

425.749

Int. Cl.:	C25D 3/50
PATENTE DE INVENCION	

Case OXY-130

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BAÑOS GALVANICOS SULFITICOS, SIN CIANURO, PARA LA ELECTRODEPOSICION DE PALADIO O SUS ALEACIONES.

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar y mantener un baño electrolítico o galvánico sulfítico, sin cianuro, para la electro-deposición del paladio y de sus aleaciones.

5 Existen ya numerosos procedimientos y baños electro

líticos, para revestir piezas conductoras, o hechas conductoras de electricidad, de un depósito electrolítico de paladio o de sus aleaciones con metales comunes o preciosos. Para la preparación de tales baños, se han empleado gran
5 variedad de sales y, más particularmente, de complejos cuyo grado de coordinación está a veces mal definido.

Así, se han utilizado baños preparados a partir de cianuros complejos de paladio, por ejemplo, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2$ (patente de los EE.UU. n° 1.991.995), de nitratos de paladio en un medio amoniacal (Electroplat. Met. Finishing 15,
10 20 (1962), o de nitrato de paladio y de potasio (patente de los EE.UU. n° 1.993.623).

También se han utilizado, para tales baños, derivados halogenados, por ejemplo los halogenuros de paladio tetramina (patente alemana n° 1.262.722, patente rusa n°
15 280.153, patente inglesa n° 1.143.178) y el hidróxido de diclorodiamina paladio (patente francesa n° 1.417.567).

Se conocen, además, los baños en nitritos de paladio (Metal Finishing Guidebook & Directory, Westwood N.J., USA
20 p. 335-337), al hidróxido tetramina de paladio (patente rusa n° 291.988), y otros que contienen complejos de paladio con moléculas orgánicas, por ejemplo el tetraacetato de ciclohexanodiamina paladio, el cloruro de etilendiamina paladio y el sulfato correspondiente (patente inglesa n°
25 1.051.383), y las sales de paladio y de urea (solicitud de patente alemana n° 1.796.110).

Los baños mencionados antes tienen un pH generalmente neutro o alcalino, siendo los baños ácidos aparentemente más difíciles de controlar. Sin embargo, recientemente
30 se ha descrito un baño áltamente ácido al nitrato de pala-

dio, que contiene una pequeña proporción (5-20 %) de sulfido de paladio (solicitud de patente alemana nº 2.105.626).

5 Aunque los baños antedichos presentan ciertas ventajas, también tienen inconvenientes. Así, en general, los depósitos de paladio y sus aleaciones obtenidos según los procedimientos conocidos, son objeto de fuertes tensiones internas que pueden dar lugar a fisuras o grietas cuando el grueso del depósito pasa de cierto valor crítico, por ejemplo 5 a 10 μ . Estos depósitos son igualmente muy porosos.

10 Por otro lado, cuando se utilizan baños a base de nitratos o de nitritos, y particularmente ante sulfitos y abrillantadores o quelatantes orgánicos, a veces se constata un indeseable ennegrecimiento de los depósitos.

15 Incluso, en los baños ricos en halogenuros, se observa la formación de halógenos libres en los ánodos lo que, por oxidación, acorta la duración de éstos.

20 Finalmente, se notará que la presencia de cianuros en los baños electrolíticos es altamente indeseable, a causa de su toxicidad y de los problemas ligados a los tratamientos de las aguas residuales.

25 El baño de esta invención no presenta estos inconvenientes. Se caracteriza por el hecho de que el paladio que contiene está bajo la forma de iones paladio-tetracoordinados, con un grado de oxidación 2, por el hecho de que su contenido en iones halógenos es nulo o, al menos, tal que la relación molar halógeno/Pd sea inferior a 10, por el hecho de que no contiene prácticamente ni nitratos ni nitritos, y que su pH se sitúa entre 7 y 12.

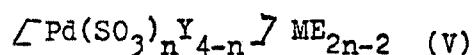
30 El procedimiento para la preparación del baño elec-

trolítico según esta invención se caracteriza porque, para su montaje, es decir, su preparación inicial, aparte de los ingredientes habituales que entran en la composición de los baños electrolíticos, se disuelven en una solución acuosa básica de un sulfito alcalino o de amonio, al menos un derivado del paladio escogido entre los compuestos de fórmulas: $(PdX_{n+1}Y_{3-n})ME_{n-1}$ (I),

$(PdZ_nY_{4-n})ME_{2n-2}$ (II), $(PdQ_nY_{4-n})ME_{3n-2}$ (III) y el

ión $(PdY_4)^{+2}$ (IV) acompañado por los aniones X, Z ó Q,

siendo éstos, respectivamente, mono-, bi- y trivalentes, donde Y significa una función de monocoordinación de electrovalencia cero formando parte de un grupo que comprende una o varias de estas funciones, ME designa un catión monovalente o la m-ésima parte de un catión de valencia m, n y m valen de 1 a 3, y para su recarga de conservación en él se disuelve un derivado de fórmula



donde Y, ME y n son según se definen anteriormente; de modo que la relación molar del grado de halogenuros de la solución respecto al del paladio queda por debajo de 10.

Los metales que pueden formar depósitos de aleaciones con el paladio por electrolisis del presente baño, son muy variados. Prácticamente, la mayoría de los metales comunes y preciosos pueden convenir. Por ejemplo, se mencionan Cd, Cr, Co, Cu, Ga, Au, In, Fe, Pb, Mo, Ni, Ag, Sn, V y Zn. Sin embargo, en algunos casos especiales, se pueden

también incorporar al presente baño metales tales como As, Sb, y Bi o metales nobles del grupo del platino, como Pt, Rh, Ru, Ir y Os. Estos metales pueden encontrarse en el baño, bajo forma de sus sales o complejos hidrosolubles utilizados generalmente en galvanoplastia, exceptuando, bien entendido, nitratos y nitritos. Preferentemente, se utilizarán como sales de estos metales, halogenuros, sulfatos, sulfitos, fosfatos, o pirofosfatos, sales con ácidos orgánicos, acetatos por ejemplo, o quelatos con quelatantes usuales como por ejemplo el etileno diamina (en), el ácido etileno diamina tetraacético (EDTA) y el ácido etileno diamina tetrametilfosfónico (EDTP). Es evidente que la naturaleza de estos diferentes compuestos metálicos debe ser escogida en función de su compatibilidad y solubilidad mutua en el baño.

El presente baño puede contener, bien entendido, uno o varios de los metales de aleaciones antedichas, con vistas a proveer depósitos de aleaciones a 2, 3 o varios componentes metálicos. En el presente baño, la concentración del paladio y de otros metales de aleaciones se dictará por diferentes criterios como, por ejemplo, las condiciones operatorias del baño: densidad de corriente, temperatura, grado de agitación, etc., y las propiedades que se desea conferir al paladio o a la aleación de paladio a depositar: propiedades mecánicas, aspecto, grado etc. De manera general, el grado de una aleación depositada depende de las proporciones relativas de los iones metálicos presentes en el baño. Sin embargo, esta relación no es lineal pues, para una proporción dada, se puede modificar el grado de la aleación depositada operando sobre las condiciones

de la electrolisis. A guisa de ejemplo, se notará que en una solución para el electrodeposición de aleaciones Pd-Ni con concentraciones iguales (en peso) de estos metales, modificando las condiciones operatorias, por ejemplo la densidad de corriente, se podrá hacer variar de más a menos 30 % el grado de la aleación del depósito cuya composición media es de 50:50.

De modo general, la concentración del paladio y de los metales de aleaciones podrá estar comprendida entre 1 y 50 g/l. Sin embargo, estos límites no son estrictos, y en algunos casos especiales, se podrá trabajar con concentraciones inferiores a 1 g/l, por ejemplo de 1 a 100 mg/l, o superiores a 50 g/l, es decir, hasta el límite de saturación.

Para conseguir el pH del presente baño en el intervalo de 7 a 12 antedicho, el baño podrá contener un compuesto básico, mineral u orgánico, por ejemplo un hidróxido alcalino (NaOH, KOH, LiOH, etc.) o amoníaco. Preferentemente, se utilizará una cantidad de 20 a 200 ml/l de NH_4OH acuoso a 25 %.

La cantidad de sulfito que contiene este baño podrá variar entre límites alejados uno del otro. En efecto, al comienzo de su utilización, el baño podrá no contener sino una cantidad de sulfito relativamente moderada, por ejemplo del orden de 1 a 10 g/l. A medida de las recargas siguiendo el presente procedimiento, esta cantidad aumentará sin inconveniencias hasta 200 g/l e incluso más. Como sulfitos, aparte de los sulfitos de los metales de aleaciones eventualmente presentes, el baño podrá contener sulfitos alcalinos, alcalino-térreos, de amonio o de bases orgáni-

cas.

5 Como ingredientes presentes habitualmente en los baños galvánicos, este baño podrá contener agentes o sales conductoras y/o tapones, abrillantadores, agentes que permitan controlar o paliar la acción nefasta de las impurezas ocasionalmente presentes (contaminación del baño), activos en superficie o humectantes, etc. La misión de los agentes de regulación de las impurezas, es inmovilizar una proporción suficiente de éstas, bajo una forma química inerte a las condiciones de electrolisis, de forma que no puedan co-depositarse con el metal del revestimiento y afectar el aspecto o las propiedades de éste.

10 Como agentes conductores y/o tapones, el baño podrá tener, además de los sulfitos ya mencionados y de los alcalinos necesarios para el ajuste del pH, una o varias sales alcalinas, alcalino-térreas o de amonio de ácidos minerales u orgánicos como, por ejemplo, halogenuros alcalinos como NaCl, NH_4Br , etc., Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, CH_3COONa , el benzoato sódico etc. Estos agentes tendrán como misión
15 aumentar la conductibilidad del baño y, caso necesario, oponerse a variaciones inopinadas de pH. La proporción en agentes conductores y/o tapones podrá variar entre 1 y 200 g/l, no siendo estos límites críticos sin embargo. No obstante, hay que notar que cuando se utilizan halogenuros,
20 deberá cuidarse que la proporción de éstos no rebase, con relación al Pd, la proporción molar indicada antes.

25 Como abrillantadores y agentes de control de la contaminación del baño, podrán utilizarse agentes de complejo o de quelaciones sulfonadas, azoadas y fosfóricas habituales. Por ejemplo, se utilizarán ventajosamente los are-
30


no- y alcano- sulfonatos alcalinos y de amonio, el EDTA, el ácido dietileno triamino pentaacético (DTPA), sus homólogos superiores, sus análogos fosfóricos en los que los grupos -COOH están sustituidos, en todo o particularmente, por grupos -PO(OH)₃ y sus sales alcalinas o de amonio.

Como otros quelatantes organo-fosfóricos pueden citarse además los cuerpos siguientes: (HO)₂OP-CH₂-CO-NH-CO-

CH₂-PO(OH)₂, (HO)₂OP-COH(CH₃)-PO(OH)₂, (HO)₂OP-CH₂-NH-CH₂-

PO(OH)₂, (HO)₂OP-(CH₂)_n-PO(OH)₂ con n=1, 2 y 3, N [CH₂-

PO(OH)₂]₃, [(OH)₂ OP-CH₂]₂ N-CH₂-CH₂-N [CH₂-PO(OH)₂]₂,

[(HO)₂OP-CH₂]₂ N--N [CH₂-PO(OH)₂]₂ y otros compues-

tos similares.

Las cantidades de los antedichos cuerpos que puede contener el presente baño, dependen principalmente de su estructura y de su acción quelatante. En ciertos casos, cantidades muy pequeñas, inferiores a 1 g/l, pueden ser suficientes para anular el efecto de las impurezas y para mantener el baño en condiciones operatorias favorables; en otros casos, cuando la proporción de impurezas es elevada, pueden ser necesarias cantidades mayores, por ejemplo, hasta 10 ó 20 g/l. Sin embargo, en muchos de los casos, incluso un exceso de tales quelatantes, por ejemplo de 50 g o más por litro, no es perjudicial, sobre todo si los metales de la aleación a depositar electrolíticamente no tienen sino una pequeña afinidad para estos quelatantes. A

título de ejemplo, en el caso de un baño de paladio-niquel que tenga, como quelatante, ácido etileno diamino tetrametil-fosfónico, podrá emplearse con ventaja de 1 a 100 g/l.

5 Como humectante o activo en superficie, podrá utilizarse la mayoría de los agentes tensio-activos utilizados corrientemente en los baños de galvanoplastia. Se encontrará una lista de tales agentes en "Detergents & Emulsifiers, Allured Publ. Corp. Ridgewoog, N.J., USA". Sin embargo, se prefiere utilizar sulfatos alcalinos y de alquilo y sulfonatos alquilos, por ejemplo el sulfato de sodio y de laurilo, los metano-, etano-, propano-, propeno-, butano-, buteno- sulfatos alcalinos o de amonio y sus homólogos a pesos moleculares más elevados.

10 En el procedimiento de preparación y de mantenimiento del baño de esta invención, por medio de los compuestos (I), (II), (III), (IV) y (V), X designa un anión monovalente, por ejemplo Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , HO^- , etc., Z designa

15 aniones bivalentes, por ejemplo SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , $[\text{PdCl}_4]^{-2}$, SeO_4^{-2} , etc., Q designa un anión trivalente, por ejemplo PO_3^{-3} , PO_4^{-3} etc., Y designa por ejemplo H_2O , NH_3 ó

20 una amina orgánica, sobre todo CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

25 o la función azoada de una di- o poliamina, especialmente $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-$ (de la etilendiamina) o $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}$ de la ciclohexilamina o de la ciclohexanodiamina. Es evidente que si esta amina es un quelatante, es decir, si comporta dos fun

30

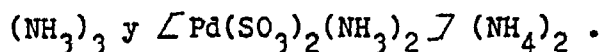
ciones de coordinación, o más, estas funciones podrán coordinarse con uno o varios átomos de paladio.

En las fórmulas antes mencionadas, ME designa un catión mono- o polivalente. Como ejemplos de tales cationes monovalentes, pueden citarse los metales alcalinos y el grupo NH_4^+ y grupos complejos, por ejemplo un grupo $(\text{PdXY}_3)^+$, donde X y Y tienen el sentido definido más arriba, como $[\text{Pd Cl}(\text{NH}_3)_3]^+$. Puede, además, citarse, otros grupos complejos similares en los cuales el paladio está sustituido por otros metales de transición (comprendidos los metales preciosos), por ejemplo Ni, Co, Cu, Fe, Au, Ru, Rh etc.

Como ejemplo de cationes bivalentes, pueden citarse los metales alcalino-térreos en tanto que los derivados que los contengan sean hidrosolubles, y cationes complejos, por ejemplo $(\text{PdY}_4)^{+2}$, donde Y está también definido como antes. Ahí, incluso, Pd puede ser sustituido por otros metales de transición tetra-coordinados. Los cationes complejos bivalentes con un átomo central cuyo grado de coordinación difiere de cuatro, son también posibles, por ejemplo $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2}$.

Como ejemplo de cationes trivalentes, podrán citarse Sb^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} y sus complejos.

Para montar el presente baño, se utilizarán preferentemente los compuestos siguientes: $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2](\text{NH}_4)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PdCl}_3\text{NH}_3]^-$, $[\text{PdCl}(\text{NH}_3)_3]^-$, $\text{PdSO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{PdCl}_2(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{Na}[\text{ClPdSO}_3 \text{ en }]^-$, $\text{Pd}(\text{SO}_3)_2$



5 Se encontrará una lista de los compuestos del paladio utilizables en el presente baño, y métodos de preparación de estos diferentes compuestos, en la obra siguiente:

F.R. Hartley: The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Sc, Publ. Ltd., London (1973) y las referencias incluidas en éste. Ver también, J. Chem. Soc. (1960), p. 2620. Para la recarga del presente baño, se utilizará con preferencia $\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_3$, de forma que la proporción de cloruros del baño durante la duración útil de éste, es decir, durante 40 a 50 recargas al menos, quede suficientemente baja para que la liberación de cloro en el ánodo sea despreciable.

15 Se puede utilizar este baño a una temperatura comprendida entre 20 y 80°C aproximadamente, preferentemente a 50-60°C. Se podrá operar bajo una densidad de corriente alrededor de 0,1 a 5 A/dm², preferible entre 0,5 y 1,5 A/dm². Los límites de temperaturas y de densidad de corriente no son, sin embargo, críticos y pueden ser sobrepasados en algunos casos especiales.

20 Con preferencia, se procederá a la recarga del baño en paladio cuando su grado inicial de Pd haya bajado de 20 a 50 %.

25 Los ejemplos siguientes ilustran la invención de manera más detallada.

Ejemplo 1

Baño para el depósito electrolítico de paladio

30 Se prepara una solución electrolítica disolviendo en

agua los ingredientes siguientes (la concentración de Pd está dada en g de metal/litro):

	<u>Ingredientes</u>	<u>g/l (ó ml/l)</u>
5	Pd bajo forma de $\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_3$	9
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	25
	NH_4OH (25 % acuoso)	100 ml
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40
10	Dequest 2044 * (30 % acuoso)	15
	NH_4Cl	10
	Sulfato de Na y de 2-etilexilo (30% acuoso)	0,5 ml
15	pH	9,8

* quelatante organofosforado (fabricado por Monsanto C^a, St.Louis, Mo. 63166, USA)

20 Se ha electrolizado el baño antedicho a 60°C bajo 1 A/dm² y se han obtenido depósitos catódicos de un grosor superior a 10 μ , gris brillante, sin fisuras ni grietas visibles.

25 Cuando el contenido en Pd del baño ha disminuído a 4 g/l aproximadamente, se ha procedido a su recarga por medio de $\text{PdSO}_3(\text{NH}_3)_3$. Se puede proceder, al menos, a 40 recargas sin que la eficacia del baño quede afectada.

El sulfito de paladio-triamina, utilizado para la preparación de este baño, ha sido obtenido como sigue:

30 A 4g de PdCl_2 (2,356g de Pd) en suspensión en 50 ml de agua, se ha añadido 2,588 g de NaCl y se ha calentado

a 60°C, agitando. Después de unos 30 minutos, el producto sólido se ha disuelto proporcionando una solución color rojo oscuro de $(\text{PdCl}_4)\text{Na}_2$. Entonces, se ha añadido, siempre en caliente, 25-30 ml de amoníaco acuoso a 25 %, lo que ha ocasionado la formación de un precipitado salmón de $\text{[Pd}(\text{NH}_3)_4\text{] [PdCl}_4\text{]}$.

Sin aislar este producto, se ha calentado a 60-80°C su suspensión en una solución amoniacal hasta formación de $\text{[PdCl}(\text{NH}_3)_3\text{]Cl}$, luego, de $\text{[Pd}(\text{NH}_3)_4\text{]Cl}_2$, de color amarillo claro, enteramente soluble en el medio reaccional.

Entonces se ha enfriado a 5-10°C y se ha añadido gota a gota una solución de 3,1 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de agua. Así, se ha obtenido 5,01 g (94 %) de $\text{PdSO}_3(\text{NH}_3)_3$ bajo forma de finos cristales incoloros que han sido creados y secados bajo presión reducida. El análisis centesimal del producto concordaba con la fórmula anterior.

Ejemplo 2

Baño para el electro-depósito de una aleación paladio-niquel

Se disuelve en agua los ingredientes siguientes (la concentración de los metales de la aleación está dada en g de metal/litro):

<u>Ingredientes</u>	<u>g/l (o ml/l)</u>
Pd (bajo forma de $\text{PdCl}_2\text{[OC}(\text{NH}_2)_2\text{]}_2$)	6
Ni (bajo forma de NiSO_4)	6
Na_2SO_3	30

	NH ₄ OH conc. (para hacer pH 9,5-9,8)	100-110 ml
	(NH ₄) ₂ SO ₄	45
	Dequest 2044 * (sol. H ₂ O a 30 %)	25
5	Alkanol 189S ** (sol. H ₂ O a 40 %)	0,5 ml

* quelatante organofosforado (fabricado por Monsanto Co., St.Louis, Mo 63166, USA).

10 ** Activo en superficie aniónico (fabricado por DUPONT C^o., Wilmington, Dela 19398, USA).

15 Por electrolisis del baño preparado como queda indicado antes a 50-60°C bajo 1,5 A/dm², se ha obtenido un depósito catódico de una aleación brillante de paladio-niquel (50:50) de gran dureza (500 Vickers) y de gran ductilidad. Se ha podido obtener depósitos sin fisuras de más de 50 μ con un rendimiento de 25 mg/A. min.

20 Cuando el contenido en Pd y Ni del presente baño ha descendido a 20 % aproximado, se ha procedido a su recarga por medio de la cantidad conveniente de una mezcla 1:1 de Pd y de Ni bajo forma de Pd(NH₃)₃SO₃ y de NiSO₄.

25 Las piezas recubiertas de depósitos de aleaciones Pd-Ni obtenidos como queda indicado (2 y 5 μ) han sido sometidas a pruebas destinadas a ilustrar su resistencia a la corrosión. Las piezas testigos estaban, unas recubiertas de Ni puro, otras de Pd puro, siendo idénticos los grosores de los depósitos:

30 1) Prueba del amoníaco : Las piezas han sido suspendidas a temperatura ambiente en un recinto cerrado lleno de NH₃ y en presencia de una solución saturada de Na₂SO₃.

Después de 48 horas, las piezas recubiertas de Pd o de Ni puro presentaban huellas de ataque, mientras que las recubiertas de la aleación Pd-Ni (50:50) estaban intactas.

5 A los 11 días, las piezas recubiertas de Ni o de Pd estaban deterioradas completamente, mientras que las piezas recubiertas de la aleación solo estaban débilmente atacadas.

10 2) Prueba de la tioacetamida : Las piezas han sido suspendidas en un recinto cerrado, con la proximidad inmediata de tioacetamida en polvo y de una solución acuosa saturada de sulfito de sosa.

15 Después de 5 días de tratamiento, las piezas recubiertas de Ni y de Pd estaban áltamente atacadas, mientras que las piezas recubiertas de la aleación Pd-Ni solo lo estaban muy débilmente.

20 3) Prueba de sudor sintético : Se prepara una solución de sudor sintético (normas alemanas BAM) mezclando los ingredientes siguientes: (g/l)

NaCl	20
NH ₄ Cl	17,5
Urea	5
CH ₃ COOH	2,5
25 CH ₃ -CO-COOH	2,5
Ac. butírico	5
Ac. láctico	15
H ₂ O para hacer	1 litro
NaOH para ajustar el pH a	4,7

30

Las piezas han sido depositadas sobre tapones de algodón empapados de la solución descrita, colocados en un recipiente termostatzado a 40°C.

5 Después de 11 días de tratamiento, las piezas recubiertas de la aleación Pd-Ni solo presentaban huellas de ataque muy débiles, mientras que las piezas testigos estaban áltamente deterioradas.

Ejemplo 3

10 Baño para el electrodepósito de una aleación paladio-cobre

Se disuelven en agua ingredientes como sigue (la concentración de los metales de la aleación está dada en g de metal/litro):

15	<u>Ingredientes</u>	<u>g/l (o ml/l)</u>
	Pd (bajo forma de $\text{PdSO}_3(\text{NH}_3)_3$)	5
	Cu (CuSO_4)	0,5
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50
	Na_2SO_3	30
20	Dequest 2044 (*) (30 % acuoso)	20 ml
	Sulfato de Na y de laurilo (30% acuoso)	0,5 ml
	pH (NH_4OH)	9,5

25 * Quelatante organofosforado (Monsanto C^o, St. Louis, Mo-63166, USA)

Se ha procedido al electrodepósito de una aleación Cu-Pd por medio del baño antedicho, a 60°C y bajo 0,9-1 A/dm², y se han obtenido depósitos rosa-gris brillantes, no fisurados, dúctiles, de más de 10 μ de grosor

Ejemplo 4

Baño para el electro-depósito de una aleación de oro-paladio.

5 Se ha procedido como en los ejemplos anteriores, por medio de los ingredientes siguientes:

<u>Ingredientes</u>	<u>g/l (o ml/l)</u>
Au (como sulfito de Au ^I)	5
Pd (como PdSO ₃ (NH ₃) ₃)	1
10 Na ₂ SO ₃	30
(NH ₄) ₂ SO ₄	50
Dequest 2044 * (30 %)	20 ml
As ₂ O ₃ (0,1 % acuoso)	3 ml
Sulfato de Na y de polietileno glicol	0,05 g

15

* Ver ejemplos anteriores.

20 Operando bajo 1 A/dm² a 50-60°C, se ha obtenido, por la electrolisis del baño antedicho, depósitos de oro-paladio amarillo gris brillantes, cuya ley era de 18 a 20 quilates.

Ejemplo 5

Baño para el electro-depósito de una aleación paladio-cobalto.

25 Se ha procedido como en los ejemplos anteriores, por medio de los siguientes ingredientes:

<u>Ingredientes</u>	<u>g/l o ml/l</u>
Pd (como [Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂)	5
30 Co (CoSO ₄)	5

Na_2SO_3	30
NH_4OH para ajustar el pH a	9,5
alisulfonato de Na (30 % acuoso)	1 ml

5 Procediendo como queda descrito en los ejemplos anteriores, (60°C , 1 A/dm^2), se han obtenido depósitos de aleación Pd-Co (50-50) brillantes y dúctiles cuyas propiedades estaban cerca de las de la aleación Pd-Ni anteriormente descrita.

10 Ejemplo 6

Baño para el electro-depósito de una aleación paladio-cobalto.

15 Se ha procedido como se explica en el ejemplo 5 con la diferencia de que se ha añadido además 20 ml/l de DE-QUEST 2044 (cuya definición está en ejemplos anteriores). Modificado así, el baño ha dado resultados idénticos al que se describe en el ejemplo 5; sin embargo era menos sensible a la presencia de impurezas y su duración útil ha sido prolongada.

20

Ejemplo 7

Baño para el electro-depósito de una aleación paladio-zinc.

Se ha procedido como se explica en los ejemplos anteriores a partir de los siguientes ingredientes:

25

<u>Ingredientes</u>	<u>g/l (o ml/l)</u>
Pd (como $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$)	6,5
Zn (como ZnSO_4)	6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	50
30 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	40

NH ₄ OH para ajustar el pH a	9,8
OC [NH-CH ₂ -PO(OH) ₂] ₂	2
Sulfato de Na y de dodecilo (10 %)	1,5 ml

5 Operando bajo 1 A/dm² y a 60°C, se ha obtenido depósitos blancos, brillantes, de, al menos, 5 μ , sin fisuras, presentando buena resistencia a la corrosión. Se ha recargado el baño con paladio y zinc por medio de Pd(SO₃)₂(NH₃)₂Zn.

10 Ejemplo 8

Baño para el electro-depósito de una aleación de paladio-de diversos componentes.

15 Se ha preparado el baño electrolítico disolviendo en agua los ingredientes siguientes. La concentración de los compuestos de los metales a depositar bajo forma de aleación, está dada en g del metal que se cita, por litro:

<u>Ingredientes</u>	<u>g/l (o ml/l)</u>
Pd (como PdCl ₂ [OC(NH ₂) ₂] ₂)	5
20 Ni (como NiSO ₄)	5
Zn (como ZnSO ₄)	0,06
Cu (como CuSO ₄)	0,03
CH ₃ COONH ₄	50
Na ₂ SO ₃	25
25 DEQUEST 2044 (ya conocido) (30% acuoso)	100 ml
NH ₄ OH (25 % acuoso) para hacer pH	9,3 a 10

30 Se ha trabajado por medio de este baño a 50-60°C, bajo 1 A/dm² y así se han obtenido depósitos blancos brillantes (20 μ) cuya composición centesimal era la siguiente: Pd 60 %, Ni 36 %, Zn 2 %, Cu 2 %.

Piezas de muestra revestidas de 5 μ de la aleación citada, han sido sometidas a la prueba de sudor artificial del ejemplo 2. Después de 20 días de exposición no se ha notado ningún cambio.

5

N O T A

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 EE.UU. de América con el número 6142/73 de 27 de abril de 1973, 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 PARA LA PREPARACION DE BAÑOS GALVANICOS SULFITICOS, SIN CIANURO, PARA LA ELECTRO-DEPOSICION DE PALADIO O SUS ALEACIONES; caracterizándose por lo siguiente:

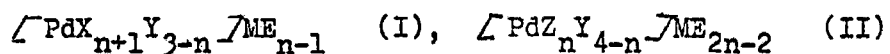
10

15

20

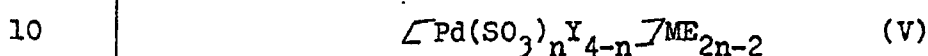
25

1.- Procedimiento para la preparación de baños galvánicos sulfíticos, sin cianuro, para la electrodeposición de paladio o sus aleaciones, caracterizado porque se disuelve en una solución acuosa básica de un sulfito alcalino o de amonio, al menos un derivado de paladio escogido entre:



30

$\left[\text{PdQ}_n \text{Y}_{4-n} \right] \text{ME}_{3n-2}$ (III) y el ión $\left[\text{PdY}_4 \right]^{+2}$ (IV) acompañado de aniones X, Z ó Q, siendo éstos aniones mono-, bi- y trivalentes respectivamente, Y designa una función de coordinación monovalente de electrovalencia cero formando parte de un grupo mono- o poli- coordinado, ME designa un catión monovalente o la m-ésima parte de un catión de valencia m, n y m valen de 1 a 3, y, finalmente porque para su recarga se disuelve en el baño un derivado de fórmula:



donde Y, ME y n son según se definen anteriormente, de forma que la proporción molar entre el grado de halogenuros y el de paladio quede inferior a 10.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene el paladio bajo forma de iones tetracoordinados y de grado de oxidación 2, porque contiene una cantidad de iones halógena nula o tal que la proporción molar halógeno / Pd sea inferior a 10, porque prácticamente no tiene nitratos ni nitritos, y porque su pH se adapta entre 7 y 12.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque contiene, bajo forma de compuestos hidrosolubles, al menos un metal escogido entre Cd, Cr, Co, Cu, Ga, Au, In, Fe, Pb, Mo, Ni, Ag, Sn, V, Zn, As, Sb, Bi, Pt, Rh, Ru, Ir y Os.

30 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3,

caracterizado porque los citados compuestos de metales están escogidos entre sus halogenuros, sulfatos, sulfitos, fosfatos, pirofosfatos, polifosfatos, carboxilatos, complejos y quelatos minerales y orgánicos.

5

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 2, 3 y 4, caracterizado porque los quelatos y complejos de dichos metales están escogidos entre sus derivados con las polienaminas, la etilendiamina (en), la dietilentriamina, la trietilentetramina, los ácidos polienaminoalquilcarboxílicos, el ácido etilendiamintetraacético (EDTA), el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), los ácidos polienaminoalquilfosfónicos y el ácido etilendiamintetrametilfosfónico (EDTP).

10

15

6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque su concentración en paladio está comprendida entre 1 y 50 g de Pd por litro.

20

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque la concentración de los citados metales, está comprendida entre 1 mg/l y 50 g/l.

25

8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque contiene, para adaptar su pH, por lo menos un compuesto básico mineral u orgánico elegido entre NH_4OH , KOH, NaOH, LiOH y las aminas orgánicas.

30

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 8 caracterizado porque contiene entre 20 y 200 ml/l de amoníaco concentrado acuoso.

10.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque contiene de 1 a 200 g/l de sulfitos.

5

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 10, caracterizado porque estos sulfitos están escogidos entre los sulfitos de Na, K, Li, NH_4 , de aminas orgánicas, de metales alcalino-térreos y de metales que participan en la aleación de paladio.

10

12.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque contiene, además, sales conductoras y/o tapones.

15

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 12, caracterizado porque dichas sales conductoras y/o tapones están escogidos entre las sales ácidas minerales y orgánicas con bases de metales alcalinos o de amonio.

20

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 2, 12 y 13, caracterizado porque las sales conductoras y/o tapones están escogidos entre los halogenuros, sulfatos, fosfatos, pirofosfatos, acetatos y ftalatos, citratos, boratos y benzoatos alcalinos y de amonio.

25

15.- Procedimiento según las reivindicaciones 2, 12 y 13, caracterizado porque la concentración de dichas sales conductoras y/o tapones, está comprendida entre 1 y 200 g/l.

30

16.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-

terizado porque contiene, además, por lo menos un agente destinado a abrillantar los revestimientos electrolíticos y/o a disminuir o dominar la contaminación del baño por impurezas ocasionales.

5

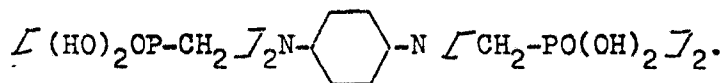
17.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 16, caracterizado porque dichos agentes son agentes quelatantes o complejantes azoados, sulfonados o fosforados, escogidos entre las poliaminas, los areno- y alcano-sulfonatos, los areno- y alcano-fosfonatos y sus sales alcalinas y de amonio, teniendo o no estos compuestos funciones sustitutivas escogidas entre -OH, -COOH, -CHO, -N-hidrogenadas o -N-sustituídas.

10

15

18.- Procedimiento según las reivindicaciones 2, 16 y 17, caracterizado porque dichos agentes están escogidos entre EDTA, DTPA, sus homólogos superiores, $(HO)_2OP-COH$ $-(CH_3)-PO(OH)_2$, $(HO)_2OP-CH_2-NH-CO-NH-CH_2-PO(OH)_2$, $(HO)_2OP-(CH_2)_n-PO(OH)_2$ con $n=1, 2$ y 3 , $N \int CH_2-PO(OH)_2 \int_3$ y

20



19.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 16 caracterizado porque la cantidad de dicho agente está comprendida entre 1 y 100 g/l.

25

20.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque contiene, además, un humectante o surfactante.

30

21.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 20, caracterizado porque el humectante o surfactante está escogido entre los sulfatos alcalinos y de alquilo y los sulfonatos alquilos.

5

22.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque X define un anión monovalente escogido entre Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- y HO^- .

10

23.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Z define un anión bivalente escogido entre SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , $\text{[PdX}_4\text{]}^{-2}$, SeO_4^{-2} y RPO_3^{-2} , donde R es un resto orgánico o polifosfórico.

15

24.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Q designa un anión trivalente escogido entre PO_3^{-3} y PO_4^{-3} .

20

25.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque Y está escogido entre H_2O , NH_3 , una amina orgánica primaria, secundaria o terciaria, $\text{H}_2\text{N-CH}_2-$ de la etilendiamina y $\text{H}_2\text{N-CH}$ de la ciclohexanodiamina.

25

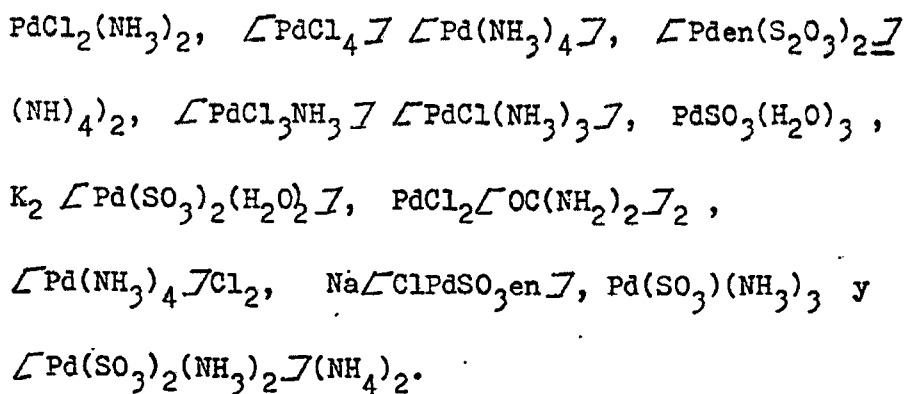
26.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque ME designa un catión monovalente escogido entre los metales alcalinos, NH_4^+ , de los complejos de fórmula $\text{[PdXY}_3\text{]}^+$ donde X e Y, o el sentido definido en la reivindicación 2, y de los complejos similares, o el Pd, está reemplazado por Ni, Co, Cu, Zn, Fe o Au.

30

27.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque ME designa un catión bivalente escogido entre los metales alcalino-térreos, complejos de fórmula $\left[\text{PdY}_4 \right]^{+2}$, donde Y tiene el sentido dado antes, y complejos de fórmula $\left[\text{AY}_4 \right]^{+2}$, ó $\left[\text{AY}_6 \right]^{+2}$, donde A designa un metal escogido entre Ni, Co, Cu, Fe, Au y los metales del grupo del platino.

28.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque ME designa un catión trivalente escogido entre Sb^{+3} , As^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , y sus complejos policoordinados.

29.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan para el montaje del baño, compuestos de paladio escogidos entre:



30.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para recargar el baño en Pd, se utiliza $\text{Pd}(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_3$ ó $\left[\text{Pd}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2 \right] (\text{NH}_4)_2$.

31.- Procedimiento para la preparación de baños gal

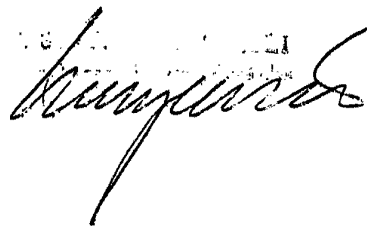
vánicos sulfúricos, sin cianuro, para la electrodeposición de paladio o sus aleaciones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 24 JUL. 1976

OXY METAL FINISHING CORPORATION.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Kempson', written over a faint, illegible stamp or set of lines.