



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 045**

51 Int. Cl.:
C23C 18/16 (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02800002 .4**
86 Fecha de presentación : **15.08.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1430163**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2004**

54 Título: **Recuperación de metales preciosos.**

30 Prioridad: **26.09.2001 DE 101 48 632**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73 Titular/es: **ATOTECH Deutschland GmbH**
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es: **Hahndorf, Ina y**
Kostouros, Demitry

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 297 045 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recuperación de metales preciosos.

5 La presente invención se refiere a un método y dispositivo para el recubrimiento de piezas con un líquido que contiene paladio. La invención es especialmente aplicable en procedimientos para la fabricación de soportes para circuitos eléctricos.

10 Para el recubrimiento electrolítico de piezas, las superficies de estas deben ser tratadas en primer lugar de manera tal que son transformadas en eléctricamente conductoras en caso de que la superficie de las piezas a trabajar no es conductora. Con este objetivo, las piezas a trabajar son sumergidas en una solución que contiene paladio iónico, ionógeno o coloidal. El paladio iónico puede encontrarse más explícitamente presente en forma de una sal, tal como por ejemplo, cloruro de paladio, que en general se disuelve en una solución de ácido clorhídrico. El paladio ionógeno se encuentra presente en forma de complejo, por ejemplo, un complejo de aminopiridina. El paladio coloidal puede 15 contener diversos coloides protectores, por ejemplo, un coloide protector formado a partir de cloruro de estaño (II) o consistiendo en un polímero orgánico. Los núcleos de paladio que son absorbidos sobre las superficies de las piezas a trabajar sirven, por ejemplo, como activadores para iniciar un depósito de metal no electrolítico que provoca la formación de una capa eléctricamente conductora sobre las superficies, de manera que dichas superficies se encuentran preparadas para su recubrimiento metálico con cualquier metal. Este método es utilizado para la obtención de paneles 20 para circuitos impresos y otros soportes para circuitos, así como piezas con recubrimiento metálico en la industria sanitaria, automovilística y de muebles, por ejemplo, y más específicamente para el recubrimiento con cromo de piezas de plástico.

25 La solución que contiene paladio puede ser utilizada también para la formación de una capa eléctricamente conductora. En este método directo de recubrimiento electrolítico, se deposita metal electrolíticamente después del tratamiento de paladio sin que se forme una capa metálica previa con un método de recubrimiento de metal no electrolítico.

30 En el tratamiento de piezas que tienen superficies eléctricamente no conductoras, una parte de la solución que contiene paladio se sigue adheriendo a las piezas cuando las piezas a trabajar sumergidas con anterioridad son sacadas de la solución. La solución que se adhiere es lavada habitualmente con agua.

35 Con métodos de activación conocidos empleando paladio coloidal, por ejemplo, se utiliza una solución que habitualmente contiene 50-400 mg/l de paladio. En el tratamiento de piezas de plástico con una superficie geométrica de un metro cuadrado, se adsorben de forma típica aproximadamente 5-10 de paladio. Esta cantidad es necesaria para activar la superficie del plástico. Cuando las piezas a tratar salen del sitio de transformación correspondiente, aproximadamente 0,2 l de solución activadora por metro cuadrado es arrastrada del baño y queda sobre las superficies. Por lo tanto, aproximadamente 10-50 de paladio se pierden en el baño porque la solución adherida es arrastrada hacia afuera del baño de proceso, siendo luego lavada y transferida al agua de tratamiento de desperdicio.

40 En el recubrimiento electrolítico directo de superficies no eléctricamente conductoras sin soluciones que contiene paladio para el recubrimiento metálico no electrolítico se utilizan también soluciones que contienen paladio. En este caso se necesita una concentración más elevada de paladio, por ejemplo, 400 mg/l.

45 Al llevar a cabo los métodos de recubrimiento metálico directo conocidos, el paladio arrastrado de la solución de proceso llega aproximadamente a 50 mg/m². Al adoptar medidas apropiadas tales como la adsorción previa de compuestos polielectrolíticos en las superficies no conductoras, la adsorción de las partículas de paladio puede ser incrementada desde un valor relativamente bajo hasta unos 50 mg/m² de la superficie de las piezas. Aún en este caso, aproximadamente 60-70% del paladio utilizado en la solución se pierde al ser arrastrado. Solamente 40-30% puede ser utilizado realmente para el recubrimiento metálico de las superficies de las piezas.

50 Se ha dado a conocer, por ejemplo, la recuperación de paladio a partir de soluciones de proceso. La patente USA 4.078.918, por ejemplo, describe un proceso de recuperación, para recuperar, por ejemplo, paladio de diferentes materiales que contienen paladio disuelto o no disuelto. Los materiales son tratados en primer lugar por un agente oxidante para destruir posibles componentes orgánicos y a continuación son tratados con hidróxido amónico para formar complejos de amina. Los complejos de paladio obtenidos de este modo, son reducidos a continuación con ácido ascórbico, 55 de manera que los depósitos de paladio de la solución de proceso en forma metálica pueden ser separados por filtrado.

60 Además, en la publicación "Reclamation of palladium from colloidal seeder solutions" (Recuperación de paladio a partir de soluciones coloidales iniciadoras) en "Chemical Abstracts", 1990:462908 HCAPLUS, se describe un método de recuperación de paladio de soluciones de Pd/SnCl₂ coloidal como pretratamiento anterior al recubrimiento metálico sin electrólisis en el que la solución es sometida a la acción de aire durante 24 horas, de manera que se provoca la floculación del paladio. El depósito es separado, secado y procesado de manera adicional.

65 En la publicación "Recovery of palladium and tin dichloride from waste solutions of colloidal palladium in tin dichloride" (Recuperación de paladio y dicloruro de estaño a partir de soluciones de desperdicio de paladio coloidal en dicloruro de estaño) en "Chemical Abstracts", 1985:580341 HCAPLUS, se describe un método para la precipitación de paladio por adición de estaño metálico a 90°C.

La patente USA Nº 4.435.258 da a conocer otro método para la recuperación de paladio de baños agotados que se utiliza para activar superficies no conductoras eléctricamente para el proceso subsiguiente del recubrimiento metálico sin electrólisis. Las soluciones de activación son reprocesadas al hacer que el paladio coloidal se oxide en la solución al añadir un agente oxidante tal como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, calentando a continuación la solución para destruir el peróxido de hidrógeno residual y posteriormente depositando electrolíticamente paladio a partir de estas soluciones sobre un cátodo.

En la publicación "Recovery of the colloidal palladium content of exhausted activating solutions used for the current-free metal coating of resin surfaces" (Recuperación del contenido de paladio coloidal de disoluciones activadoras agotadas utilizando el recubrimiento metálico sin corriente de superficies de resinas) en "Chemical Abstracts", 1976:481575 HCAPLUS, se describe finalmente un método para la obtención de paladio a partir de Pd/SnCl_2 en el que el paladio es precipitado por la adición de ácido nítrico concentrado siendo posteriormente filtrado.

El documento DE 100 24 239 C1 describe un método de recubrimiento electrolítico de piezas con una solución de coloide de paladio por contacto de las piezas con la solución coloidal de acuerdo con lo cual se recupera paladio después de utilizar la solución coloidal, por separación de las partículas del paladio coloide, a partir de la solución del coloide por medio de un filtro de membrana. Materiales realizados a partir de cerámicas, por ejemplo, pueden ser utilizados para el filtrado. La dimensión de exclusión de poros de las membranas llega a unos 200 a 10.000 Dalton. Se ha indicado en dicha publicación que las partículas de paladio pasan por el filtro de membrana cuando las dimensiones de exclusión de los poros son superiores a 10.000 Dalton.

Los métodos de la técnica anterior para el recubrimiento electrolítico de piezas con una solución de coloide de paladio son complicados y onerosos.

El problema básico a cuya solución se dirige la presente invención, es el de evitar los inconvenientes de los métodos conocidos y descubrir un método para el recubrimiento de piezas mediante un líquido que contiene paladio, que puede ser realizado a un coste reducido. Solamente deben ser necesarias pequeñas cantidades de productos químicos adicionales para llevar a cabo el método. Además, el método debe comportar un consumo reducido de energía y de tiempo y de manera específica debe requerir un mantenimiento reducido.

Este problema es superado por el método según la reivindicación 1. Se indican en las reivindicaciones dependientes, realizaciones preferentes de la invención.

El método de acuerdo con la presente invención sirve para el recubrimiento de piezas con un líquido, conteniendo dicho líquido paladio y comprendiendo el método contacto de las piezas con el líquido. Con el objetivo de recuperar el metal precioso de dicho líquido es mezclado con sustancias químicas seleccionadas entre el grupo que comprende agentes de ajuste de pH, agentes reductores, compuestos de azufre, compuestos de selenio y compuestos de telurio, de manera que el paladio es alterado de forma tal que sustancialmente queda retenido por completo durante el filtrado y es filtrado a través de uno o varios filtros de membrana cerámica para separar el paladio del líquido, teniendo el filtro de membrana cerámica unas dimensiones de los poros de exclusión superiores a 10.000 Dalton. Debido al filtrado, el paladio es separado del líquido.

Con el término recubrimiento, se comprende cualquier tratamiento con líquidos dirigido a alterar la superficie de las piezas, de manera que el líquido debe contener paladio. No se incluyen los métodos de recubrimiento de piezas con recubrimientos polímeros, más especialmente los métodos de barnizado.

Las piezas a recubrir comprenden piezas metálicas, piezas no metálicas y piezas que consisten en materiales metálicos y no metálicos. Las piezas a trabajar pueden tener todas las formas imaginables y pueden estar destinadas a cualquier utilización. Son piezas preferentes los productos semiterminados para la producción de soportes para circuitos, de manera más específica para producir paneles para circuitos impresos y soportes para circuitos híbridos, tales como por ejemplo, módulos multichip.

De manera más específica, el líquido puede ser una solución. Éste es más específicamente el caso cuando el paladio se encuentra presente en forma iónica o ionogénica. Por forma iónica del paladio se comprende de manera más específica sales de paladio disueltas en el agua o en otra sustancia soluble que promueva la disociación de dichas sales. Por forma ionogénica del paladio se comprenden complejos de paladio, más específicamente complejos de los iones de paladio con ligandos complejos orgánicos. Los complejos pueden carecer de carga o pueden encontrarse en forma de iones. El líquido puede encontrarse en forma de un coloide, más específicamente de un coloide de paladio elemental.

El líquido que contiene paladio puede ser tanto un líquido de proceso para el tratamiento de las piezas como un líquido de lavado. Por líquido de proceso se comprende un líquido que sirve para modificar las características superficiales de las piezas, por ejemplo, un líquido de recubrimiento, incluyendo un líquido de activación, un líquido de limpieza, un líquido de ataque químico o similar. Como contraste, un líquido de limpieza sirve solamente, después del tratamiento de una pieza con el líquido de proceso, para separar por lavado el líquido de proceso que se encuentra adherido todavía en la superficie de la pieza.

Después de la utilización del líquido para el recubrimiento de las piezas a trabajar, el paladio es filtrado como mínimo en un filtro de membrana cerámica. Esto significa que el líquido es utilizado en primer lugar para recubrimiento y es filtrado solamente posteriormente en el filtro de membrana con el objetivo de recuperar el paladio que contiene. El líquido puede establecer contacto con una pieza a trabajar por pulverización, por ejemplo, por chorro, inundación o proyección, siendo recogido el líquido que se desprende de la pieza a trabajar y siendo conducido el líquido recogido inmediatamente después al filtro de membrana. Así mismo, el líquido recogido puede ser retenido en primer lugar en un recipiente desde el que es suministrado nuevamente a la pieza a trabajar. En este caso el líquido puede ser conducido al filtro de membrana después de haber sido recogido durante un periodo predeterminado de tiempo (método intermitente), o una parte del líquido puede ser retirada de forma continua del recipiente y ser transferida al filtro de membrana (método continuo). Para conseguir un estado de llenado estacionario en el recipiente en este caso, se introduce permanentemente líquido de proceso nuevo en el recipiente en una cantidad por unidad de tiempo igual a la cantidad de líquido que atraviesa por impregnación el filtro de membrana por unidad de tiempo. Las piezas a trabajar pueden estar también en contacto con el líquido de proceso contenido en un recipiente de tratamiento por inmersión de las piezas en dicho líquido. En este caso, después de su utilización, el líquido de proceso es conducido al filtro de membrana después de haber sido recogido durante un periodo de tiempo predeterminado (método intermitente) o bien una parte del líquido del recipiente puede ser retirado de forma continua del recipiente de tratamiento siendo transferido al filtro de membrana (método continuo).

El método de la presente invención permite conseguir de manera simple y con poco consumo de productos químicos, energía y tiempo y también con un reducido mantenimiento, una separación a fondo del paladio de las soluciones de proceso agotadas, en funcionamiento continuo. De manera más específica, permite regenerar las soluciones de proceso agotadas después de que la fracción que contiene el paladio ha sido separada, de manera que la totalidad del paladio puede ser recirculado hacia el proceso.

Con respecto al método descrito en "Chemical Abstracts", 1990:462908 HCAPLUS para recuperar paladio de Pd/SnCl₂ coloidal, el presente método tiene la ventaja de que las fracciones son separadas por completo, mientras que con el método de precipitación descrito en "Chemical Abstracts", una parte no despreciable del paladio es oxidada formando la etapa bivalente, soluble del mismo de manera que no puede ser completamente separado de la solución por filtrado. De acuerdo con ello, esta parte del paladio no puede ser recuperada y se perderá.

Otra ventaja del método de la invención con respecto al método descrito en "Chemical Abstracts", 1985:580341 HCAPLUS es que no hay necesidad de un gasto considerable de productos químicos adicionales tales como estaño metálico y energía y tiempo, tal como son necesarios en el método conocido con el objetivo de calentar la solución coloidal.

El método, de acuerdo con la invención, tiene también sustanciales ventajas con respecto al método descrito en la patente USA N° 4.435.258, al saber que el paladio puede ser eliminado casi de forma completa de las soluciones, mientras que, por el método según la patente USA N° 4.435.258, solamente se puede conseguir un rendimiento extremadamente bajo de la corriente, especialmente cuando la concentración de paladio es baja, lo que ocurre después de un largo periodo de electrólisis. Por lo tanto, o bien es muy complicado o no llega a ser posible el eliminar el paladio completamente con esta técnica de tipo conocido.

Como contraste con el método descrito en "Chemical Abstracts", 1976:481575 HCAPLUS, el método y dispositivo según la presente invención son más específicamente apropiados para el funcionamiento continuo. Además el método presentado en esta publicación necesita imperativamente productos químicos adicionales.

De modo sorprendente, y en contraste con las características de los filtros de membrana que tienen dimensiones de poros de exclusión claramente superiores a 10.000 Dalton tal como se indica en el documento DE 100 24 239 C1 y de acuerdo con los que las partículas de paladio de las soluciones coloidales de paladio atraviesan el filtro por permeación, las propiedades de separación de filtros cerámicos que tienen unas dimensiones de exclusión de poros de por ejemplo 20.000 Dalton se han mostrado excelentes con respecto al paladio coloidal. A este respecto se hace referencia a las pruebas números 1 y 2 del ejemplo 1.

El método y dispositivo de acuerdo con la presente invención, tienen las siguientes ventajas con respecto a los métodos y dispositivos conocidos:

a. El paladio puede ser recuperado de soluciones iónicas, ionógenicas y coloidales solamente con un dispositivo. No es necesario utilizar varios dispositivos acoplados. Como resultado de ello, las soluciones pueden ser mezcladas y recogidas antes de ser regeneradas. Lo mismo es aplicable a los líquidos de proceso y lavado: los líquidos de proceso con elevada concentración de paladio pueden ser mezclados con líquidos de lavado que contienen paladio en una concentración muy baja y a continuación ser procesados conjuntamente.

b. Los filtros de membrana cerámica que son muy resistentes a productos químicos y a los efectos de la temperatura pueden ser utilizados dado que la separación del paladio es satisfactoria también con los poros más grandes de los filtros de membrana cerámica. El mantenimiento es bajo como resultado de ello dado que los filtros no requieren limpieza frecuente. Los filtros de membrana cerámica tienen también una larga vida útil. Además, el paladio no se adsorbe por el material de la membrana.

c. El líquido a tratar puede ser reprocesado con un método muy simple. Por ejemplo, no es necesario trabajar en atmósfera protegida para impedir que las partículas coloidales se disuelvan en el líquido.

Los activadores coloidales con base de paladio comprenden partículas de paladio que están rodeadas por un recubrimiento protector (coloide protector). Las pruebas realizadas utilizando microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HTEM) y un microscopio de fuerza atómica (AFM) mostraron que las partículas de paladio tienen un diámetro mínimo de 2,5 nm. El diámetro medio de las partículas es aproximadamente de 4 nm, que corresponde a la distribución gaussiana de las partículas. Al probar un líquido de lavado obtenido después del tratamiento de las piezas con el activador coloidal, se determinó una amplia distribución de tamaños de partículas en la que se mostró partículas con una dimensión máxima aproximada de 18 nm y también partículas más pequeñas (de 2 a 18 nm).

En utilización práctica, las soluciones coloidales son ácidas, frecuentemente fuertemente ácidas por ácido clorhídrico, y contiene iones cloruro y también posiblemente estaño en las etapas de oxidación (II) y (IV) o bien estabilizantes orgánicos, polímeros, tales como gelatina o polivinil pirrolidona y agentes reductores. Excepto en lo que respecta a los polímeros, que son utilizados en pequeñas cantidades, las demás sustancias contenidas son iónicas. Se supone que estos componentes iónicos son mucho más pequeños que las partículas de paladio.

De modo sorprendente, las partículas de paladio pueden ser eliminadas de manera muy selectiva y completa de estas soluciones de coloides por medio de filtros de membrana apropiados que comprenden diferentes porosidades, si bien en el caso de soluciones coloidales que contienen estaño, el estaño que se encuentra presente simultáneamente está contenido en una elevada concentración (habitualmente más de 70 veces la concentración de paladio) y si bien los compuestos de estaño se sabe que forman soluciones coloidales que son difíciles de filtrar.

Para ultra filtración, se han probado diferentes tipos de membranas realizadas en diferentes materiales. Las pruebas han demostrado que lo que es importante en la selección del filtro de membrana es más específicamente que sea suficientemente estable al líquido que contiene el paladio y que puede contener, por ejemplo, 15% en peso de ácido clorhídrico.

Para separar las partículas coloidales de paladio, se pueden utilizar filtros de membrana de tipo cerámico que tienen dimensiones de poros de exclusión de 15.000 Dalton hasta aproximadamente 25.000 Dalton, más específicamente dimensiones de poros de exclusión comprendidas aproximadamente de 17.500 Dalton hasta aproximadamente 22.500 Dalton y más preferentemente de 20.000 Dalton aproximadamente.

Un filtro de membrana cerámica utilizado con preferencia está realizado a base de un material cerámico que contiene óxido de aluminio, más específicamente α -Al₂O₃, dióxido de titanio y posiblemente dióxido de circonio. En principio se pueden utilizar también otros materiales de filtro. Como norma, el material de filtro es depositado sobre un cuerpo de soporte altamente poroso que proporciona al filtro la estabilidad mecánica requerida. El cuerpo de soporte puede consistir, por ejemplo, de α -Al₂O₃ o bien de SiC (carburo de silicio).

El filtro puede estar configurado en forma de un disco o de un tubo. En el primer caso, el flujo es dirigido sobre el disco, de forma aproximadamente perpendicular a su superficie, siendo desviado dicho flujo en dirección radial. Se constituye una diferencia de presión entre las dos superficies del disco de manera que el líquido que atraviesa por permeación puede penetrar en el disco. Si el filtro tiene una forma de tubo, el líquido es transportado por el tubo en dirección axial, formándose una diferencia de presión entre el espacio interno y el espacio externo del tubo. Como resultado de ello, el líquido por permeación puede penetrar en la pared del tubo, por ejemplo, desde el volumen interior del tubo al espacio externo del mismo. Este segundo método es el llamado filtración dinámica. En este caso, el paladio es retenido dentro del espacio interno del tubo, mientras que el líquido, que ha sido liberado en gran medida del paladio atraviesa por permeación la pared del tubo desde el volumen interno del mismo al espacio externo del tubo.

Algunos líquidos pueden ser filtrados directamente sin ningún pretratamiento. En este caso se obtienen muy buenos resultados con los filtros de membrana cerámica.

Los líquidos a procesar son pretratados químicamente en primer lugar. Después de haber sido utilizados para recubrimiento electrolítico y antes de ser filtrados a través del filtro de membrana, el líquido es mezclado para esta finalidad con sustancias químicas apropiadas para alterar el paladio de manera tal que queda casi completamente retenido durante el filtrado. Se supone que al añadir estas sustancias químicas, las dimensiones de partículas de paladio son alteradas de manera tal que las partículas que contienen paladio no pueden atravesar los poros del filtro de membrana. Para este objetivo debería ser suficiente ajustar el tamaño promedio de partículas a un valor superior a aproximadamente 10 nm cuando el tamaño de partículas se adapta a la distribución de Gauss. En este caso, un filtro de membrana con dimensiones de poros de exclusión superiores a 10.000 Dalton retendrían ya la casi cantidad total de paladio del concentrado. Las partículas más grandes pueden ser retenidas de forma correspondiente al añadir estas sustancias químicas cuando se utilizan filtros de membrana con un tamaño mayor de los poros de exclusión.

Si el paladio se encuentra presente en la solución en forma iónica y/o ionogénica, el líquido puede ser mezclado con sustancias químicas seleccionadas del grupo formado por agentes reductores, compuestos de azufre, compuestos de selenio y compuestos de telurio. Las sustancias químicas para pretratamiento son seleccionadas de modo más preferente del grupo formado por hidruros de boro, boranos amina, hipofosfitos, sulfuros inorgánicos y tiocompuestos orgánicos, más específicamente las sales alcalinas de amonio de dimetil ditiocarbamato, de sulfuros, de hidruros

ES 2 297 045 T3

de boro tales como tetrahidroborenato y de hipofosfitos. Los tiocompuestos orgánicos considerados son más específicamente compuestos orgánicos en los que el azufre está unido a uno o dos átomos de carbono para formar un enlace simple o doble con el mismo, es decir, tioles, sulfuros, bisulfuros y polisulfuros, por ejemplo, tioamidas y tioaldeidos.

Si se encuentra presente paladio en el líquido en forma coloidal se utilizan como sustancias químicas agentes de ajuste de pH. El líquido es mezclado con los agentes de ajuste de pH de manera tal que la solución de pH está comprendida entre 3 y 12.

En ambos casos, se obtiene una solución muy adecuada para separar el paladio.

Las siguientes ventajas se derivan de las presentes mejoras de esta invención:

a. El pretratamiento es muy simple, es suficiente mezclar los líquidos que contienen el paladio o las sustancias requeridas o con el agente de ajuste de pH respectivamente.

b. El consumo de agentes químicos adicionales es muy reducido. Para procesar 200 l de agua de lavado procedente del tratamiento con una solución acuosa de un complejo orgánico de paladio (7 mg/l de Pd), se necesitan solamente 7,5 ml de una solución que contiene 467 g/l de dimetil ditiocarbamato sódico. Si las aguas de lavado se originan del tratamiento con un coloide de paladio (coloide protector orgánico, 25 mg/l Pd) debiendo ser procesadas serán suficientes 0,5 l de una solución acuosa de 432 g/l de NaOH.

Se puede deducir de las observaciones y pruebas que conducen a la presente invención que es posible recuperar paladio de líquidos de lavado y/o de líquidos de proceso por medio de filtros de membrana. Para este objetivo

a. las piezas a trabajar están en contacto con un líquido de proceso que contiene paladio,

b. a continuación, se elimina con el líquido de lavado el líquido de proceso que está todavía adherido a la superficie de las piezas, y

c. el líquido de proceso y/o el líquido de lavado se hacen pasar (preferentemente a presión) a través de como mínimo un filtro de membrana de tipo cerámico para su filtrado, haciéndose pasar el líquido a través de uno o varios filtros de membrana en forma de líquido de permeación y el líquido que no ha pasado a través del filtro o filtros de membrana es un líquido concentrado.

Después del tratamiento con un líquido que contiene paladio, las piezas a trabajar, que están realizadas preferentemente a base de un material no conductor eléctricamente, son lavadas en un dispositivo adecuado con un líquido de lavado por inmersión en el mismo, por recubrimiento con líquido o preferentemente por pulverización del líquido de lavado sobre dichas piezas a efectos de mantener el volumen de la solución de lavado lo más reducido posible. El líquido de lavado es conducido a continuación a través del filtro de membrana de tipo cerámico por medio de una bomba de presión, reprimiendo en dicho filtro las partículas de paladio y permitiendo que el agua de lavado atraviese por permeación. Dicho líquido que atraviesa por permeación puede ser transferido a continuación al agua de tratamiento de desperdicio.

Antes de ser conducido a través del filtro de membrana, el líquido de proceso y/o el líquido de limpieza se pueden mezclar con sustancias químicas tales como, por ejemplo, los agentes reductores, compuestos de azufre, compuestos de selenio, compuestos de telurio o los agentes de ajuste de pH.

En una realización especialmente preferente de la invención, solamente el líquido de lavado o el líquido de lavado que contiene preferentemente hasta un 5 por ciento del volumen de un líquido de proceso, es conducido a través del filtro de membrana (preferentemente a presión). Las piezas establecen contacto con la solución nueva de lavado, disponiéndose una cantidad predeterminada de solución nueva de lavado por unidad de tiempo de manera permanente. La cantidad de líquido que pasa por permeación formado por unidad de tiempo, puede ser ajustado más específicamente hasta un valor aproximadamente igual a la cantidad de líquido de lavado que está en contacto con las piezas por unidad de tiempo. Como resultado de ello se consigue una situación estacionaria en la planta de proceso por el hecho de que la cantidad de líquido de lavado nuevo facilitado a las piezas es exactamente el mismo que la cantidad de líquido que ha atravesado por permeación y que ha sido evacuado de la instalación, siendo el resultado obtenido un flujo constante de sustancias. Esto es aplicable, desde luego, solamente si la cantidad de sustancias químicas añadidas es despreciable y no hay otras variables que influyan en el proceso. En la práctica, la evaporación del líquido de lavado puede jugar un papel importante.

El paladio retenido que se encuentra presente como concentrado en forma de dispersión homogénea de metal o de un compuesto de un metal, por ejemplo, en forma de una dispersión de PdS puede ser reciclado. El paladio retenido puede ser disuelto, por ejemplo, convertido en cloruro de paladio y puede ser utilizado para sintetizar un nuevo líquido de proceso que contiene paladio o para cualquier otra aplicación. La solución de concentrado que contiene paladio puede ser también concentrada hasta un valor próximo a la sequedad en un filtro prensa. Con este objetivo, el líquido concentrado que procede del filtro de membrana es dirigido a un contenedor en el que se deposita la emulsión que contiene paladio que se ha formado durante la concentración, siendo dirigida la suspensión al filtro

prensa. La proporción del filtrado que contiene paladio que se ha obtenido por medio de un filtro prensa puede ser utilizado como sustancia base para la producción de paladio puro y compuestos de paladio.

5 El dispositivo para el recubrimiento de piezas con un líquido que contiene paladio, está dotado típicamente para establecer contacto entre el líquido y las piezas y también medios de retención para las piezas.

10 Los medios para que el líquido establezca contacto con las piezas son, por ejemplo, toberas por medio de las cuales se efectúa el rociado de líquido de proceso o de limpieza, o bien se envía mediante chorros, se aplica por inundación o se descarga sobre la superficie de las piezas. Esta disposición es utilizada, por ejemplo, cuando el líquido tiene que alcanzar la superficie a una elevada velocidad de flujo o cuando la cantidad de líquido necesaria se tiene que hacer mínima. En otra realización de la invención, los medios de contacto son contenedores de tratamiento en los que se ha dispuesto el líquido de proceso y en los que se sumergen las piezas.

15 Los medios de retención para las piezas pueden quedar realizados de diferentes formas: las piezas a trabajar pueden quedar retenidas, por ejemplo, de manera convencional por medio de mordazas, pinzas, brazos o fijaciones de tornillos. Además, las piezas pueden ser simplemente retenidas, transportadas y conducidas en posición horizontal sobre rodillos, ruedas o cilindros o pueden ser fijadas entre dichos elementos.

20 Aparte de las características mencionadas, el dispositivo comprende también una instalación para separar el paladio del líquido. Esta instalación comprende como mínimo una membrana cerámica que tiene dimensiones de poros de exclusión superiores a 10.000 Dalton. Además, la instalación comprende como mínimo una bomba para suministrar el líquido como mínimo a una membrana y conductos de líquido para conducir el líquido desde los medios destinados a establecer contacto de las piezas con el líquido hasta una o varias membranas cerámicas. Como bomba, se comprenderá cualquier bomba que no es accionada a motor o el simple suministro del líquido por gravedad.

25 De acuerdo con las explicaciones indicadas anteriormente, la instalación para separar el paladio del líquido está dotada además de una instalación de mezcla. En esta instalación de mezcla, el líquido procedente del dispositivo de contacto de las piezas con el líquido se puede mezclar con sustancias químicas. Con este objetivo, se puede utilizar cualquier instalación de mezcla convencional conocida en la técnica de reacción química, tal como por ejemplo, 30 instalaciones de agitación y zonas de mezclado en reactores de flujo.

35 Además, la instalación para separar el paladio del líquido puede estar dotada también de una unidad de separación multifase en la que se puede depositar una emulsión que es producida durante la separación del líquido y que procede de la instalación de separación del paladio con respecto al líquido. Una unidad de separación multifase de este tipo queda constituida, por ejemplo, por un depósito de sedimentación en el que no tiene lugar virtualmente convección alguna del líquido. Dicha suspensión puede ser dirigida a continuación a un filtro prensa para purificarla en gran medida y secar la emulsión que contiene principalmente paladio.

40 La invención se comprenderá mejor por la lectura de la siguiente descripción de las figuras. En las que de manera específica:

La figura 1 es una vista esquemática en perspectiva de un filtro de membrana de tipo cerámico.

45 La figura 2 es una representación esquemática de un dispositivo para el recubrimiento de piezas de acuerdo con la invención.

50 La figura 1 muestra un filtro cerámico de membrana en forma de un tubo (1). El tubo está realizado en un material cerámico altamente poroso que sirve como soporte (3) y que se ha constituido en el presente caso por óxido de aluminio. El soporte (3) está dotado en su cara interna de otra capa cerámica de un óxido que sirve como capa (2) del filtro de membrana. Dicha capa (2) del filtro de membrana consiste a su vez en dos capas (no mostradas de manera específica), es decir, una primera capa de microfiltrado realizada a base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una segunda capa de ultrafiltrado realizada a base de ZrO_2 y TiO_2 , teniendo el TiO_2 las dimensiones más finas de poro, de manera que el filtrado resulta posible con unas dimensiones de poros de exclusión, por ejemplo de 20.000 Dalton. La capa de filtro de membrana (2) tiene unas dimensiones de poros de exclusión de 20.000 Dalton aproximadamente. De acuerdo con 55 ello, las dimensiones medias de los poros son aproximadamente de 20 nm.

60 El tubo tiene un diámetro interno de unos 6 mm. El tubo tiene aproximadamente 1.000 mm de longitud. El flujo pasa por el mismo bajo presión en la dirección del flujo que se ha indicado con el numeral (4). La diferencia de presión entre la entrada y la salida del tubo está comprendida entre 1.5 y 3 bar.

Para recoger el líquido que han atravesado por permeación, que atraviesa la pared interna del tubo, el tubo cerámico es posicionado concéntricamente dentro de otro tubo.

65 La figura 2 comprende dos de los tubos del filtro (1) representados en la figura 1 en la parte inferior de las figuras, siendo los tubos del filtro (1) una parte de tubos cerámicos con varios orificios del tipo mostrado en la figura 1. Con este objetivo se realizan por taladrado (19) orificios axiales en un tubo cerámico consistiendo en un material cerámico altamente poroso siendo dichos orificios axiales paralelos.

En la parte superior de la figura 2 se han mostrado parcialmente las estaciones de proceso de una instalación de proceso para paneles para circuito impreso. Los paneles para circuito impreso son transportados sucesivamente por las diferentes estaciones de proceso en la dirección de proceso (R). Un ejemplo típico de dichos métodos se describe, entre otros en WO 93/17153 A1.

Después de haber llevado a cabo las fases de pretratamiento, los paneles para circuito impreso (que no se han mostrado) se sumergen en la estación de activación (A-Pd) en un baño de activación que contiene paladio en forma coloidal. Con este objetivo, el líquido está contenido en un depósito de baño de inmersión.

A continuación los paneles para circuito impreso son transportados por tres estaciones sucesivas de lavado (S_1 , S_2 y S_3). En ellas, el líquido de activación que se adhiere a las superficies de los paneles para circuito impreso es eliminado sucesivamente por lavado. Las diferentes estaciones de lavado (S_1 , S_2 y S_3) están dotadas de toberas de pulverización para esta finalidad. Las estaciones de lavado (S_1 , S_2 y S_3) están configuradas como recipientes de tipo abierto que están dotadas de toberas dispuestas en las paredes de sus lados de mayor longitud. Para arrastrar por lavado el líquido de activación adherido, se pulveriza el líquido de lavado sobre las superficies de las paredes de circuito impreso al ser obligados dichos paneles para circuito impreso a bajar introduciéndose en las estaciones (S_1 , S_2 y S_3) y subir saliendo de las mismas. El líquido de lavado es recogido en el fondo de un recipiente en la correspondiente estación de lavado de las estaciones (S_1 , S_2 y S_3). Se suministra líquido de lavado nuevo a las estaciones de lavado (S_3) con un caudal promedio de 200 l/h, siendo conducido desde allí en dirección contraria a la dirección de proceso (R) de los paneles para circuito impreso hacia la estación de lavado (S_2) dispuesta más arriba del punto en el que se lleva hacia dentro de la estación de lavado (S_1), siendo el caudal el mismo. Cada una de las estaciones de lavado (S_1 , S_2 y S_3) está asignada también a un depósito de recogida (no mostrado) en el que se recoge el líquido de lavado correspondiente. El líquido de lavado recogido es retirado con un caudal de 200 l/h del depósito de recogida de la estación de lavado (S_1) siguiendo hacia su proceso posterior.

Después de que las superficies de los paneles para circuito impreso han sido liberadas del líquido de activación adherido a las mismas por el lavado, son sometidas a un tratamiento posterior. Estos líquidos de proceso son, por ejemplo, soluciones de ácido sulfúrico. En la estación de tratamiento posterior (B), los paneles para circuito impreso son sumergidos para tratamiento en estas soluciones que están contenidas en los contenedores de tratamiento.

A continuación, la solución adherida de postratamiento es nuevamente eliminada por lavado en las estaciones de lavado posteriores (S_4 , S_5 y S_6). Nuevamente el líquido de lavado es pulverizado desde toberas dispuestas en las estaciones (S_4 , S_5 y S_6) sobre las superficies de los paneles para circuito impreso. El líquido de lavado recogido es dirigido a depósitos de recogida (no mostrado) desde donde es conducido sucesivamente en retorno, en dirección contraria a la dirección de proceso, de los paneles para circuito impreso (R) hasta las estaciones de lavado (S_5 y S_4) que están dispuestas más arriba. El líquido de lavado es retirado de la estación de lavado (S_4) hacia tratamiento de agua de desperdicio subsiguiente.

Los paneles para circuito impreso son sumergidos a continuación en una solución de ataque químico contenida en un contenedor en la estación de ataque químico (C-Pd). En ella, el paladio absorbido en las superficies de cobre es retirado de la activación por ataque químico ligero de las superficies de cobre. También en este caso, los paneles para circuito impreso son sumergidos en la solución de ataque químico.

Después de este proceso, el líquido de proceso adherido es lavado nuevamente retirándolo de las superficies de los paneles para circuito impreso. Con este objetivo, los paneles para circuito impreso son transportados a las estaciones de lavado (S_7 , S_8 y S_9). La solución de ataque químico que se adhiere a las superficies de los paneles para circuito impreso es retirada por medio de líquido de lavado que es pulverizado desde toberas sobre las superficies. Con este objetivo, se lleva el líquido de lavado nuevo a la estación de lavado (S_9) con un caudal de 200 l/h y el líquido de lavado que se recoge en esta estación de lavado es recogido en depósitos de recogida (no mostrado). Nuevamente, el líquido de lavado que se ha recogido es conducido en dirección contraria a la dirección de proceso de los paneles para circuito impreso (R) desde la estación de limpieza (S_9) a la estación de limpieza (S_8) y desde allí a la estación de limpieza (S_7). De la estación de limpieza (S_7), el líquido de lavado enriquecido con paladio es conducido a un dispositivo de regeneración con un caudal de 200 l/h.

La forma antes mencionada de tratamiento de los paneles para circuito impreso es solamente una alternativa posible. Los paneles para circuito impreso pueden ser procesados también en una instalación llamada horizontal. En ella los paneles son conducidos por diferentes estaciones en dirección horizontal de transporte y en una orientación horizontal o vertical. En las diversas estaciones, los líquidos pueden ser suministrados a las superficies a tratar mediante toberas.

El líquido de lavado que se origina en la estación de lavado (S_4) no contiene virtualmente metal precioso y puede ser facilitado al sistema de proceso de agua de desperdicio convencional. Como contraste, el líquido de lavado que se origina en las estaciones de lavado (S_1 y S_7) contiene paladio y es regenerado según la invención:

En primer lugar, las diferentes aguas de lavado son recogidas en los depósitos intermedios (11.1) y (11.2), respectivamente. El líquido de lavado retirado de los depósitos intermedios (11.1) y (11.2) a un caudal de 200 l/h es conducido a continuación en los conductos (13.1) y (13.2), respectivamente, por medio de bombas (12.1) y (12.2), respectivamente, y es facilitado a un conducto común (13.3). Para ajustar el pH, los líquidos de lavado combinados

son mezclados, en caso necesario, con un agente de ajuste de pH que es el presente caso es NaOH. Con este objetivo, la solución de NaOH es añadida desde un recipiente (14) a los líquidos de lavado combinados. Un circuito para control eléctrico (no mostrado) sirve para controlar la dosificación de la solución de NaOH. Dicho circuito para control comprende una sonda de pH (15), un electrodo de medición de pH, por ejemplo, para controlar una bomba de dosificación (no mostrada) para la solución de NaOH. En el caso en que el pH del líquido de lavado tiene un valor próximo a 7, no es necesario ajustar el pH al valor preciso 7.

Si en vez de un líquido coloidal de paladio se utiliza una solución de paladio iónica o ionógena, se añaden soluciones de otras sustancias químicas adecuadas al flujo de líquido en lugar de un agente de ajuste de pH a efectos de asegurarse que el líquido que contiene el paladio es filtrable.

El líquido de lavado, cuyo pH está ajustado ahora a un valor aproximado 7, es dirigido por medio de otra bomba (12.3) por el conducto (13.4) al depósito de recogida (16).

Un sensor de nivel de llenado inferior (17.1) y un sensor de nivel de llenado superior (17.2) quedan dispuestos en el depósito de recogida (16). Si el nivel de líquido es mayor que el sensor de nivel de llenado superior (17.2), el líquido es dirigido por el conducto (13.5) desde el depósito (16) a la bomba (18). Si por el contrario, el nivel de llenado del depósito de recogida (16) se encuentra por debajo del sensor de nivel de llenado inferior (17.1), el líquido de lavado no es extraído por bombeo del depósito de recogida (16).

Por medio de la bomba (18), el líquido es conducido a una presión comprendida entre 1,5 y 3 bar por dos tubos de filtro de membrana (1) conectados en serie. El líquido que atraviesa por permeación las paredes del tubo es retirado hacia el tratamiento de agua de desperdicio (A). El líquido concentrado que permanece en el tubo del filtro, es obligado a recircular mediante el conducto circular cerrado (13.6), de manera que el líquido es concentrado de manera permanente y de forma creciente con respecto al paladio. Con intermedio de la ramificación (13.7) una parte del líquido de lavado concentrado es obligado a circular permanentemente en el proceso hacia el depósito de recogida (16) desde donde es dirigido a los filtros de membrana mediante la bomba (18), de manera que el paladio enriquece progresivamente este líquido.

En el depósito de recogida (16), una emulsión que contiene paladio, que resulta de la concentración, se deposita en una zona de separación multifase. Dicha suspensión puede ser retirada hacia dentro de otro contenedor (19).

El líquido que procede directamente de la extracción de activación (A-Pd), puede ser descargado también directamente para regeneración y puede ser dirigido hacia el ultrafiltrado. Con este objetivo, dicho líquido puede ser transferido a mano al depósito de recogida (20) utilizando la ruta indicada con el numeral de referencia (M) o bien pequeñas cantidades del mismo pueden ser conducidas al depósito intermedio (11.1) por medio de una bomba (12.4). El líquido que ha sido retirado y transferido a mano al depósito de recogida (20) puede ser dispensado a continuación hacia el depósito de recogida (16), por ejemplo, mediante otra bomba (12.5).

La suspensión contenida dentro del depósito (16) en la unidad de separación multifase, es dirigida a un filtro prensa (21) para la separación posterior del paladio. El filtro prensa (21) se ha mostrado en líneas de trazos en la figura 2. Contiene material de filtro que tiene unas dimensiones de poro aproximadas de 50 μm . La presión en la presa llega aproximadamente a 4bar. El líquido en exceso puede ser obligado a circular en retroceso hacia el depósito de recogida (16) mediante el conducto adicional (22) o puede ser dispensado hacia el tratamiento de agua de desperdicio (A).

Los siguientes ejemplos están destinados a explicar la invención:

Ejemplo 1

Para llevar a cabo una prueba se trataron paneles para circuito impreso con un líquido de activación ácido, coloidal, que contenía 400 mg/l de paladio coloidal, un coloide protector en forma de un polímero y un agente reductor en forma de hipofosfito de sodio. El diámetro medio de las partículas de coloide del paladio era de 4 nm aproximadamente.

Después del lavado, los paneles para circuito impreso son tratados con una solución de postratamiento que contiene un ácido sulfínico orgánico, en la que se lava nuevamente y finalmente son tratados en una solución de ataque químico que contiene 300 g/l de persulfato sódico. Las cantidades de paladio eliminadas de este modo de las superficies de cobre se dispensaron a la solución de ataque químico y a través de la solución de ataque químico adherida a la superficie de los paneles para circuito impreso al líquido de lavado subsiguiente.

Los líquidos de lavado obtenidos en las estaciones de lavado (S_1 a S_3) y (S_7 a S_9) (ver figura 2) según las condiciones anteriormente mencionadas fueron subministrados al dispositivo de regeneración descrito con un caudal de 200 l/h, respectivamente. Los líquidos fueron separados en una membrana de filtro realizada a base de cerámica ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material de soporte con dos capas de ultrafiltrado de ZrO_2 y TiO_2 aplicadas sobre la misma, disponiéndose TiO_2 con el tamaño de poro más fino y efectuando un filtrado con un tamaño de exclusión de poros de aproximadamente 20.000 Dalton; la capa TiO_2 fue aplicada mediante un método Sol Gel). La concentración de paladio en los líquidos de lavado, así como el pH de estos líquidos, se han indicado en la tabla 1 (pruebas números 1 y 2).

El pH de los líquidos procedente de las estaciones de lavado (S_1 a S_3) y (S_7 a S_9) no se ajustó con agentes de ajuste de pH.

ES 2 297 045 T3

Durante el ultrafiltrado, el líquido concentrado fue conducido a través del filtro de membrana cerámica con un caudal de 2800 l/h. El caudal del líquido de permeación obtenido fue de 40 a 45 l/h.

Después de ultrafiltración se obtuvieron un líquido de permeación y un líquido concentrado. Las concentraciones de paladio en el líquido de permeación y en el concentrado según las pruebas número 1 y 2, se indican también en la tabla 1.

Ejemplo 2

En otra prueba, se preparó una mezcla de líquidos de limpieza a partir del líquido de activación coloidal y de la solución de ataque químico con una proporción en volumen de 1:1 (prueba número 3). Se utilizó la misma membrana cerámica de filtro utilizada en el ejemplo 1. La concentración inicial de paladio en los líquidos de lavado combinados y el pH de la mezcla se indican en la tabla 1. Para ajustar el pH de los líquidos de lavado combinados al valor 7, se añadió una solución de NaOH al líquido de lavado.

La solución de líquido de permeación obtenida después de haber llevado a cabo la ultrafiltración, tenía una concentración de paladio de <0,5 mg/l. La concentración de paladio en el concentrado era de >1 g/l (ver tabla 1).

Ejemplo 3

En otra prueba (número 4), se utilizó el mismo filtro de membrana cerámica que en el ejemplo 1. Se añadió líquido de activación coloidal con una relación de volumen de 1:100 a la mezcla de líquidos de lavado obtenidos según el ejemplo 2. La concentración de paladio en este líquido era igual a 15,0 mg/l. El pH de este líquido se ajustó al valor 7 por medio de una solución de NaOH. Las concentraciones de paladio en el líquido de permeación después de haber llevado a cabo la ultrafiltración se indica en la tabla 1.

Ejemplo 4

En otra prueba (número 5), se utilizó el mismo filtro de membrana cerámica que en el ejemplo 1. En esta prueba se utilizó la solución de un activador ionogénico en lugar de la solución de activación coloidal. El activador contenía un complejo de paladio orgánico (Neoganth® Activator, Atotech Deutschland GmbH, Alemania) con una concentración de paladio en esa solución de 250 mg/l.

Los paneles para circuito impreso activados con esta solución fueron tratados nuevamente en una cascada de lavado de tres estaciones de lavado (S_1 , S_2 y S_3), correspondiendo la dirección de flujo del agua de lavado a la que se ha mostrado en la figura 2. La concentración de paladio en el agua de lavado, originada en la estación de lavado (S_1) era aproximadamente de 1,5 mg/l. Para ajustar la capacidad de ultrafiltración del agua de lavado se añadió una solución acuosa de dimetil ditiocarbamato sódico al agua de lavado. Las concentraciones de paladio obtenidas en el líquido de permeación y en el concentrado como resultado de la ultrafiltración de esta solución, se indica en la tabla 1 (prueba número 5).

Ejemplo 5

En otra prueba (número 6), se utilizó el mismo filtro de membrana cerámica que en el ejemplo 1. En esta prueba, el agua de lavado obtenida según el ejemplo 4 fue mezclada con una proporción en volumen de 100:1 con la solución del baño de activación. Se añadió a la mezcla una solución acuosa de sulfuro de sodio 10 g/l. La concentración inicial de paladio fue de 8,0 mg/l. Las concentraciones de paladio en el filtrado y en el concentrado después de la ultrafiltración se indican en la tabla 1.

Las pruebas que se han descrito en lo anterior, proporcionaron líquidos concentrados que tenían una considerable cantidad de emulsión. Después de posar la emulsión, el concentrado fue facilitado a un filtro prensa. La concentración de paladio en el concentrado enriquecido era de 2 a 5 g/l. La porción de filtro obtenida durante la compresión tenía una concentración de paladio de 2 a 15 por ciento en peso.

Ejemplo 6

En otra prueba (número 7), se utilizó el mismo filtro de membrana cerámica que en el ejemplo 1. Se añadió a la mezcla de líquidos de lavado obtenida según el ejemplo 2, una mezcla según el ejemplo 5 con una proporción en volumen de 2:1.

La concentración de paladio de este líquido era de 4,2 mg/l. El pH se ajustó a 7 mediante una solución de NaOH. Además, se añadió al líquido una solución de 467 g/l de dimetil ditiocarbamato sódico. Las concentraciones de paladio en el permeado y en el concentrado después de ultrafiltración se llevaron a cabo según la tabla 1.

Se comprenderá que los ejemplos y realizaciones que se han descrito tienen solamente una finalidad ilustrativa y que se podrían introducir diferentes modificaciones y cambios así como combinaciones de características descritas en esta solicitud por parte de los técnicos en la materia, y que ésta se tiene que incluir dentro del ámbito y previsiones de la invención descrita y dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todas las publicaciones, patentes y solicitudes de patentes que se citan, se han incorporado a título de referencia.

Tabla 1:

Prueba n°	Mezcla de productos	Concentración inicial Pd	pH	Concentración de Pd en el líquido de permeación	Concentrado de Pd en el concentrado	Adición de agentes químicos
1	activador coloidal de líquido de lavado	5,5	5	<0,5	>1000	no adición
2	solución de ataque químico del líquido de lavado	2,5	3	<0,5	>1000	no adición
3	activador coloidal del líquido de lavado + solución de ataque 1:1	4,0	7	<0,5	>1000	NaOH
4	activador coloidal del líquido de lavado + solución de ataque 1:1+1% en volumen activador coloidal	15,0	7	<0,5	>1000	NaOH
5	activador ionógeno líquido de lavado	1,5	8	<0,5	>1000	Dimetil ditiocarbamato Na

6	activador ionogénico líquido de lavado +1% en volumen activador ionogénico	8,0	8	<0,5	>1000	Na ₂ S
7	(activador ionogénico líquido de lavado +1% en volumen activador ionogénico) + activador coloidal líquido lavado + solución de ataque líquido lavado 1:1:1	4,2	7	<0,5	>1000	NaOH Dimetil ditiocarbamato Na

Lista de numerales

	1	filtro de membrana cerámica
5	2	capa de filtro cerámico
	3	tubos de soporte cerámico altamente poroso
	4	dirección del flujo
10	10	planta de proceso para paneles para circuitos impresos
	11.1, 11.2	depósitos intermedios
15	12.1-12.5	bombas
	13.1-13.7	conductos
	14	depósito
20	15	sonda pH
	16	depósito recogida
25	17.1	sensor nivel de llenado bajo
	17.2	sensor nivel de llenado alto
	18	bomba
30	19	contenedor
	20	depósito de recogida
35	21	filtro prensa
	22	conducto
	A-Pd	estación activadora
40	B	estación de postratamiento
	S ₁ -S ₉	estaciones de lavado
45	C-Pd	estación de ataque químico
	M	eliminación a mano
	A	tratamiento de agua de desperdicio
50	R	dirección de proceso de los paneles para circuito impreso.

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Método para el recubrimiento de piezas mediante un líquido el cual contiene paladio, comprendiendo dicho método el contacto de dichas piezas con el mencionado líquido, mezclando posteriormente dicho líquido con sustancias químicas seleccionadas del grupo que comprende agentes de ajuste de pH, agentes reductores, compuestos de azufre, compuestos de selenio y compuestos de telurio, y filtrando posteriormente dicho líquido a través de uno o varios filtros de membrana cerámicos para separar el paladio de dicho líquido, de manera que dicho filtro de membrana cerámica tiene unas dimensiones de poros de exclusión superiores a 10000 Dalton, siendo seleccionadas las sustancias químicas de manera tal que se forman las partículas de paladio cuyas dimensiones son tales que las partículas no pueden pasar por los poros del filtro o filtros de membrana cerámica.

15 2. Método según la reivindicación 1, en el que dicho filtro o filtros de membrana cerámica tienen unas dimensiones de poros de exclusión comprendidas entre 15.000 Dalton y 25.000 Dalton aproximadamente.

3. Método según la reivindicación 2, en el que dicho filtro o filtros de membrana cerámica tiene unas dimensiones de poros de exclusión de unos 20.000 Dalton.

20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que uno o varios filtros de membrana cerámica están realizados en un material cerámico de óxido de aluminio/dióxido de titanio/dióxido de circonio.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dichas piezas a recubrir son adecuadas para la fabricación de soportes para circuitos eléctricos.

25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se encuentra presente el paladio en forma iónica y/o ionogénica y en el que dicho líquido está mezclado con dichas sustancias químicas seleccionadas entre el grupo formado por agentes reductores, compuestos de azufre, compuestos de selenio y compuestos de telurio.

30 7. Método según la reivindicación 6, en el que dichas sustancias químicas son seleccionadas entre el grupo formado por hidruros de boro, boranos amina, hiposfosfitos, sulfuros inorgánicos y tiocompuestos orgánicos.

8. Método según la reivindicación 7, en el que el paladio se encuentra presente en forma coloidal y en el que dichas sustancias químicas son agentes de ajuste de pH que son mezcladas con dicho líquido, de manera tal que el pH de la solución está comprendido entre 3 y 12.

35 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 6-8, que comprende las siguientes etapas de método:

a. las piezas son puestas en contacto con un líquido de proceso que contiene paladio.

40 b. a continuación, el líquido de proceso que se adhiere a las superficies de las piezas es retirado con un líquido de lavado, y

45 c. dicho líquido de proceso y/o dicho líquido de lavado se hacen pasar a través de dicho filtro o filtros de membrana cerámica para su filtrado, de manera que el líquido que atraviesa dicho filtro o filtros de membrana cerámica, es un líquido de permeación y el líquido que no ha pasado a través de dicho filtro o filtros de membrana cerámica es el líquido concentrado.

10. Método según la reivindicación 9, en el que dicho líquido de proceso y/o dicho líquido de lavado son mezclados con dichas sustancias químicas antes de ser conducidos a través de dicho filtro o filtros de membrana cerámica.

50 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, en el que un líquido de lavado que contiene un máximo de 5% en volumen de dicho líquido de proceso es conducido a través de dicho filtro o filtros de membrana cerámica.

55 12. Método según la reivindicación 11, en el que las piezas a recubrir son puestas en contacto por unidad de tiempo con una cantidad predeterminada de líquido de lavado nuevo y en el que la cantidad de dicho líquido de permeación formado por unidad de tiempo es igual aproximadamente al líquido de lavado que ha establecido contacto con las mencionadas piezas por unidad de tiempo.

60

65

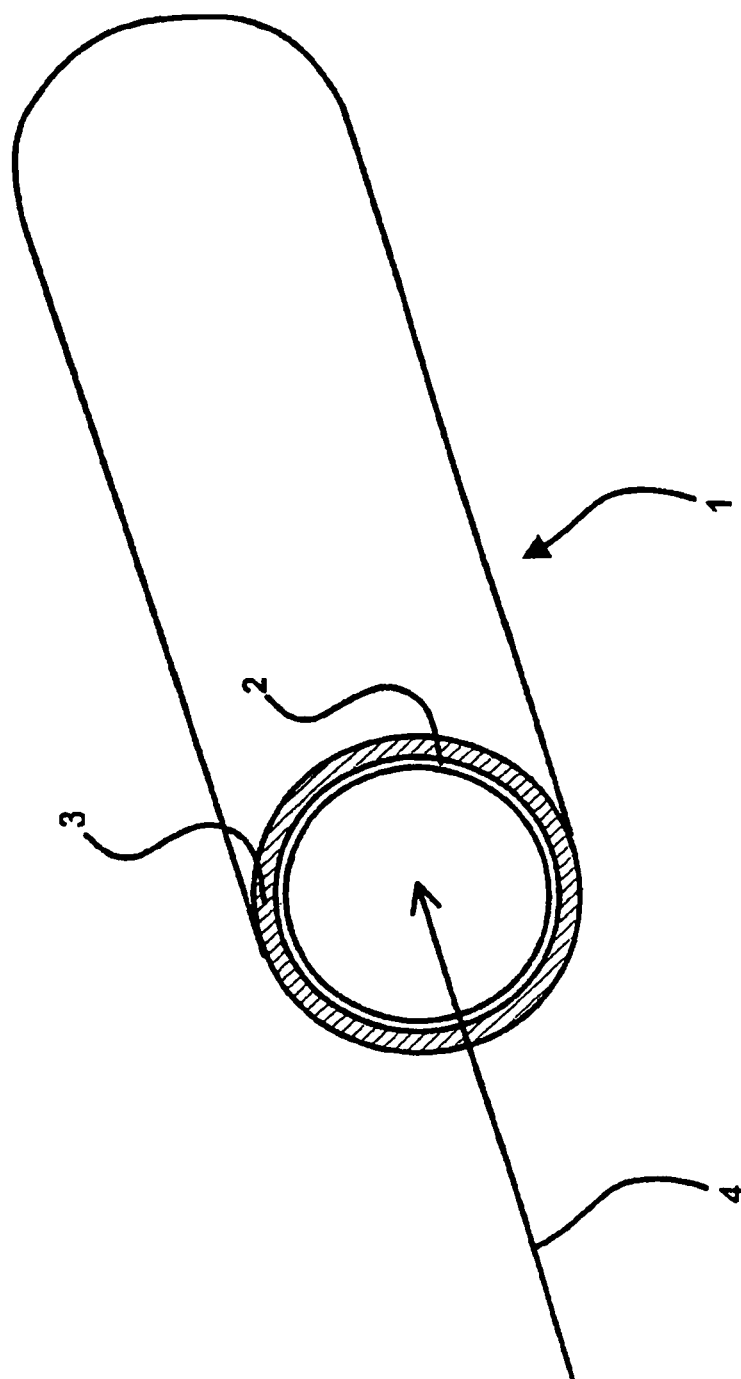


Fig. 1

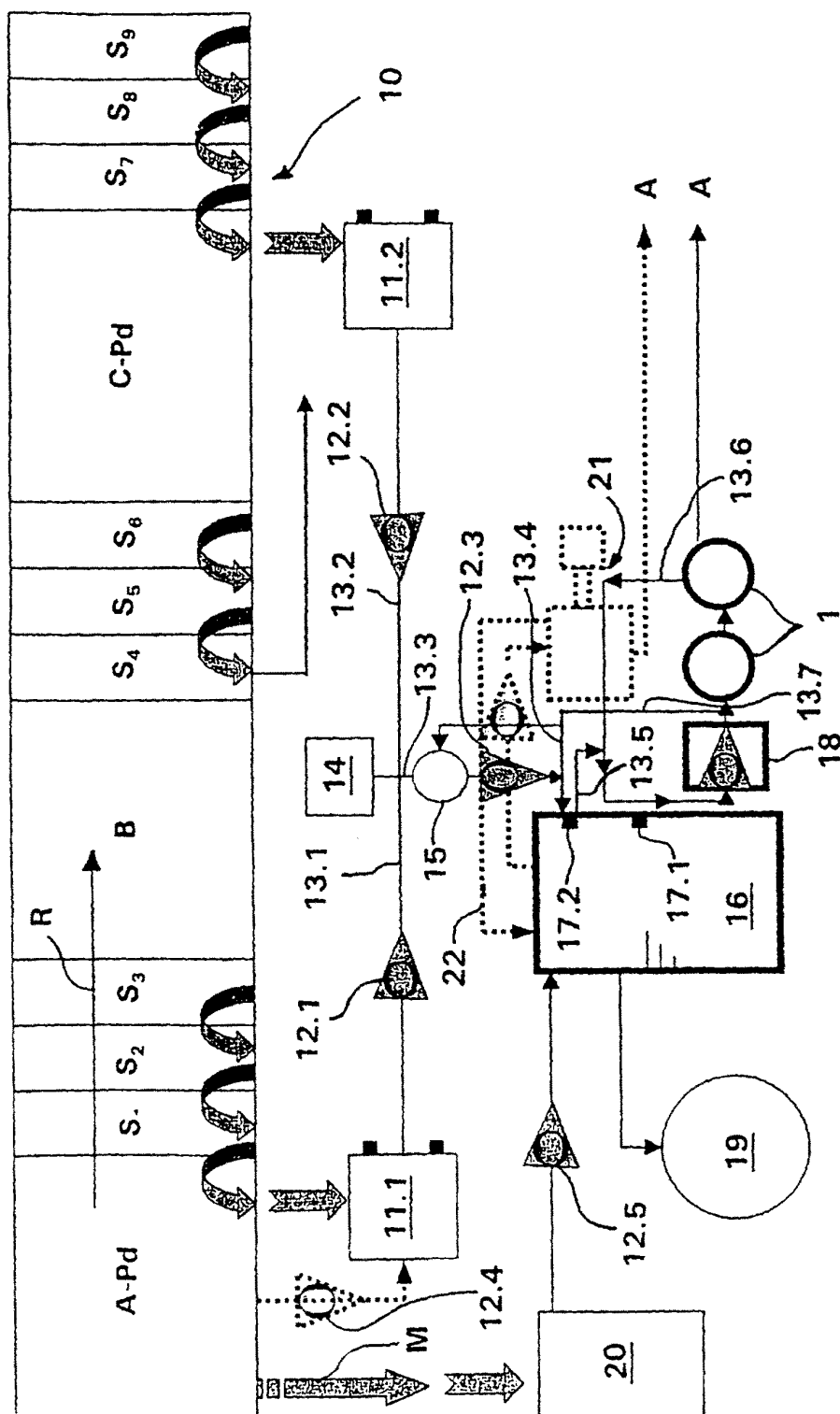


Fig. 2