoce el modo de acción de estos aditivos; no obstante, se puede imaginar que tienen una acción de uniformización en las propiedades electroquímicas de los diversos metales que participan en



el fenómeno de deposición electrolítica, por ejemplo, en el potencial de deposición electrolítica y en la distribución de los iones en la película catódica.

5. Los presentes aditivos son compuestos orgánicos estables hidrosolubles de fósforo de valencia cuatro o cinco, que comprenden al menos un átomo de P que incluye de uno a cuatro enlaces idénticos o diferentes elegidos entre P-R y P-OR y, unidos a las valencias eventualmente disponibles todavía de dicho átomo de P, sustituyentes escogidos entre O y OH libres o salificados por metales alcalinos, NH_4^+ , alcalino-térreos o los metales que participan en la deposición electrolítica del oro y de sus aleaciones.

10. Los grupos designados por el símbolo R, idénticos o diferentes, consisten en radicales orgánicos monovalentes o bivalentes. En este segundo caso, pueden o bien reunirse entre sí para formar ciclos, o bien constituir un puente con otro átomo de fósforo. R puede designar los sustituyentes siguientes:

15. 1) Un radical alifático lineal, ramificado o cíclico, saturado o no, que incluya o no al menos una función elegida entre los halógenos, CN, NH_2 , CO y OH, COOH y SO_3H libres, salificados como se ha mencionado anteriormente o esterificados.
20. 2) Un radical aromático mono- o policíclico sustituido o no por restos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, incluyendo o no, así como los sustituyentes, al menos una función como en 1) anterior.
25. 3) Un radical como en el punto 1) anterior incluyendo, además, al menos un sustituyente aromático.
- 30.



- co o heterocíclico que comprende al menos un N, O ó S, por su parte portadores o no de funciones según el punto 1) anterior.
5. 4) Un radical según los puntos 1), 2) ó 3) anteriores, interrumpido por al menos un átomo de N u O, estando ocupada la valencia libre de N por un H o un resto orgánico.
10. 5) Un radical como los descritos en 1) a 4) anteriores unido a un átomo de P tetravalente una de cuyas funciones incluye un protón lábil y en forma aniónica con el fin de compensar la carga catiónica del átomo de P tetravalente.

15. El número de átomos de C de los sustituyentes R está comprendido, preferentemente, entre 1 y 30, aunque este número puede superarse en algunos casos.

Así, entre los compuestos utilizables según la invención se encontrará, entre otros:

20. a) Fosfonios cuaternarios $R_4P^+X^-$, siendo X un anión derivado de un ácido orgánico o inorgánico o una función aniónica de uno de los grupos R.
- b) Oxidos de fosfinas R_3PO .
- c) Acidos fosfónicos $RPO(OH)_2$ libres, mono- ó diesterificados.
25. d) Acidos fosfínicos $RPO(OH)$ libres o esterificados.
- e) Fosfatos orgánicos $ROPO(OH)_2$, $(RO)_2PO(OH)$ y $(RO)_3PO$.

30. Evidentemente, se podrán encontrar los compuestos análogos a los mencionados anteriormente pero en los que algunos sustituyentes R van unidos al menos a un segundo átomo de P

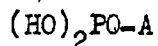


sustituído de manera simétrica o no con el primero.

- Los compuestos que se prefiere utilizar como aditivos en los baños sulfíticos para la deposición electrolítica de oro y sus aleaciones son ácidos fosfónicos, fosfínicos o mixtos (fosfono-fosfínicos) y sus derivados esterificados. Por consiguiente, pueden comprender uno o varios átomos de fósforo y sus funciones ácidas pueden ser libres, salificadas o esterificadas, parcial o totalmente. El hecho de que, en numerosos casos, los ésteres fosfóricos y fosfónicos son tan activos, o incluso más activos, que los ácidos libres en los presentes baños de oro, es sorprendente y totalmente inesperado. En efecto, aunque es de esperar que las funciones ácidas libres tengan una afinidad por los iones metálicos disueltos en el baño y, por ello, tengan una influencia en las propiedades electroquímicas de estos iones, no se comprende cómo puede ocurrir del mismo modo con las funciones estéricas. Hay que observar igualmente que los derivados halogenados y carbonilados de los presentes derivados órgano-fosforados son particularmente activos.

- Se pueden clasificar estos compuestos de manera más detallada como se expone a continuación.

1) Compuestos que contienen un grupo fosfónico con la fórmula



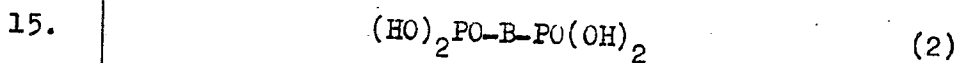
(1)

- en la que A designa una cadena alquilo o aralquilo lineal, ramificada o conteniendo al menos un ciclo, saturada o no, que contiene de 1 a 30 carbonos, algunos de los cuales llevan o no uno o varios sustituyentes elegidos entre OH, CN, los halogenados (Cl, Br ó I), grupos COOH ó SO₃H libres, salificados o es-



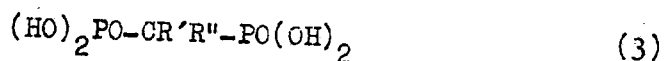
- terificados, grupos NR^1R^2 y el oxígeno (con el fin de constituir un carbonilo). Además, la cadena A, lleva o no, en su parte principal o en sus ramificaciones, una o varias funciones heterogéneas elegidas entre O y NR^3 . R^1 y R^2 se eligen entre H, los alquilos lineales o ramificados halogenados o no en C_1 a C_6 , por ejemplo CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , iso- C_3H_7 , $ClCH_2$, $ClCH_2-CHCl$, $(ClCH_2)_2-CH$, etc., CH_2COOH y CH_2SO_3H libres, salificados o esterificados, además, R^1 y R^2 pueden constituir, junto con el átomo de N un heterociclo de 5 ó 6 eslabones. R^3 tiene la misma significación que R^1 ó R^2 teniendo, además, la de un puente alquilénico unido a un posible segundo átomo de nitrógeno.

2) Compuestos que contienen al menos dos grupos fosfónicos con la fórmula



- en la que B designa una cadena alquilénica o aralquilénica de 1 a 30 C, lineal, ramificada o conteniendo al menos 1 ciclo, saturada o no, incluyendo o no al menos un sustituyente elegido entre OH, CN, los halógenos (Cl, Br ó I), grupos $COOH$, SO_3H ó PO_3H_2 libres salificados o esterificados, grupos NR^4R^5 y el oxígeno (grupo carbonilo). Además, la cadena B está interrumpida o no por funciones heterogéneas elegidas entre O y NR^6 . La definición de R^4 y R^5 es similar a la de R^1 y R^2 , pero comprende además, el grupo $(CH_2)_mPO_3H_2$ libre, salificado o esterificado ($m = 1,2$). R^6 comprende los mismos grupos que R^3 teniendo además el grupo $CH_2PO_3H_2$ libre, salificado o esterificado.

3) Compuestos que contienen al menos 2 grupos fosfónicos con la fórmula



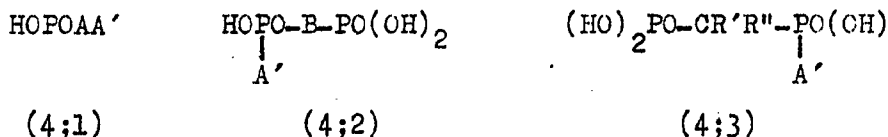


en la que R' designa un halógeno (Cl, Br ó I) o un OH (libre o esterificado); R'' representa H, un halógeno, un alquilo o un alquenilo lineal o ramificado en C₁ a C₆, sustituido o no por al menos un grupo escogido entre OH, CN, los halógenos (Cl, Br ó I) y grupos COOH, SO₃H, PO₃H₂ libres, salificados o esterificados y el oxígeno.

5.

4) Compuestos fosfínicos y fósforo-fosfínicos de fórmulas similares a (1), (2) y (3) anteriores, pero en los que la función OH de al menos uno de los átomos de fósforo ha sido sustituida por un grupo A' definido como para A anterior. Se tendrá entonces, por ejemplo, las fórmulas siguientes:

10.



en las que A, B, R' y R'' se definen como anteriormente y A'es, preferentemente, un alquilo lineal o ramificado sustituido o no por halógenos (Cl, Br ó I), OH ó NR¹R², definiéndose R¹ y R² como se ha dicho anteriormente.

15.

5) Compuestos fósforo-fosfínicos de fórmula similar a (2) anterior, cuya cadena B está interrumpida por 1 o varios grupos HOPO.

20.

En los compuestos citados, los alcoholes de los que se derivan las funciones esterificadas o esterificadas son preferentemente alcoholes inferiores halogenados o no, por ejemplo CH₃OH, C₂H₅OH, el propanol, el isopropanol, el butanol, el isobutanol, ClCH₂OH, Cl₂CHOH, ClCH₂OH, (ClCH₂)₂CHOH, etc.

25.

A título de ejemplo, mencionaremos a continuación una lista de los compuestos utilizables según la invención.



- En la fórmula de estos compuestos se ha representado, para mayor simplicidad, las funciones ácidas libres; queda entendido que, como se ha dicho anteriormente, estas funciones pueden estar parcial o totalmente salificadas o esterificadas. Esta
5. lista va seguida por una serie de referencias relativas a estos compuestos, por ejemplo a su obtención. Algunas de estas referencias, incluyen también otros compuestos utilizables según la invención que responden a las fórmulas (1) a (5) anteriores. En general, cuando estos compuestos se han obtenido inicialmente
10. en forma de ésteres, se les ha hidrolizado por los medios habituales, es decir, por ejemplo, por ebullición en un ácido o un álcali acuoso. En algunos casos, por ejemplo con ciertos compuestos de enlace P-CO, se ha observado sin embargo una ruptura del enlace fósforo-carbono durante la hidrólisis; en este
15. caso, sólo se ha utilizado como aditivo el éster. Las funciones ácidas libres han sido esterificadas por los medios habituales, por ejemplo por ebullición en un alcohol apropiado en presencia o en ausencia de un catalizador (por ejemplo H₂SO₄, HCl, BF₃, etc.).
20. Debe entenderse que la lista que sigue no es exhaustiva y que pueden utilizarse según la invención los compuestos vicinales, análogos y homólogos de los que se presentan.

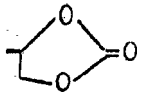
Compuestos de fórmula (1)

- | | | |
|-----|--|---|
| 25. | CH ₃ -CHOH-PO(OH) ₂ | HOCH ₂ -PO(OH) ₂ |
| | HOCH ₂ -CH ₂ -PO(OH) ₂ | HOC(CH ₃) ₂ -PO(OH) ₂ |
| | H ₅ C ₂ -CHOH-PO(OH) ₂ | (CH ₃) ₂ CH-CHOH-PO(OH) ₂ |
| | HOCH ₂ -CHOH-CH ₂ -PO(OH) ₂ | HOCH ₂ (CHOH) ₅ -PO(OH) ₂ |
| | HOCH ₂ -CO-CH ₂ -PO(OH) ₂ | H ₃ C-PO(OH) ₂ |
| | H ₅ C ₂ -PO(OH) ₂ | (H ₃ C)CH-PO(OH) ₂ |
| 30. | CH ₂ =CH-CH ₂ -PO(OH) ₂ | C ₆ H ₅ -CH ₂ -PO(OH) ₂ |

417762

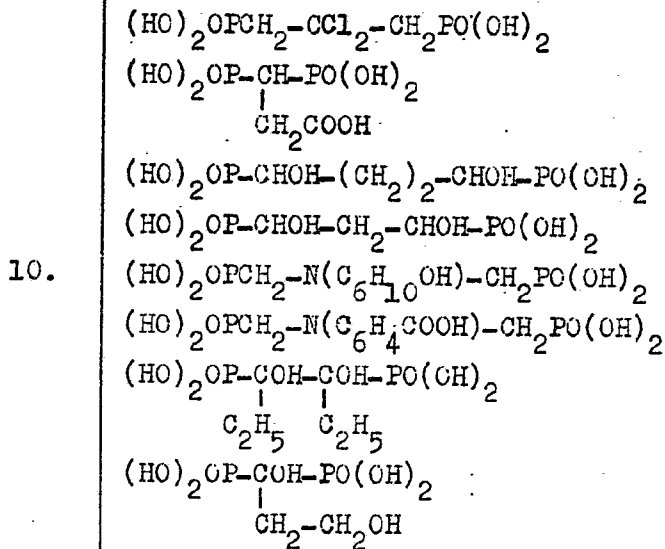
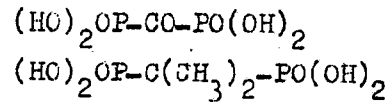
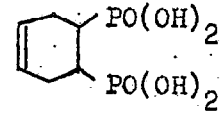
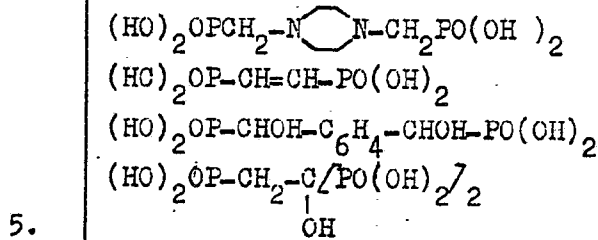


5. $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $\text{Cl}_3\text{C-CHOH-PO(OH)}_2$
 $\text{BrCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{Cl)OH-PO(OH)}_2$
 $\text{ClCH}_2\text{-C(CH}_2\text{Cl)OH-PO(OH)}_2$
 $\text{NC-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $\text{HN-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $\text{H}_6\text{C}_5\text{CO-NHCH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $(\text{HO})_2\text{OP-CH}_2\text{-COOH}$
 10. $(\text{HO})_2\text{OP-CHOH-COOH}$
 $(\text{HO})_2\text{OP-CH(CH}_3\text{)-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
 $(\text{HO})_2\text{OP-C(CH}_3\text{)OH-COOH}$
 $\text{CH}_3\text{-CO-PO(OH)}_2$

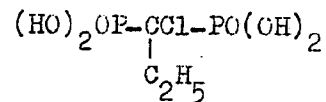
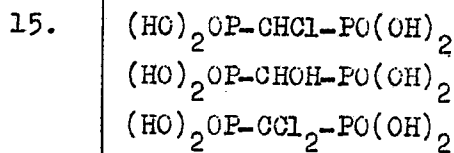
- $\text{Cl}_2\text{CH-PO(OH)}_2$
 $\text{ClCH}_2\text{-C(CH}_3\text{)OH-PO(OH)}_2$
 $\text{Cl}_2\text{CH-C(CH}_2\text{Cl)OH-PO(OH)}_2$
 $\text{NC-(CH}_2\text{)}_3\text{-PO(OH)}_2$
 $\text{CH}_3\text{NH-COCH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$

 $(\text{HO})_2\text{OP-CH(COOH)}_2$
 HC-NHCO-PO(OH)_2

Compuestos de fórmula (2)

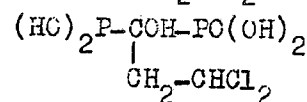
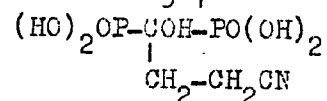
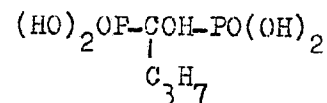
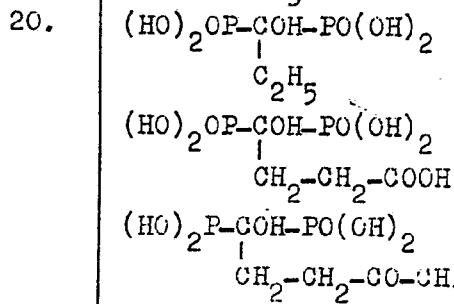
15. $(\text{HO})_2\text{OP-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $(\text{HO})_2\text{OP-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $(\text{HO})_2\text{OP-(CH}_2\text{)}_3\text{-PO(OH)}_2$
 $(\text{HO})_2\text{OP-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $\text{[(HO)}_2\text{OPCH}_2\text{]}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N[CH}_2\text{PO(OH)}_2\text{]}_2$ del que al menos una
 20. de las funciones ácidas está esterificada.
 $(\text{HO})_2\text{OPCH}_2\text{-N(CH}_2\text{COOH)-CH}_2\text{-N(CH}_2\text{COOH)-CH}_2\text{-PO(OH)}_2$
 $\text{[(HO)}_2\text{OPCH}_2\text{]}_2\text{N(CH}_2\text{)}_6\text{-N[CH}_2\text{PO(OH)}_2\text{]}_2$
 $(\text{HO})_2\text{OPCH}_2\text{-N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)-CH}_2\text{-N[CH}_2\text{PO(OH)}_2\text{]}_2$
 25. $(\text{HO})_2\text{OP-CH(NH}_2\text{)-PO(OH)}_2$
 $(\text{HO})_2\text{OP-CH(CH}_3\text{)-PO(OH)}_2$
 $(\text{HO})_2\text{OP-C(NH}_2\text{)-PO(OH)}_2$
 C_2H_5



Compuestos de fórmula (3)



en el que al menos una de las funciones ácidas está esterificada.

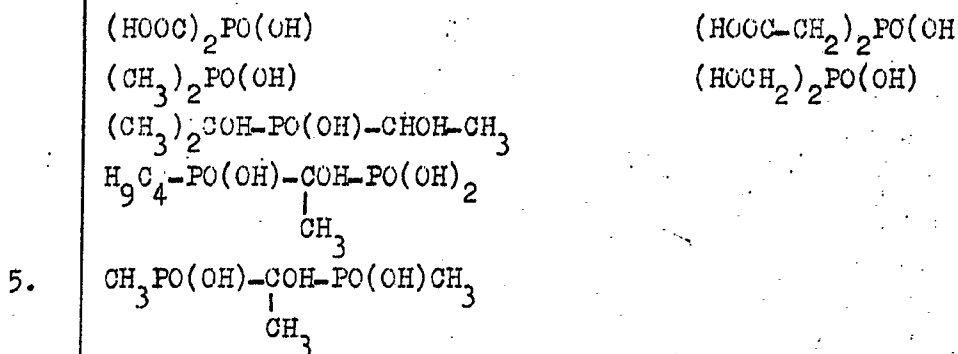
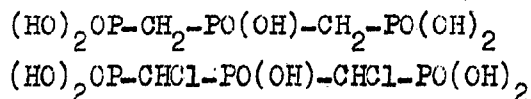
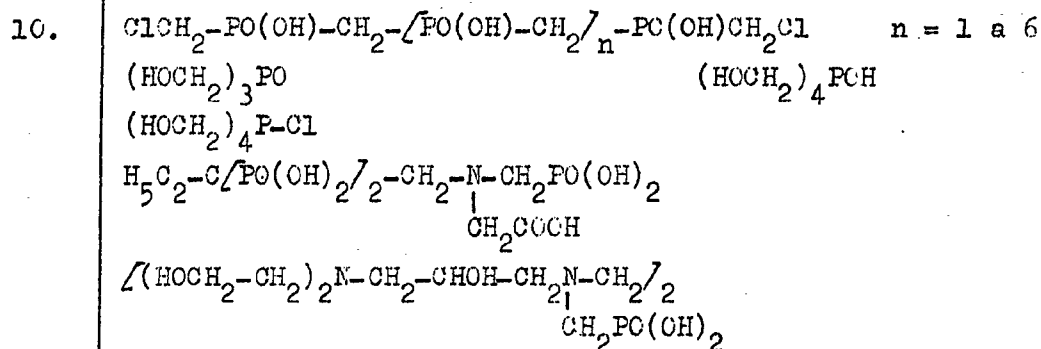


Compuestos de fórmula (4)

417762



- 11 -

Compuestos de fórmula (5)(6) Otros compuestos

15. Referencias: (las referencias a "Chemical Abstracts" se indican como C.A.).

G.M. KOSOLAPOFF: Organophosphorus Compounds,
John Wiley & Sons, Inc., New York (1958)

Liebigs Ann. 707, 35-43 (1967)

20. Bull. Soc. Chim. 1967 (4), 1345-53; 4186

Ber. Deutsch. Chem. Gesell. 100 (5), 1571-4 (1967); 57, 1023
(1924)

Monatsh. Chem. 99 (1), 166 (1968)

J. Phys. Chem. 71, 4194 (1967)

25. J. Am. Chem. Soc. 78, 4453, 4455 (1956)



C.A. 68, 24798; 68, 6882; 68, 95891; 67, 73652; 67, 43887; 67, 11549; 52, 241b; 50, 3993; 52, 7127a; 50, 11230g; 50, 10760g; 52, 3667; 51, 10366h.

Patente de la República sudafricana No. 6804.071.

5. Patentes de los Estados Unidos de América Nos. 3.309.342; 3.322.863; 3.314.957; 3.303.139; 3.351.558; 3.344.077; 3.372.209; 3.346.487; 3.497.313; 3.297.796.

Patentes Francesas Nos. 1.458.492; 1.458.566; 1.412.865; 1.134.796.

10. Patentes o publicaciones de solicitudes de patentes holandesas Nos. 66.10762; 65.14133; 66.06548.

Patentes o publicaciones de solicitudes de patentes alemanas Nos. 1.232.142; 1.943.577; 1.194.852; 1.235.836.

Patentes belgas Nos. 672.205; 619.619.

15. Patentes inglesas Nos. 941.706; 703.180; 703.381; 744.633.

Los baños sulfíticos para la deposición electrolítica del oro y de sus aleaciones, en los que rinden grandes servicios los presentes aditivos son conocidos, en general, por el técnico en la materia. Estos baños se describen, por ejemplo, en la patente suiza No. 506.628 y la patente inglesa No. 1.134.615. Estos baños contienen el oro en forma de sulfito de oro o de sulfito de oro complejo con una amina en cantidad que puede variar, por ejemplo de 0,5 a 30 g/l de metal. Contienen generalmente sulfitos alcalinos o de amonio, en cantidad que puede variar de 1 a 150 g/l, agentes quelantes o complejantes como ácidos e hidroxiaácidos orgánicos hidrosolubles, por ejemplo, los ácidos cítrico, láctico, glucónico, tártrico, málico, acético, las sales alcalinas o de amonio correspondientes o di- ó poliaminas. Una lista de tales aminas se da por

417762

- 13 -



- ejemplo en "Modern Coordination Chemistry" por J. LEWIS y R.G. WILKINS, Intersc. Publ., New York, página xiii y comprende, por ejemplo, etilendiamina (en), ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) y ácido dietilentriaminapentaacético y sus sales alcalinas o de amonio. La cantidad de estos aditivos no es crítica y depende esencialmente de la fórmula de los baños y del empleo al que se destinan. En general, se pueden utilizar concentraciones entre 0,1 y 100 g/l aproximadamente de estos ingredientes. Estos baños pueden contener igualmente diversos iones de metales que actúan como abrillantadores, por ejemplo As, Sb, Se ó que participan, cuando conviene en la formación de los depósitos de aleaciones de oro. Como tales, se puede citar los metales siguientes: Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Sn, Cu, Bi, Ga, In, Pb, Mn, Mo, Ag, Tl, Zr, V, W, e incluso, en algunos casos, los metales preciosos del grupo del platino. Estos iones de metales son aportados a los baños en forma de sales, quelatos o complejos hidrosolubles conocidos en la técnica de la galvanoplastia (ver a este respecto "Metal Finishing Guidebook Directory", Metals and Plastics Publ., Inc., Westwood, N.J., U.S.A.).
5. Preferentemente se utilizan los sulfatos; sulfitos, citratos y carbonatos de estos metales, a condición de que sean hidrosolubles. La cantidad de estos metales en los presentes baños puede variar entre amplios límites según el contenido de las aleaciones que hay que depositar. Puede estar comprendida, por ejemplo, entre 0,5 g y 150 g/l. No obstante, estos límites no son críticos y se puede permanecer por debajo de ellos o superarlos en ciertos casos. Así, cuando se añaden metales como abrillantadores únicamente, pueden ser eficaces en cantidades muy pequeñas, por ejemplo del orden del 1 a 500 mg/l solamente.
10. Estos baños contienen igualmente ácidos o bases orgánicas.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



gánicas o minerales, así como tampones, de manera que el pH pueda mantenerse dentro de ciertos límites según las prácticas habituales. Los pH operacionales de tales baños se encuentran comprendidos en general entre 5 y 11, aproximadamente; no obstante, para un baño dado, el pH de funcionamiento óptimo está comprendido entre límites muy estrictos.

Los baños de oro y sus aleaciones al sulfito en general funcionan entre límites de densidad de corriente muy estrictos. Por ejemplo, para un ejemplo típico de baño sulfito de oro-cobre en el que la densidad óptima de corriente se sitúa, hacia los 60°C, a aproximadamente 1 A/dm², no se aconseja operar con densidades de corriente por debajo o por encima de $\pm 20\%$ del valor citado, para no correr el riesgo de tener variaciones en la composición del depósito.

Por el contrario, en presencia de algunos de los aditivos utilizados según la invención, se podrá operar a $\pm 50\%$ del valor medio, prácticamente sin riesgos de variación de la naturaleza y las propiedades de la aleación. En otros casos, este intervalo podrá ser aún más amplio. Resulta de esta acción que la influencia de otros factores operatorios que están en relación directa con la conductibilidad del baño y por consiguiente con la densidad de corriente se reducirá considerablemente, por ejemplo con la temperatura, el pH, la concentración de los agentes de conducción, el modo y la velocidad de agitación, la distancia entre los ánodos y las piezas que hay que recubrir, etc. En general, la incorporación de estos aditivos fosforados permite obtener depósitos de calidad reproducible incluso en caso de variaciones muy importantes de las condiciones operatorias.

Las cantidades eficaces de los compuestos utiliza-

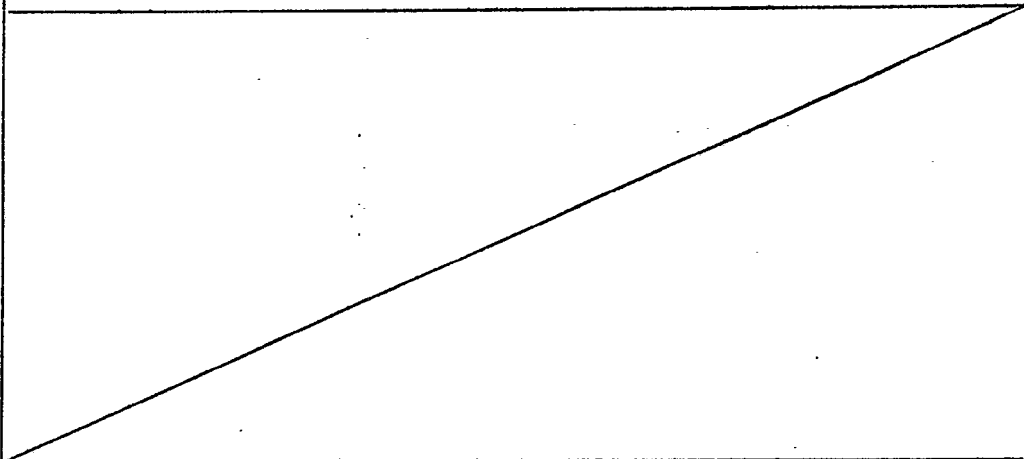


bles según la invención en los presentes baños varían entre límites alejados entre sí. Dependen, desde luego, de la estructura química de los derivados fosforados, del tipo de sustituyentes, de la naturaleza y del número de grupos funcionales.

5. En ciertos casos, bastan con algunos mg/l, por ejemplo 1 a 2 mg/l, en otros casos pueden convenir concentraciones más elevadas pueden llegar hasta 10 ó 100 g/l o incluso hasta el límite de solubilidad en el baño.

10. Los presentes aditivos pueden añadirse a los baños, según los casos, en forma de sustancias puras o de solución preparada en agua o líquidos hidrosolubles como el alcohol, la acetona, etc.

15. En la tabla 1 siguiente figura la composición de algunos baños sulfíticos de oro y de aleaciones de oro en los que los presentes aditivos fosforados prestan servicios importantes. Cuando se utilizan las formas no esterificadas de dichos aditivos, es indiferente incorporar a los baños los ácidos libres o sus sales alcalinas o de amonio a condición, desde luego, de que el pH del baño se ajuste finalmente al valor requerido, por ejemplo con NaOH ó H_2SO_4 .
- 20.



A 7762

- 16 -

- 16 - Pm

BAÑOS SULFÚRICOS DE ORO Y ALEACIONES DE ORO

417762

Concentraciones en g/l; concentraciones de los metales de la aleación en g de metal/l.

Ejemplo	Au	Cd	Ni	Zn	Cu	Sb	Acido orgánico	sulfito alcalino	Sal de Seignette	en	Quelante del tipo EDTA	pH ***	t°C	A/ dm ²
A)	10				20		50	10		50#	60	6,5-6,8	60	0,8-1,2
B)	8-35	4					15	20			40 ⁺ , 10 ⁺⁺	9,5-10	58	1,5
C)	8-30				0,1	0,3-1	20-50	100	20	80#	2-5	7 -7,5	65	0,8-1
D)	3-10	15	6								100			
E)	3-8	17	5-10		0,2						100			
F)	6	12		5							100			
G)	6	12		5	0,05						100			

Los baños citados contienen además de 0,2 a 5 g/l de uno o varios de los ingredientes siguientes:

- mono- o poliácidos orgánicos superiores, saturados o no (por ejemplo ácido sebáico, esteárico, linoláico, etc.).
- compuesto orgánico que incluye al menos un nitrógeno trivalente (por ejemplo ácido nicotínico, dipiridilo, trietanolamina, etc.).
- agentes humectantes del tipo del sulfonato de alquilo y/o de arilo, sulfato de sodio y de laurilo, PUEB**** etc.
- y eventualmente, de 0,01 a 5 g de los iones siguientes: Pb, Fe, Se, Hg, Cs, Pd, As, Sb, In, Co.

Au en forma de sulfito de oro simple o complejo con aminas por ejemplo en.

Cu, Cd, Ni, Zn, Sb, en forma de compuestos solubles (sales de ácidos inorgánicos, orgánicos, complejos).

en = etilendiamina.

EDTA = ácido etilendiaminetetraacético.

como sulfato, **** humectante vendido por CXY METAL PLATING INC (SUITS) S.A., AV. MICHES.

*** por adición de NH_4OH , otros hidróxidos alcalinos o ácidos como H_2SO_4 , H_3PO_4 etc.

+ tetrasódico, ++ disódico.

LA 7762

BAÑOS SULFITICOS DE ORO Y ALE

Concentraciones en g/l; concentraciones de los meta

Ejemplo	Au	Cd	Ni	Zn	Cu	Sb	Acido orgánico	sulfito alcalino	Sa Sei
A)	10				20		50	10	
B)	8-35	4					15	20	
C)	8-30				0,1	0,3-1	20-50	100	
D)	3-10	15	6						
E)	3-8	17	5-10		0,2				
F)	6	12		5					
G)	6	12		5	0,05				

Los baños citados contienen además de 0,2 a 5 g/l de uno o vari
 - mono- o poliácidos orgánicos superiores, saturados o no (por
 - compuesto orgánico que incluye al menos un nitrógeno triv
 - agentes humectantes del tipo del sulfonato de alquilo y/o de
 - y eventualmente, de 0,01 a 5 g de los iones siguientes: Pb,

Au en forma de sulfito de oro simple o complejo con aminas por
 Cu, Cd, Ni, Zn, Sb, en forma de compuestos solubles (sales de á
 en = etilendiamina.

BDEA = ácido etilendiaminatetraacético.

* como sulfato, **** humectante vendido por OXY BIAL FLUOR NG (

*** por adición de NH_4OH , otros hidróxidos alcalinos o ácidos como

+ tetrasódico, ++ disódico.

-16-0720



ORO Y ALEACIONES DE ORO

417762

de los metales de la aleación en g de metal/l.

Mito lino	Sal de Seignette	en	Quelante del tipo EDTA	pH ***	t°C	A/ dm ²
10		50 [#]	60	6,5-6,8	60	0,8-1,2
10			40 ⁺ , 10 ⁺⁺	9,5-10	58	1,5
10	20	80 [#]	2-5	7-7,5	65	0,8-1
			100			
			100			
			100			
			100			

uno o varios de los ingredientes siguientes:

ácidos (por ejemplo ácido sebáico, esteárico, linoléico, etc.).

amino trivalente (por ejemplo ácido nicotínico, dipiridilo, trietanolamina, etc.).

alquilo y/o de arilo, sulfato de sodio y de laurilo, PEGE etc.

metales: Pb, Fe, Se, Hg, Cs, Pd, As, Sb, In, Co.

aminas por ejemplo en.

sales de ácidos inorgánicos, orgánicos, complejos).

FINISIT NG (SUISSE) S.A., AVENCHES.

ácidos como H₂SO₄, H₃PO₄ etc.

417762

- 18 -



Se procedió a las pruebas de electrodeposición en las condiciones siguientes: temperatura: 57 - 60°C; densidad de corriente 0,5 A/dm²; agitación de débil a moderada; duración hasta obtener un depósito de al menos 20 μ en adelante.

5. Se ha comprobado que en las condiciones citadas el año de control no presentaba más que un margen muy pequeño de variación de las condiciones operatorias. En efecto, aumentando la densidad de corriente de 0,1 a 0,2 A/dm², se han observado quemaduras en los depósitos. Además, el poder de recubrimiento, es decir, la facultad de disimular las nuevas capas del depósito los defectos de superficie, era muy débil: por ejemplo, se ha observado que un depósito quemado por un exceso momentáneo de intensidad no volvía a la normalidad (no se cubría) después de volver a una densidad operatoria de 0,5 A/dm².
10. Hay que observar que por debajo de 0,5 A/dm², el revestimiento toma un color claramente amarillo.

20. Se han retirado partes alícuotas del baño mencionado y a cada una de estas partes se ha añadido 0,005 a 0,01 mol/l de uno de los aditivos organofosforado hidrosoluble que figuran en la tabla 2 siguiente, repitiendo las operaciones de placado descritas anteriormente.

25. Se ha observado entonces las diferencias derivadas de la presencia de dichos aditivos en los depósitos y en las condiciones operatorias. Las observaciones se han referido principalmente al poder de recubrimiento tal como anteriormente se ha definido, el estado de la superficie, es decir, el brillo del depósito y la extensión de la zona de variaciones de la densidad de corriente hasta la aparición de los defectos de placado. Los resultados obtenidos en los ejemplos 1 a 18
30. figuran en la tabla 2, en la que se encontrará la cantidad de



aditivo incorporado en g/l. El título de la aleación depositada es de 18-19 quilates (= 20% Cd y 2-3% Cu).

TABLA 2

Nº Ejem	ADITIVO ORGANO-FOSFORADO	Concent. g/l	Zona de densidad (de co- rriente	Estado super- ficial	Poder de re- cubrimiento
1	$\begin{array}{c} (\text{HO})_2\text{OP}-\text{COH}-\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	2	≈ 1	muy bueno	muy bueno
2	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{O})_2\text{OP}-\text{COH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1	≈ 1	muy bueno	muy bueno
3	$\begin{array}{c} (\text{HO})_2\text{OP}-\text{COH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,9	≈ 1	bueno	bueno
4	$(\text{HO})_2\text{OP}-\text{CHCl}_2$	0,8	≈ 1	bueno	bastante bueno
5	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{OP}-\text{COCH}_2$	0,8	≈ 1	bueno	bastante bueno
6	$\angle (\text{HO})_2\text{OP} / \text{CH}_2$	0,9	≈ 1	bueno	bueno
7	$\angle (\text{HO})_2\text{OP}-\text{CH}_2 / 2$	2	≈ 1	bueno	bueno
8	$\angle (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{OP}-\text{CH}_2 / 2$	1,5	≈ 1	bueno	bueno
9	$(\text{HO})_2\text{OP}-(\text{CH}_2)_3-\text{PO}(\text{OH})_2$	1	≈ 1	bueno	bueno
10	$(\text{HO})_2\text{OP}-\text{CH}_2\text{COOH}$	0,7	≈ 1	bastan- te bueno	bastante bueno
11	$\left[\begin{array}{l} \text{NaO} \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{O} \end{array} \right] \text{PO}-\text{CH}_2 \quad \begin{array}{l} 0 \\ 2 \end{array}$	1,6	≈ 1	bastan- te bueno	bueno



TABLA 2 (Continuación)

Nº Ejen	ADITIVO ORGANO-FOSFORADO	Concent. g/l	Zona de densidad de co- rriente	Estado super- ficial	Poder de recubri- miento
12	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ (\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}-\text{C}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ (\text{CH}_2)_2\text{OH} \end{array}$	1,8	≈ 0,2-0,3	bastante bueno	mediocre
13	$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1	0,2-0,3	mediocre	mediocre
14	$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2\text{PO}-\text{CONH}-\text{C}_4\text{H}_9$	1,3	0,2	bastante bueno	mediocre
15	$(\text{HO})_2\text{PO}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$	1,5	0,2-0,3	bastante bueno	mediocre
16	$(\text{HO})_2\text{OP}-\text{CO}-\text{PO}(\text{OH})_2$	1	≈ 1	muy bueno	muy bueno
17	$(\text{HO})_2\text{OP}-\text{CCl}_2-\text{PO}(\text{OH})_2$	1,1	≈ 1	muy bueno	muy bueno
18	$\left[\begin{array}{l} \text{H}_5\text{C}_2\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \right] \text{PO} \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2	1,5-2	muy bueno	muy bueno
Control	---	-	< 0,1	malo	nulo

Según los resultados de la tabla 2, se comprueba que algunos de los aditivos tienen una acción más marcada que otros. No obstante, no hay nada en la fórmula de estos diferentes aditivos que permita explicar las diferencias observadas.

Las cantidades de aditivos que figuran en la tabla



2 son muy pequeñas, pero la concentración de algunos de ellos puede aún disminuirse sin que se pierda excesivamente su eficacia. Por el contrario, aumentando su concentración se puede aún aumentar su eficacia hasta un punto, a partir del cual alcanza un máximo. El máximo varía considerablemente de un aditivo a otro. En general, por razones de economía, se prefiere trabajar a concentraciones cercanas a las indicadas en la tabla 2.

5. Se puede preparar los aditivos organofosforados de los ejemplos 1 a 18 como sigue (las temperaturas son en grados centígrados):

1. Difosfono-etil-hidroxi-metano

15. Ref: Patente belga 619.619. Se calentó durante 2 h a 160°C una mezcla de 164 g (2 mol) de ácido fosforoso H_3PO_3 y de 260 g (2,2 mol) de anhídrido propiónico. Se llevó el vapor la mezcla de reacción hasta que el destilado no fuese ya ácido. A continuación, se neutralizó el residuo con NaOH acuoso hasta un pH de 8. Acto seguido se diluyó este residuo en alcohol, lo que provocó la precipitación de la sal sódica del producto buscado; producción 30 g.

2. y 3. 1-cloro-2-hidroxi-2-fosfonopropano y su éster metílico

25. Ref.: C.A. 51, 12878e. Se calentaron durante 24 h a 120°C 29 g de fosfito dimetílico y 24,2 g de cloroacetona. El éster buscado se cristaliza por enfriamiento. Producción 32 g, F 63 - 65° después de cristalización en el ciclohexano.

30. Se calentaron durante 8 h en ebullición 25 g del éster mencionado en una mezcla de 100 ml de agua y 25 g de HCl concentrado. Después de enfriamiento, el ácido bruto se separó de la fase acuosa en forma de un producto viscoso rojizo que se cristalizó lentamente en reposo.

417762



4. Acido diclorometilfosfónico

- Ref.: Lieb. Ann. 679, 51 (1964). A una solución de 23,8 g de CHCl_3 en 500 ml de éter anhídrido, se añadió gota a gota una solución de 16,3 g de tris-dimetilamino-fosfina en 100 ml de éter anhídrido. Durante la adición (media hora), la temperatura se eleva gradualmente hasta 45°C. Se eliminó entonces el éter por evaporación y se añadió al residuo 100 ml de agua y 25 g de HCl concentrado. Se calentó durante 4 h en ebullición y después, por destilación de la mezcla, se obtuvieron 21 g del ácido buscado, Eb. 110-115°C (15 Torr.).

5. Acetilfosfonato dimetilico

- Ref.: C.A. 41, 88d; 42, 4132i. A - 5°C, se añadieron gota a gota 31 g de fosfito trimetilico a 19,5 g de cloruro de acetilo. Después de una noche de reposo, se destiló la mezcla y se obtuvieron 18 g del éster buscado, Eb. 75 - 78°C/15 Torr.

6. Difosfonometano

- Ref.: J. Chem. Soc. 1947, 1465. En un matraz dotado de un refrigerante de reflujo provisto de una salida de destilación lateral para recoger productos volátiles, se calentó progresivamente de 130°C a 150°C durante un período de 5 h una mezcla de 142,5 g (0,53 mol) de diyodometano y 157 g (0,94 mol) de fosfito trietilico. Durante la reacción, se recogieron 30 g de yoduro de etilo. A continuación se destiló la mezcla de reacción y se separó la fracción Eb. 100-120°C/0,5-1 Torr. (15,3 g). Esta fracción, consistente en difosfonometano tetraetilico, se hidrolizó durante 6 h entre 150 ml de HCl concentrado hirviendo. Después de eliminación del HCl bajo presión reducida, se cristalizó el residuo en una mezcla agua-ácido acético, con el fin de obtener 2,3 g de producto F. 203-206°C. La estructura del producto se confirmó por espectrografía IR y de RMN.



417762

7. y 8. 1,2-Difosfonoetano y su éter etílico

5. Ref.: J. Chem. Soc. 1947, 1465. En un aparato similar al utilizado para la preparación anterior, se calentó progresivamente hasta unos 150°C (5 - 6 h) una mezcla de 157 g (0,95 mol) de fosfito trietilico y 100 g (0,53 mol) de bromuro de etileno. Durante la reacción, se recogieron, por destilación, 65 g de bromuro de etilo. Hacia el final del período de calentamiento se elevó la temperatura a 170°C, y se dejó enfriar.

10. Por destilación de la mezcla de reacción, se obtuvieron 66,6 g de éster tetraetilico, Eb. 140-8°C/0,5-1 Torr.

15. Se hidrolizaron 40 g del éster citado durante 6 h en 400 ml de HCl concentrado hirviendo. Después de eliminación del HCl a presión reducida, se obtuvieron 24 g del ácido difosfónico buscado, F. 207 - 211°. La estructura del producto quedó confirmada por espectografía IR y de RMN.

9. 1,3-Difosfonopropano

20. Ref.: J. Chem. Soc. 1947, 1465. Se procedió como para el preparado anterior, a partir de 157 g (0,94 mol) de $(EtO)_3P$ y de 107,6 g (0,53 mol) de 1,3-dibromopropano, durante 5 h, a 130 - 170°C. Después de haber eliminado 59,2 g de bromuro de propilo, se recogieron por destilación 56,5 g del éster etílico del 1,3-difosfonopropano, Eb. 156 - 165°C/0,5-1 Torr.

25. Por hidrólisis del éster citado en 600 ml de HCl concentrado hirviendo (6 h), se obtuvieron 30 g de ácido bruto, F. 149 - 155°.

10. $(HO)_2OP-CH_2COOH$

30. Ref.: C.A. 41, 700. En 200 ml de xileno anhídrido, se colocaron 55,2 g (0,4 mol) de fosfito dietílico y 27,2 g (0,4 mol) de etilato sódico. Enfriando de manera que la temperatura se mantuviese hacia 0,10°C, y no sobrepasaran en ningún momento

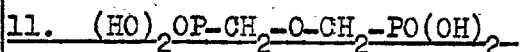


los 20°C, se añadieron gota a gota 66,8 g (0,4 mol) de bromoacetato de etilo. Se separó el NaBr formado, por centrifugación, y después se destiló la mezcla de reacción. De esta forma se obtuvo el etoxicarbonilmetilfosfonato dietílico, Eb. 80 - 85°C/1 Torr.

5.

Se hidrolizaron 4,62 g de este éster durante 20 h en 100 ml de HCl hirviendo y se obtuvo 0,8 g del ácido buscado, F. 138 - 141°. La estructura del producto quedó confirmada por espectrografía IR y RMN.

10.



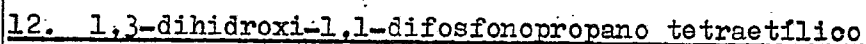
Ref.: C.A. 1943, 3049. En 250 ml de xileno anhídrido, se colocaron 74,8 g (0,58 mol) de fosfito dietílico y 39,44 g (0,58 mol) de etilato sódico. Se añadió lentamente, enfriando al mismo tiempo, 25 ml (0,29 mol) de éter di-(clorometílico) y después se calentó durante 3 h a 90°C. Después de separación del NaCl formado, se destiló la mezcla y se obtuvieron 37 g del éster tetraetílico del producto buscado.

15.

El éster fué colocado en 300 ml de HCl concentrado y se calentó durante 20 h en ebullición. Después de evaporación de los productos volátiles bajo presión reducida, se volvió a disolver el residuo en 100 ml de agua y se filtró la solución, en caliente, después de adición de 2 g de carbón activo. Acto seguido se neutralizó hasta un pH de 8 (NaOH), y se evaporó el agua. El producto que cristalizó en reposo estaba constituido por la sal disódica del diéster etílico simétrico del producto buscado.

20.

25.



Ref.: J. Am. Chem. Soc. 78, 4453 (1956). Se añadieron lentamente, bajo agitación, 69 g de fosfito dietílico a 18 g de β -propiolactona conteniendo, como catalizador, 4 ml de trietila-

30.



mina. Durante la adición (media hora), la temperatura alcanzó progresivamente los 100°C. Se siguió agitando otras 4 h a la temperatura del ambiente, después de lo cual se abandonó la mezcla una noche.

5. Por destilación, después de eliminación del exceso de fosfito dietílico, se obtuvieron 26 g de producto Eb. 130 - 133°C/15 Torr.

13. 2-hidroxietilfosfonato dietílico

10. Ref.: J. Am. Chem. Soc. 78, 4453 (1956). Se añadió lentamente sin dejar de agitar, 34,5 g de fosfito dietílico a 18 g de β -propiolactona conteniendo, como catalizador, 4 ml de trietilamina. Durante la adición (media hora), la temperatura sube progresivamente hasta los 125°C. Se mantuvo a la mezcla otras 4 h en agitación y después se dejó reposar durante la noche.

15. Se destiló la mezcla y, después de haber eliminado una fracción consistente en fosfito dietílico, se recogieron 12 g del éster dietílico anteriormente citado, Eb. 110 - 115°C/15 Torr. El producto fué identificado por espectografía IR de RMN y análisis elemental.

20. 14. N-butilacetamidofosfonato dietílico

25. Ref.: Patente canadiense No. 509.034. Se añadieron gota a gota y enfriando energicamente, 25 g de isocianato de butilo a una solución de 0,4 g de Na en 34,5 g de fosfito dietílico, de forma que se mantuviese la temperatura por debajo de 50°C. Después de una noche de reposo, se obtuvieron 12,5 g del éster buscado F. 32 - 3°C.

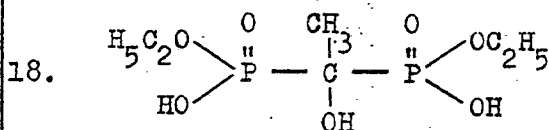
30. 15. Producto de reacción entre la glucosa y H_3PO_3 . En 250 ml de H_2O se agitan durante 24 h, a la temperatura ordinaria, 45 g de glucosa y 20,5 g de ácido ortofosforoso. Después de evaporación del agua, se lava el residuo con alcohol y se colo



ca en el secador, donde cristaliza lentamente. Producción 51 g.

16. y 17. Difosfono-diclorometano y difosfonocarbonilo (sales de Na y ésteres etílicos)

- 5. Ref.: J. Org. Chem. 32, 4111 (1967). Se procedió a la cloración o bromación del metileno difosfonato tetraetílico (ver anteriormente) por la acción directa del halógeno correspondiente o por medio del hipohalogenito correspondiente. Los halógenos fueron eliminados por hidrólisis alcalina dispuesta de tal forma que se obtuviera el diéster carbonilado. Los ácidos y sales sódicas correspondientes se obtuvieron de la manera que se describe en la referencia anteriormente citada.



- 15. Ref.: Patente belga No. 619.619. Se preparó el ácido libre (75,5 g) del compuesto indicado según el método descrito para el compuesto 1. anterior, a partir de 82 g (1 mol) de H₃PO₃ y de 110 g (1,1 mol) de anhídrido acético.

20. Para la esterificación, se calentaron durante 10 horas en ebullición 50 g del ácido mencionado en 500 ml de etanol. Después de eliminación del exceso de alcohol, se obtuvo un residuo viscoso incoloro cuya titulación y análisis confirmaron la naturaleza de diéster-diácido. Este producto se utilizó en la forma en que se presentaba, en los baños de placado.

25. Se comprobó con sorpresa que su actividad en los baños para la deposición electrolítica de las aleaciones de oro eran más marcadas que la del tetraácido libre.

Para poner de otro modo de relieve los efectos de los presentes



aditivos organofosforados en los baños sulfíticos de oro y sus aleaciones, se procedió como sigue:

Se preparó un baño para la deposición electrolítica de aleaciones de oro por medio de los ingredientes siguientes:

5.

<u>Ingredientes</u>	<u>Concentración</u>
Au (como sulfito)	4 g/l
Ni (como NiSO ₄ .6H ₂ O)	12 g/l
Cd (como CdSO ₄)	10,6 g/l
10. Cu (como completo DTPA)	0,05 g/l
Na ₂ SO ₃	25 g/l
Acido cítrico	25 g/l
EDTA disódico 2H ₂ O	115 g/l
pH	9,5 g/l

15.

A partes de este baño se añadieron algunos de los aditivos organofosforados a la concentración de 0,005 mol/l y se midieron a 60°C las curvas de polarización electrolítica, es decir, las curvas constituidas por los valores de intensidad de corriente obtenidos en función del potencial establecido entre dos electrodos standard de referencia. Las medidas

20.

se hicieron con el aparato siguiente: potencioestato WENKING-68TSI-GERHARD BANK ELECTRONIK acoplado a un generador de función (Hewlett-Packard modelo 3310A) y a un registrador XY de precisión. La variación de diferencia de potencial aplicada

25.

era de forma: triangular de frecuencia 5×10^{-4} Hz y se escalonaba en 2V aproximadamente en unos 30 minutos. El electrodo de referencia era de calomelano saturado ($E_0 = 0,2154 \pm 0,0006$ V a 60°C). Un dispositivo adecuado hacía posible la utilización de 3 grados estabilizados y reproducibles de agitación

30.

laminar: agitación débil (3 m/min); media (7 - 8 m/min) y fuer



te (20 - 21 m/min). La superficie catódica (latón predorado) era de 20 cm², la del contra-electrodo (titanio platinado) de 60 cm². El volumen de la solución era de 600 ml; estaba estabilizada por termostato a \pm 0,1°C.

5. Las figuras 1 a 7 indican los resultados obtenidos. En cada figura la curva (a) representa el comportamiento del baño mencionado sin aditivo (control), y la curva (b) reduce el efecto de uno de los aditivos. El examen de estas curvas muestra que, en la mayoría de los casos, el efecto de los aditivos es el de desplazar la curva hacia la derecha y, en general, darle una pendiente más inclinada. Esta comprobación está en correlación con una uniformización de los potenciales de electrodeposición de los metales que constituyen la aleación de oro depositada. El título de esta aleación es de unos 18 quilates con aproximadamente un 20 % de Cd.

10. La figura 1 se refiere al aditivo del ejemplo 1,
La figura 2 se refiere al aditivo del ejemplo 5,
La figura 3 se refiere al aditivo del ejemplo 6,
La figura 4 se refiere al aditivo del ejemplo 12,
20. La figura 5 se refiere al aditivo del ejemplo 13,
La figura 6 se refiere al aditivo del ejemplo 18,
La figura 7 se refiere, a título comparativo, al tetraácido
 $(HO)_2PO-C(CH_3)OH-PO(OH)_2$ correspondiente al aditivo del ejemplo 18.

25. NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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



5. corresponde a una solicitud de Patente presentada en Suiza, con el No. 11975/72 de 10 de agosto de 1.972 y de 6 de agosto de 1.973, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL FUNCIONAMIENTO Y CONDICIONES DE TRABAJO DE BAÑOS SULFITICOS PARA LA DEPOSICION ELECTROLITICA DE ORO Y ALEACIONES DE ORO"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1. Procedimiento para mejorar el funcionamiento y condiciones de trabajo de baños sulfíticos para la deposición electrolítica de oro y aleaciones de oro, caracterizado porque comprende incorporar en los baños compuestos orgánicos, estables, hidrosolubles, del fósforo de valencia 4 ó 5 que comprenden al menos un átomo de fósforo que incluye de 1 a 4 enlaces, idénticos o diferentes, escogidos entre P-R y P-OR, y sustituyentes unidos a las valencias eventualmente disponibles todavía de dicho átomo de fósforo, escogidos entre O y OH libres o salificados, representando los símbolos R, idénticos o diferentes, radicales orgánicos monovalentes o bivalentes.
15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los sustituyentes R bivalentes o bien forman conjuntamente un ciclo, o bien constituyen un puente con al menos otro átomo de fósforo.
20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R es un radical alifático lineal, ramificado o cíclico, saturado o no, que incluye o no al menos una función escogida entre los halógenos (Cl, Br o I), CN, NH₂, CO, OH, COOH y SO₃H libres, salificadas o esterificadas.
25. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado
- 30.

m/e



5. terizado porque R es un radical aromático mono- o policíclico, sustituido o no por restos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que incluyen o no, así como los sustituyentes, al me nos una función escogida entre los halógenos (Cl, Br ó I), CN, NH₂, CO, OH, COOH y SO₃H libres, salificadas o esterificadas.
10. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R es un radical alifático lineal, ramificado o cíclico, saturado o no, que incluye o no al menos una función escogida entre los halógenos (Cl, Br ó I), CN, NH₂, CO, OH, COOH y SO₃H libres, salificadas o esterificadas y que incluye, además al menos un sustituyente aromático o heterocíclico que comprende al menos un átomo de N, O ó S, los cuales son por su parte portadores o no de funciones definidas como anteriormente se ha dicho.
15. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el radical R está además interrumpido por al menos un átomo de oxígeno o de nitrógeno, estando ocupada la valencia libre de éste último por el hidrógeno o un resto orgánico.
20. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aditivos son ácidos mono-, di- ó plurifosfónicos, cuyas funciones ácidas son libres o parcial o totalmente esterificadas por alcoílos inferiores halogenados o no.
25. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aditivos son ácidos fosfínicos o fosfinofosfónicos cuyas funciones ácidas están libres o parcial o totalmente esterificadas por alcoílos inferiores, halogenados o no.
30. 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aditivos son compuestos que contienen un

ME



417762

- grupo fosfónico de fórmula $(HO)_2POA$ (1) en la cual A es una cadena alquilo o aralquilo lineal, ramificada o conteniendo al menos un ciclo, saturada o no, conteniendo de 1 a 30 átomos de carbono, algunos de los cuales llevan o no uno o varios sustituyentes elegidos entre OH, CN, los halógenos (Cl, Br o I), grupos $COOH$ o SO_3H libres, salificados o esterificados, grupos NR^1R^2 y oxígeno (de manera que constituya un carbonilo, incluyendo o no la cadena A, en su parte principal o en sus ramificaciones, una o varias funciones heterogéneas escogidas entre O y NR^3 , escogiéndose R^1 y R^2 entre H, alquilos lineales o ramificados halogenados o no en C_1 a C_6 , CH_2COOH y CH_2SO_3H libres salificados o esterificados, pudiendo constituir además R^1 y R^2 , con el átomo de N, un heterociclo de 5 ó 6 eslabones, y teniendo R^3 la misma significación que R^1 ó R^2 con, además, la de un puente alquilénico unido a un posible segundo átomo de nitrógeno.
- 5.
 - 10.
 - 15.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aditivos son compuestos que contienen al menos 2 grupos fosfónicos de fórmula $(HO)_2OP-B-PO(OH)_2$ (2) en la que B es una cadena alquilénica o aralquilénica de 1 a 30 átomos de carbono lineal, ramificada o conteniendo al menos un ciclo, saturada o no, incluyendo o no un sustituyente escogido entre OH, CN, los halógenos (Cl, Br ó I), unos grupos $COOH$, SO_3H , ó PO_3H_2 libres, salificados o esterificados, unos grupos NR^4R^5 y el oxígeno (grupo carbonilo), estando o no la cadena B interrumpida por funciones heterogéneas escogidas entre O y NR^6 y escogiéndose R^4 y R^5 entre H, los alquilos lineales y ramificados, halogenados o no en C_1 a C_6 , CH_2COOH , CH_2SO_3H y $(CH_2)_nPO_3H_2$ ($n = 1, 2$) libres, salificados o esterificados, pudiendo constituir R^4 y R^5 , además, con el átomo de nitrógeno,
- 20.
 - 25.
 - 30.

ME



un heterociclo de 5 ó 6 eslabones y teniendo R⁶ la misma signi
ficación que R⁵ ó R⁶ y, además, la de un puente alquilénico
que se une a un posible segundo átomo de nitrógeno.

5. 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte
rizado porque los aditivos son compuestos que contienen al
menos 2 grupos fosfónicos de fórmula (HO)₂OP-CR'R"-PO(OH)₂ (3)
en la que R' es un halógeno (Cl, Br o I) o un OH (libre o este
rificado); R" representa H, un halógeno, un alquilo o un alque
nilo lineal o ramificado en C₁ a C₆, sustituido o no por al me
10. nos un grupo escogido entre OH, CN, los halógenos (Cl, Br o I),
unos grupos COOH, SO₃H, PO₃H₂ libres, salificados o esterifica
dos, y el oxígeno (grupos CO).

15. 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte
rizado porque los aditivos son compuestos fosfínicos o fosfo
no-fosfínicos que tienen fórmulas similares a las fórmulas (1),
(2) ó (3) anteriores, en los que un grupo OH unido a al menos
uno de los átomos de fósforo se sustituye por un grupo A' que
designa una cadena alquilo o aralquilo lineal, ramificada o
conteniendo al menos un ciclo, saturada o no, conteniendo de 1
20. a 30 átomos de carbono, algunos de los cuales llevan o no uno
o varios sustituyentes escogidos entre OH, CN, los halógenos
(Cl, Br ó I), unos grupos COOH ó SO₃H libres, salificados o es
terificados, unos grupos NR¹R² y oxígeno, (de forma que consti
tuya un carbonilo), incluyendo o no la cadena A', en su parte
25. principal o en sus ramificaciones, una o varias funciones hete
rogéneas escogidas entre O y NR³, escogiéndose R¹ y R² entre H,
unos alquilos lineales o ramificados, halogenados o no en C₁ a
C₆, CH₂COOH y CH₂SO₃H libres, salificados o esterificados, pu
diendo además constituir R¹ y R², con el átomo de N un hetero
30. ciclo de 5 ó 6 eslabones, y teniendo R³ la misma significación

ME



que R¹ o R³ y, además, la de un puente alquilénico unido a un posible segundo átomo de nitrógeno.

13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque A' es un alcohol lineal o ramificado de 1 a 6 C, sustituido o no por al menos un halógeno (Cl, Br o I), OH ó NR¹R², definiéndose R¹ y R² como anteriormente.

14. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque en la fórmula (2) la cadena está interrumpida por uno o varios grupos HOPO.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 y 12, caracterizado porque los alcoholes de los que se derivan las funciones esterificadas son alcoholes inferiores halogenados o no.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 15, caracterizado porque los alcoholes se escogen entre CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₇OH, iso-C₃H₇OH, C₄H₉OH, iso-C₄H₉OH, ClCH₂OH, Cl₂CHOH, Cl₃COH, ClCH₂-CH₂OH, ClCH₂-CHClOH, ClCH₂-CH₂-CH₂OH y (ClCH₂)₂CHOH.

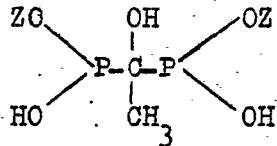
17. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aditivos se escogen entre los ácidos, sales y ésteres mono- y plurihidroxialcoilfosfónicos mono- y plurihalogenoalcoilfosfónicos, cianoalcoilfosfónicos, amino- y alcoilaminofosfónicos, cetofosfónicos, halogenacetofosfónicos, halogenhidroxifosfónicos, oxicarbonilfosfónicos, halogenooxicarbonilfosfónicos, oxicarbonilcetofosfónicos, hidroxicetofosfónicos, amidoalcoilfosfónicos, aminoalcoilfosfónicos, oxaalcoilfosfónicos, que incluyen al menos un grupo fosfónico y al menos un átomo de carbono.

18. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aditivos se escogen entre los compuestos

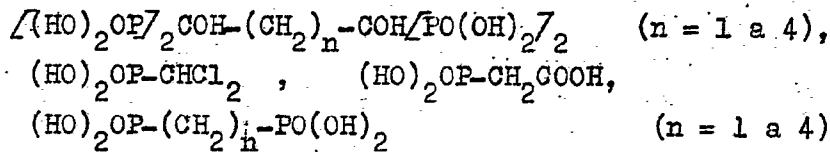
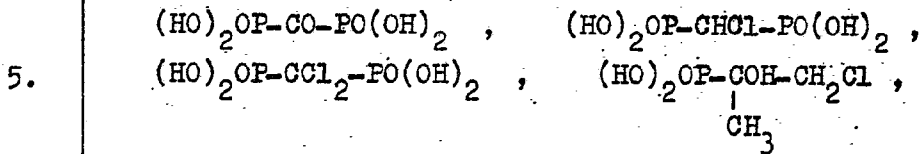
M/E



siguientes:



siendo Z un alquilo halogenado o no en C₁ a C₆.



10. sus sales alcalinas o de amonio y sus ésteres, parciales o totales de alcoholes en C₁ a C₆ halogenados o no.

15. 19. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño contiene de 0,5 a 30 g/l de oro, 1-150 g de sulfito alcalino o de amonio, 0,1 a 100 g/l de agentes quelantes elegidos entre los ácidos e hidroxiaácidos orgánicos y las di- o poliaminas libres o polisustituídas por grupos acéticos, 0 a 150 g/l de uno o varios metales que actúan como abrillantadores o como metales de aleación con el oro y escogidos entre Co, Ni, Zn, Cd, Cu, In, Pb, As, Sb y Se presentes en forma de sales de ácidos minerales u orgánicos o de quelatos hidrosolubles, ácidos, bases o tampones en cantidad suficiente para mantener el pH a un valor aproximadamente constante en el intervalo de 5 a 11 durante la electrolisis y una cantidad suficiente de al menos uno de los aditivos organofosforados para que la calidad de los depósitos no quede afectada por variaciones imprevistas de los parámetros operatorios.

20. 20. Procedimiento para mejorar el funcionamiento y condiciones de trabajo de baños sulfíticos para la deposición

ME

