



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900385850
Data Deposito	12/08/1994
Data Pubblicazione	12/02/1996

Priorità	08/106672
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	B		

Titolo

BAGNO ELETTROLITICO E PROCEDIMENTO PER PALLADIO BIANCO

Descrizione dell'Invenzione Industriale avente per titolo: 1833.01/IT/BI

Bagno elettrolitico e procedimento per palladio bianco

a nome: Enthone-OMI, Inc., (Una Societa' del Delaware), di

nazion. statunitense con sede a 350 Frontage Road, West Haven CT.06516

Depositata il **12 AGO. 1994** al **NO 94A000660**

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce a un bagno elettrolitico metallico privo di additivi per il deposito di palladio metallico bianco su varie superfici e, in particolare, all'impiego di un composto solfonico insaturo in combinazione con una particolare classe di composti azotati affini alla piridina nel bagno per stabilizzare il bagno e al contempo fornire depositi di palladio più bianco su una gamma più vasta di spessori di placcatura rispetto ai procedimenti convenzionali.

Le finiture di colore bianco su articoli decorativi come gli oggetti di gioielleria sono di solito in argento, rodio, palladio o le loro rispettive leghe. Ognuna di queste superfici placcate presenta però i propri specifici inconvenienti, dal momento che le superfici argentate durano poco a causa dell'ossidazione, i procedimenti a base di rodio sono inefficienti e di uso costoso e i convenzionali depositi di palladio non hanno l'aspetto bianco gradevole che possiedono invece il rodio o l'argento.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIETA' PER GLI ALTRI)

Numerosi brevetti della tecnica precedente sulla placcatura per via elettrolitica affrontano questi problemi e

utilizzano piccole quantità di sostanze organiche e/o metalliche per brillantaggio nel bagno del palladio al fine di conferire al palladio il colore e la lucentezza desiderati. I depositi ottenuti da questi bagni mancano tuttavia della specularità e della bianchezza dell'argento o del rodio e, poichè lo spessore della placcatura supera all'incirca 1 micron, il palladio poco a poco perde la sua brillantezza. Inoltre, le sostanze metalliche per il brillantaggio (vale a dire, Co o Ni) possono provocare una reazione allergica a carico della pelle e l'impiego di questi additivi è discutibile nell'industria della gioielleria.

Bagni elettrolitici intesi a migliorare la luminosità dei depositi di palladio o leghe del palladio su substrati metallici sono noti nella tecnica. Si veda, ad esempio, il brevetto USA 4.098.656, rilasciato a Deuber nel 1978. In questo brevetto si consegue una migliore luminosità utilizzando per il bagno un brillantante organico di nichelio di classe I e classe II e un ambito regolato di pH compreso tra 4,5 e 12. Il brevetto USA 4.406.755, di Morrissey, è inerente a soluzioni elettrolitiche di palladio brillante e sfrutta soluzioni acquose contenenti palladio complessato con una poliammina organica e contenenti altresì un'imide organica ciclica e un composto organico azotato eterociclico con almeno un atomo di azoto incorporato in un anello a sei membri.

Il brevetto USA 4.487.665 di Miscioscio et al. illustra

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

il fatto che è possibile ottenere con facilità sottili depositi di palladio metallico bianco da formulazioni molto specifiche di bagni elettrolitici contenenti una sorgente di palladio solubile nel bagno e un sale ammonico conduttore solubile nel bagno, ioni cloruro, e un brillantante appartenente al gruppo dei brillantanti organici e inorganici, di preferenza usando insieme un brillantante organico e un brillantante inorganico come 2-formilbenzensolfonato di sodio e solfato di nichelio.

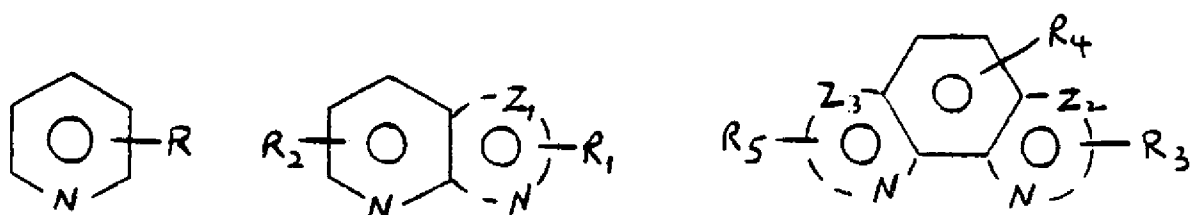
Esiste tuttora la necessità di bagni elettrolitici che diano un deposito di palladio metallico bianco senza bisogno di brillantanti metallici quali il nichelio e il cobalto, e costituisce uno scopo della presente invenzione fornire una soluzione elettrolitica stabile di palladio in cui i depositi abbiano aspetto brillante a spessori al di sopra di 1 micron e di preferenza sino a circa 5 micron.

Ulteriori scopi e vantaggi diverranno evidenti grazie alla seguente descrizione.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Si è scoperto che è possibile ottenere depositi elettrolitici di palladio metallico bianco e leghe di palladio metallico bianco usando nei convenzionali bagni elettrolitici di palladio un composto solfonico insaturo avente la formula generale $A-SO_2-B$ (come definito nel prosiegua) in combinazione con un composto affine alla piridina, quale una piridina sostituita, chinolina o chinolina sostituita, o fenantrolina o

fenantrolina sostituita. In linea generale i composti eterociclici azotati possono essere rappresentati dalle formule:



in cui:

Z_1 , Z_2 e Z_3 rappresentano un gruppo di atomi necessario per completare un anello aromatico esaatomico contenente almeno un atomo di azoto; e

R , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 sono idrogeno o sono indipendentemente scelti nell'ambito del gruppo formato da ossidrile; alogeno; nitro; ammino; piridile; chinoile; e gruppi arilici, arilossilici, alchilici, alcossilici o alchenilici C_1-C_8 sostituiti e non sostituiti, con la clausola che R non possa essere idrogeno e debba essere un gruppo scelto tra quelli sopra indicati.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

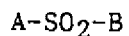
Le realizzazioni preferite sono composti in cui un atomo di azoto del composto è quaternizzato per reazione con un agente alchilante o un agente ossidante come il perossido di idrogeno per formare un N-ossido, ad esempio il sale alcalino dell'acido 2-bromoetansolfonico, sale sodico; propansultone; butansultone; dimetilsolfato; metil p-toluensolfonato o un composto analogo per formare il corrispondente derivato di solfobetaina.

Qualunque substrato idoneo può essere placcato ricorrendo al metodo e ai bagni dell'invenzione e di norma i substrati sono nichelio, ottone, rame e bronzo brillanti.

Il palladio viene alimentato al bagno elettrolitico della presente invenzione in qualsiasi forma depositabile per via elettrolitica. La stabilità del bagno migliora se si fa uso di un complesso di palladio (II), ad esempio un complesso amminico o un complesso dell'urea. Esempi calzanti sono i complessi amminici di palladio (II) con cloruro, bromuro, nitrito e solfito. Si preferisce il palladio diamminodinitrito. La concentrazione del palladio metallico nel bagno elettrolitico è di norma compresa tra 0,1 e 50 g/l. Per ottenere un prerivestimento galvanico si preferisce una concentrazione compresa tra 1 e 10 g/l, e per una placcatura normale si preferisce una concentrazione compresa tra 3 e 12 g/l e preferibilmente dell'ordine di 6 g/l.

Il composto solfonico è in generale insaturo, essendo l'insaturazione nella posizione α o β rispetto al gruppo solfonico. Detti composti corrispondono alla formula:

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)



in cui A è un gruppo arilico o alchilenico, sostituito o non sostituito, e B può essere -OH, -OR, -OM, -NH₂, -NHR, -H, -R, essendo M un metallo alcalino, ammonio o ammina, e essendo R un gruppo alchilico di non più di 6 atomi di carbonio. I composti preferiti sono quelli in cui A è un gruppo arilico e B è

OH o OM e un composto particolarmente preferito è l'acido 2-formilbenzensolfonico (sale sodico).

I composti azotati preferiti sono scelti nell'ambito del gruppo costituito da piridine e polipiridine sostituite, chinoline, chinoline sostituite, fenantrolina e fenantrolina sostituite e loro derivati quaternizzati, in particolare con CH_3 o gruppi solfopropilici. Un composto molto preferito per via della sua dimostrata attività è 1-(3-solfopropil)-2-vinil-piridinio-betaina. Altri composti includono:

Tabella 1

2,2':6',2"-terpiridina;
2,2'-bichinolina;
4,7-dimetil-1,10-fenantrolina;
4-metil-1,10-fenantrolina;
4,7-diidrossi-1,10-fenantrolina;
5-metil-1,10-fenantrolina;
4,7-fenantrolina;
4,7-difenil-1,10-fenantrolina
trans-1-(2-piridil)-2-(4-piridil)etilene;
trans-1,2-bis(4-piridil)etilene; e
2,2'-dipiridile.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

La concentrazione del singolo composto azotato può variare tra 0,0001 e 25 g/l, preferibilmente tra 1 e 200 ppm e più preferibilmente tra 2 e 100 ppm, ad esempio 2-10 ppm per depositi sottili sino a 1 micron e circa 20-100 ppm per depo-

siti spessi da 1 sino a 6 micron e oltre. Il composto solforico può essere usato nel bagno in quantità approssimativamente comprese tra 0,1 e 20 g/l, di preferenza tra 0,5 e 2 g/l, ad esempio 0,5-1 g/l.

Il pH della soluzione elettrolitica dovrebbe essere mantenuto a un valore compreso tra 5 e 12 onde evitare problemi di stabilità. Si preferiscono valori compresi tra circa 6 e 8 per il prerivestimento galvanico, essendo particolarmente preferito un valore di circa 6,5. Per la normale placcatura elettrolitica si preferisce un valore di pH all'incirca compreso tra 6 e 10, essendo preferito in particolare un valore compreso tra circa 7 e 8. La regolazione del valore del pH può essere facilmente ottenuta aggiungendo uno degli acidi o una delle basi comunemente usati per questi scopi, ad esempio idrossido di ammonio o acido fosforico o acido solforico. L'impiego dell'idrossido di ammonio favorisce la stabilità del complesso amminico del palladio, mentre l'impiego dell'acido fosforico o dell'acido solforico favorisce la conducibilità della soluzione e quindi minimizza la formazione di idrogeno al catodo.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Per ridurre ulteriormente la probabilità di formazione di idrogeno al catodo è in generale opportuno includere quantità addizionali di un sale conduttore. Nel presente bagno si può far uso di uno qualsiasi dei sali conduttori comunemente usati nella placcatura elettrolitica del palladio, ma attualmente i

sali conduttori preferiti sono il solfato di ammonio bibasico e/o il fosfato di ammonio bibasico. Inoltre, la presenza dell'ione ammonio promuove la stabilità del complesso amminico del palladio, mentre l'anione solfato o fosfato migliora la conducibilità della soluzione. Una composizione preferita contiene 40-60 g/l di solfato di ammonio bibasico e 40-60 g/l di fosfato di ammonio bibasico.

Il presente bagno può anche essere modificato per includere additivi, quali brillantanti metallici, elementi di alligamento ed elementi chelanti. Tra i brillantanti metallici adatti si possono citare cadmio, rame, arsenico e zinco, nonché nichelio e cobalto per certi tipi di prodotti. Tra gli agenti chelanti o sequestranti adatti vi sono agenti chelanti di acidi carbossilici, quali EDTA, NTA e i citrati, gluconati e gli agenti chelanti fosfonici. Un additivo chelante preferito è il citrato bibasico di ammonio, in quantità di circa 10-30 g/l.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

La temperatura del bagno di palladio dovrebbe essere mantenuta tra valori ambientali e circa 71°C. La temperatura preferita sarà di norma compresa tra 38 e 54°C onde evitare l'emissione di ammoniaca dalla soluzione. Sono idonee densità di corrente comprese tra 0,1 e 50 ampere/piede² (ASF)(1,11-555 A/m²). Per la placcatura con rastrelliera si può adottare una densità di corrente compresa tra 5 e 30 ASF (55,5-333 A/m²), e preferibilmente pari a circa 10 ASF (110 A/m²). Per la barila-

tura in bagno galvanico, il campo preferito è 2-7 ASF (22,2-77,7 A/m²).

I depositi ottenuti sono depositi di bassa sollecitazione, ma, se lo si desidera, si può opzionalmente usare uno dei convenzionali agenti riducenti della sollecitazione, come l'acido solfamminico, i suoi sali o derivati. Sono adatte concentrazioni sino a 100 g/l, essendo preferite concentrazioni comprese tra 25 e 75 g/l.

Gli esempi seguenti serviranno a illustrare più a fondo i vantaggi della presente invenzione.

Esempio I

Si preparò la soluzione seguente:

<u>Componente</u>	<u>Quantità (g/l)</u>
Solfato di ammonio	50
Fosfato bibasico di ammonio	50
Citrato bibasico di ammonio	10
Diamminonitrito di palladio	6*
O-formilbenzensolfonato di sodio	1
pH	7-7,5

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

*Come palladio metallico.

I composti della tabella I furono aggiunti alla suddetta soluzione in quantità di 2-10 ppm, placcando pannelli di prova di ottone lucidato a 20 ASF (222 A/m²) per 2 minuti a 50°C. Si ottenne un deposito di palladio brillante a specchio, privo di nebulosità e senza microfrattura.

Esempio II

Si ripeté l'esempio I usando come additivo brillantante 1-(3-solfopropil)-2-vinil-piridinio betaina (SPV) in quantità di 2-10 ppm. Si ottennero eccellenti risultati di placcatura.

Esempio di confronto

Si ripeté l'esempio I usando i seguenti composti come additivi brillantanti:

- (a) 1-(3-solfopropil)piridinio betaina
- (b) 1-(2-idrossi-3-solfopropil)-piridinio betaina
- (c) Solfonato sodico di batofenantrolina.

Si ottennero depositi nebulosi.

Per quanto riguarda la differenza negli effetti di placcatura tra il solfonato sodico di batofenantrolina rispetto allo stesso composto senza solfonazione (tabella I-4,7-difenil-1,10-fenantrolina), si ipotizza che la solfonazione induca una maggiore sottrazione di elettroni entro il composto e determini una minore attività. Altri gruppi elettron-accettori, come il nitrogruppo, presumibilmente si comporterebbero in modo analogo.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Esempio III

Si ripeté l'esempio II nelle condizioni sottoindicate.

Tabella 2

Campione	SPV (ppm)	Ampere/piede ²	A/m ²	Spessore
		ASF		(micron)
1	30-40	20	222	3,4
2	50-60	20	222	5,0
3	50-60	30	333	5,5
4	60-70	20	222	6,5
5	60-70	30	333	5,5
6	60-70	5	35,5	5,3

I risultati indicano che, aumentando la concentrazione di SPV, si possono ottenere depositi brillanti a specchio sino a 5 micron e oltre. Basandosi su prove di incurvamento, questi depositi pesanti si rivelarono relativamente privi di sollecitazione rispetto ai convenzionali depositi di palladio-nichelio.

Risulterà evidente che molti cambiamenti e modificazioni qui descritti possono essere apportati senza discostarsi dallo spirito e dalla portata dell'invenzione. E' perciò evidente che la descrizione precedente è puramente illustrativa dell'invenzione e non limitativa dell'invenzione.

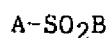
EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

Rivendicazioni:

1. Un metodo per depositare un rivestimento di palladio metallico bianco su un substrato, caratterizzato dal fatto che comprende:

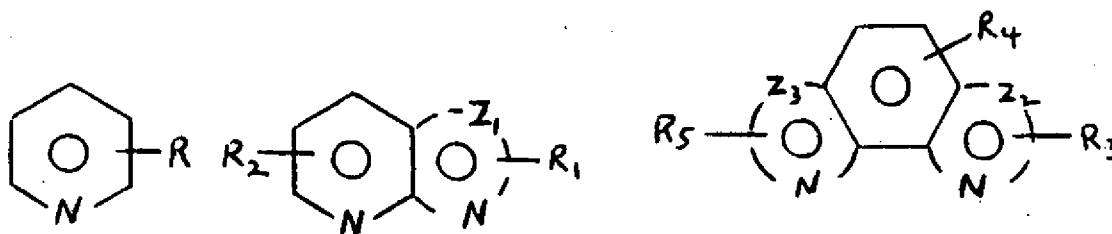
(a) immergere il substrato in un bagno elettrolitico di palladio contenente, come additivi brillantanti

(1) un composto solfonico di formula



in cui A è un gruppo arilico o alchilenico, sostituito o non sostituito, e B può essere -OH, -OR, -OM, -NH₂, NHR, -H, -R, essendo M un metallo alcalino, ammonio o ammina, ed essendo R un gruppo alchilico di non più di 6 atomi di carbonio; e

(2) un composto di formula



in cui:

Z₁, Z₂ e Z₃ rappresentano un gruppo di atomi necessario per completare un anello aromatico esaatomico contenente almeno un atomo di azoto; e

R, R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ sono idrogeno o sono indipendentemente scelti nell'ambito del gruppo formato da ossidrile; alo-

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

geno; nitro; ammino; piridile; chinoile; e gruppi arilici, arilossilici, alchilici, alcossilici o alchenilici C₁-C₈ sostituiti e non sostituiti, con la clausola che R non possa essere idrogeno e debba essere un gruppo scelto tra quelli sopra indicati.

(b) placcare il substrato usando una corrente elettrica.

2. Il metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto solfonico è un composto in cui A è un gruppo arilico e B è OH o OM.

3. Il metodo secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che R è un gruppo 2-vinilico e l'atomo di azoto è quaternizzato con propansultone.

4. Il metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che Z sono atomi di carbonio e R₁ e R₂ sono gruppi arilici.

5. Il metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto azotato è terpiridina.

6. Il metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che Z₂ e Z₃ sono atomi di carbonio e R₃ e R₄ sono entrambi OH.

7. Il metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che Z₂ e Z₃ sono atomi di carbonio e R₄ è CH₃.

8. Il metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto azotato è trans-1-(2-piridil)-2-(4-piridil)etilene.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

9. Il metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto azotato è 4,7-fenantrolina.

10. Il metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto azotato è 2,2'-dipiridile.

EUGENIO ROBBA
(IN PROPRIO E PER GLI ALTRI)

