

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 262**

51 Int. Cl.:

C25D 3/52 (2006.01)

C25D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2012 PCT/EP2012/060924**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12171856**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2012 E 12726136 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2723922**

54 Título: **Electrolito y su uso para la deposición de recubrimientos de rutenio negro y recubrimientos obtenidos de esta manera**

30 Prioridad:

17.06.2011 DE 102011105207

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.04.2020

73 Titular/es:

**UMICORE GALVANOTECHNIK GMBH (100.0%)
Klarenbergstrasse 53-79
73525 Schwäbisch Gmünd , DE**

72 Inventor/es:

**SCHRAMEK, PHILIP;
STEGMAIER, MARTIN;
TOMAZZONI, MARIO y
OBERST, FRANK**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 754 262 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

Electrolito y su uso para la deposición de recubrimientos de rutenio negro y recubrimientos obtenidos de esta manera

5 La invención se refiere a un electrolito de rutenio que es adecuado para la deposición de capas decorativas y técnicas que tienen una negrura particular. La invención se refiere además al uso del electrolito de la invención en un proceso para la deposición de capas decorativas e industriales de rutenio, que tienen una negrura particular ("negro de rutenio") en joyería, artículos de decoración, bienes de consumo y artículos industriales. Por lo tanto, la invención se refiere asimismo a las correspondientes capas y los artículos recubiertos de esta manera.

10 Los bienes de consumo y los artículos industriales, la joyería y los artículos de decoración están recubiertos con finas capas de metal estables a la oxidación para proteger contra la corrosión y/o para la actualización óptica. Estas capas deben ser mecánicamente estables y no mostrar fenómenos de deslustre o desgaste incluso en uso prolongado. Una forma probada de producir dichas capas son los procesos de galvanizado mediante los cuales se pueden obtener muchas capas de metal y aleación en forma de alta calidad. Los ejemplos que son bien conocidos de la vida cotidiana son las capas de bronce y latón depositado electrostáticamente en picaportes o pomos de puertas, recubrimientos de cromo sobre piezas de vehículo, herramientas chapadas de zinc o correas de reloj de oro galvanizado.

15 Un reto especial en el campo del galvanizado es producir capas de metal estables a la oxidación y mecánicamente fuertes que tengan un color negro y puedan ser de interés no solamente en el sector decorativo y de joyería, sino también para aplicaciones industriales, por ejemplo, en el campo de la tecnología solar. Solo algunos metales están disponibles para la producción de capas orgánicas estables a la oxidación de color negro. Además del rutenio, el rodio y el níquel son adecuados. El uso del metal noble rodio se limita al sector de la joyería debido al elevado coste de la materia prima. El uso del níquel y de aleaciones que contienen níquel de bajo coste solo es posible en casos excepcionales y con un riguroso cumplimiento de las disposiciones reglamentarias, especialmente en el sector de la joyería y de bienes de consumo, dado que las capas metálicas de níquel y que contienen níquel son alérgenos de contacto. El uso de rutenio es una alternativa atractiva en todos los campos de aplicación descritos.

20 Los electrolitos para producir capas de rutenio negro en procesos de chapado electrolítico son conocidos en la técnica anterior. Los baños más utilizados contienen rutenio en forma de un complejo con ácido amidosulfónico o rutenio como complejo de nitrurocloro o nitrurobromo (patentes US-6117301, US-3576724, JP-63259095, WO-2001/011113, DE-19741990, US-4375392, JP-2054792, EP-1975282). El pH de los baños es frecuentemente ácido.

25 En DE-1959907 se describe el uso de complejos binucleares de rutenio $[\text{Ru}_2\text{NCl}_x\text{Br}_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ en un baño de galvanizado. En una realización se utiliza el complejo de nitrurocloro $[\text{Ru}_2\text{NCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$. La patente JP-56119791 se refiere a un electrolito de rutenio que contiene de 1 a 20 g/l de rutenio junto con uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos y tricarboxílicos, ácido bencenosulfónico, compuestos aromáticos que contienen N y aminoácidos o derivados de los compuestos mencionados y en los que se usa además de 0,01 a 10 g/l de un tiocompuesto como aditivo de ennegrecimiento.

30 Para actualizar los artículos de joyería y decorativos, las capas negras no solo deben tener excelente resistencia adhesiva mecánica sino también una calidad óptica sin defectos. Tienen que poder producirse según se requiera en forma brillante o mate y con una negrura muy profunda. Lo mismo se aplica para aplicaciones en el sector industrial, en particular en tecnología solar. Las capas negras para actualizar bienes de consumo también tienen que satisfacer requerimientos exigentes en términos de estabilidad mecánica. En particular, no deben tener ninguna abrasión negra, incluso con uso frecuente durante un largo período de tiempo.

35 Los baños de rutenio y los procesos descritos en la técnica anterior que satisfacen estos requerimientos bien requieren el uso de compuestos toxicológicamente problemáticos, tales como tiocompuestos como aditivo de ennegrecimiento o bien contienen otro metal de transición para proporcionar la resistencia adhesiva mecánica necesaria, lo que dificulta el mantenimiento del baño durante el proceso de deposición. Además, los baños de ácido permiten la deposición solo sobre metales que tienen un carácter relativamente noble.

40 Según la patente US-4082625, también se pueden obtener depósitos de rutenio de color claro en el intervalo alcalino. La patente US-350049 describe un proceso para la deposición de rutenio en un intervalo de pH 9-10. El rutenio se mantiene en solución en este intervalo de pH por medio de aniones formadores de complejos (EDTA, NTA, CDTA). Se obtienen depósitos de rutenio estables pero de color claro.

45 El complejo de nitrurocloro de rutenio también se utiliza en un baño acuoso no ácido para la electrodeposición de rutenio, que se describe en la patente US-4297178. Además contiene ácido oxálico o un anión oxalato. Es cuestionable si los depósitos producidos de esta manera tienen una negrura adecuada.

50 La patente JP-2001-049485 A describe una solución de galvanizado de rutenio negro que comprende sulfato de rutenio, ácido sulfámico, un tiocompuesto y un agente oxidante de sacrificio. La solución de galvanizado de rutenio puede controlarse fácilmente durante la electrolisis y produce depósitos de rutenio con buen brillo, buena adhesión a un sustrato y tiene una excelente resistencia a la abrasión y a la corrosión. El tiocompuesto en la solución de galvanizado funciona como

- un formador de color que ayuda a mantener una negrura densa durante la electrolisis, y también ayuda a proporcionar un galvanizado negro estable. Sin embargo, el tiocompuesto se puede descomponer durante la electrolisis debido a la oxidación anódica, lo que conduce a un grado de negro decreciente en las capas de rutenio depositadas. El agente oxidante de sacrificio se puede usar para inhibir la descomposición del tiocompuesto debido a la oxidación anódica.
- 5 Preferiblemente se selecciona de sulfato de hidroxilamina, formalina y ácido ascórbico. Los baños de rutenio según JP-2001-049485 A tienen fuerte acidez, siendo su pH 2 o inferior, y la densidad de corriente para depositar capas de rutenio está comprendida entre 5 y 15 A/dm². Por tanto, el intervalo de pH en donde se puede usar este baño está limitado al intervalo fuertemente ácido, y no es adecuado para usar en intervalos de densidad de corriente baja.
- 10 En vista de la técnica anterior citada en este documento, era un objeto de la presente invención proporcionar un electrolito estable y el uso del mismo mediante el cual se pueden producir depósitos de rutenio tanto duraderos como negros sobre artículos metálicos. Además, también es posible realizar depósitos en artículos que no sean estables en un entorno fuertemente ácido.
- 15 Estos objetos y otros objetos que pueden derivarse de una manera obvia a partir de la técnica anterior se obtienen mediante un electrolito que tiene los rasgos característicos de la reivindicación 1. Las realizaciones ventajosas del electrolito de la invención se indican en las reivindicaciones 2-9. El uso del electrolito de la invención en el proceso de la invención se describe en las reivindicaciones 10-19. Las capas depositadas siguen en las reivindicaciones 20-24.
- 20 La provisión de un electrolito que tiene un pH de ≥ 5 a 12 para el depósito de capas de rutenio decorativas e industriales que tienen una negrura particular, donde el electrolito tiene los siguientes constituyentes:
- a) rutenio disuelto en una concentración de 0,2 a 20 gramos por litro (g/l) de electrolito, calculado como rutenio metálico;
 - b) uno o más aniones de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico en una concentración de 0,05-2 moles por litro;
 - 25 c) uno o más heterociclos de azufre;
 - d) uno o más tensioactivos catiónicos, en particular tensioactivos de tipo sales de amonio cuaternario, resulta extremadamente eficaz y, sin embargo, ventajosa, para conseguir los objetivos mencionados. El electrolito proporciona depósitos muy resistentes y extremadamente negros de rutenio sobre artículos conductores, en particular metálicos. La deposición de recubrimientos de rutenio negro sobre artículos conductores, en particular metálicos hasta ahora solamente era posible utilizando electrolitos fuertemente ácidos. Para evitar el ataque al sustrato en el caso de los metales de base a recubrir, estos, por lo tanto, deben estar provistos de capas intermedias resistentes a la corrosión (oro, paladio o paladio/níquel, etc.) antes del recubrimiento. Sin embargo, el electrolito de la invención posibilita también trabajar en un medio en el que los sustratos compuestos de cinc, bronce o latón moldeados con matriz se puedan galvanizar sin recubrimiento intermedio.
- 30 El rutenio se puede usar en la forma de un compuesto soluble en agua conocido por los expertos en la técnica, preferiblemente un halocomplejo de nitrato aniónico binuclear de la fórmula $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_8]^{3-}$, donde X es un ion haluro. Se prefiere especialmente el clorocomplejo $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$. La cantidad del complejo en el electrolito de la invención puede seleccionarse, preferiblemente, de tal manera que la concentración de rutenio después de la disolución completa del compuesto esté en el intervalo de 0,5 a 10 gramos por litro de electrolito, calculado como rutenio metálico. El electrolito terminado contiene especialmente preferiblemente de 1 a 8 gramos de rutenio por litro de electrolito, muy especialmente preferiblemente de 3 a 6 gramos de rutenio por litro de electrolito. Se prefiere, exclusivamente, rutenio que se deposita desde el electrolito de la invención. En este caso, el electrolito no contiene otros iones de metal de transición además del rutenio.
- 35 El electrolito contiene compuestos orgánicos particulares que tienen uno o más grupos de ácido carboxílico. Estos son en particular ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos o tetracarboxílicos. Estos son bien conocidos por el experto en la técnica y se pueden encontrar, por ejemplo, en la bibliografía (Beyer Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22^a Edición, S. Hirzel-Verlag, p. 324 ff). En este contexto, se prefieren especialmente los ácidos seleccionados del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido malónico, ácido málico. Los ácidos están presentes de forma natural en su forma aniónica en el electrolito al pH que se desea ajustar. Los ácidos carboxílicos mencionados en la presente memoria se agregan al electrolito en una concentración de 0,05-2 moles por litro, preferiblemente de 0,1-1 moles por litro y muy especialmente preferiblemente 0,2-0,5 moles por litro. Esto se aplica especialmente al uso de ácido oxálico, el cual se supone también que sirve como sal conductora en el electrolito.
- 40 Los compuestos de azufre particulares también están presentes en los electrolitos en cuestión en la presente memoria. Estos son, en particular, uno o más compuestos de azufre que contienen al menos un átomo de azufre en un sistema de anillo heterocíclico (heterociclo de azufre) (Beyer Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22^a Edición, S. Hirzel-Verlag, p. 703 ff). Estos pueden ser anillos opcionalmente aromáticos o completa o parcialmente saturados de cinco o seis elementos basados en carbono o los correspondientes sistemas de anillos condensados que contienen al menos un átomo de azufre y/o al menos otro heteroátomo tal como nitrógeno. Los heterociclos de azufre a usar son, preferiblemente, suficientemente solubles en agua para usarse eficazmente en el intervalo de concentraciones adecuado del electrolito. Los compuestos preferidos son los seleccionados del grupo que consiste en sal sódica del ácido 3-(2-benzotiazolilo-2-mercaptopropilo)propanosulfónico, sal sódica de sacarina, sal sódica de N-propilsulfonato, 6-metil-3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona 2,2-dióxido, benzotiazol, 2-mercaptobenzotiazol, tiazol, isotiazol. Sin quedar vinculados a la hipótesis de la
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

presente memoria, se supone que el heterociclo de azufre contribuye a un ennegrecimiento intenso del depósito de rutenio. El heterociclo de azufre se utiliza en una concentración de 0,001 a 4 moles por litro, preferiblemente de 0,002 a 1 moles por litro y muy especialmente preferiblemente en una concentración de 0,004 a 0,01 moles por litro, en el electrolito.

5 También están presentes una o más sustancias tensioactivas del tipo tensioactivo catiónico en el electrolito. Los tensioactivos posibles de este tipo son, en particular, las sales de amonio cuaternario. Estos son bien conocidos por el experto en la técnica (Beyer Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22^a Edición, S. Hirzel-Verlag, p. 251 ff). Se prefieren las sales de amonio seleccionadas del grupo formado por bromuro de octiltrimetilamonio, cloruro de octiltrimetilamonio, bromuro de deciltrimetilamonio, cloruro de deciltrimetilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio, cloruro de tetradeciltrimetilamonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, bromuro de etildimetilhexadecilamonio, cloruro de etildimetilhexadecilamonio, cloruro de bencildimetildecilamonio, cloruro de bencildimetildodecilamonio, cloruro de bencildimetiltetradecilamonio y cloruro de bencildimetilhexadecilamonio.

15 Los tensioactivos catiónicos en consideración en la presente memoria se utilizan en una concentración de 0,1-20 mmol por litro, preferiblemente 0,5-10 mmol por litro y muy especialmente preferiblemente de 1 a 5 mmol por litro, en el electrolito y son igualmente decisivos para un negro más intenso de la capa depositada.

20 El pH del electrolito es, preferiblemente, en el único intervalo de ligeramente ácido a alcalino. El pH se ajusta preferiblemente a un valor en el intervalo de 5 a 12. El pH del electrolito durante su uso está más preferiblemente en el intervalo de 6 a 9, preferiblemente de 7 a 8 especialmente. Un pH de aproximadamente 7,5 se ajusta especialmente preferiblemente. El pH se mantiene constante mediante la adición de sustancias amortiguadoras. Estas son bien conocidos por el experto en la técnica (Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 66^a edición, D-144 ff). Los sistemas amortiguadores preferidos son tampones de borato, fosfato y carbonato. Los compuestos para producir estos sistemas amortiguadores se pueden seleccionar del grupo que consiste en ácido bórico, dihidrogenofosfato de potasio, hidrogenofosfato dipotásico, hidrogenocarbonato potásico y carbonato dipotásico. El sistema amortiguador se utiliza en una concentración de 0,08-1,15 moles por litro, preferiblemente 0,15-0,65 moles por litro y muy especialmente preferiblemente 0,2-0,4 moles por litro (basado en el anión).

30 Naturalmente, se pueden añadir otros aditivos ventajosos para la deposición al electrolito en consideración en la presente memoria. Estos son adecuadamente conocidos por el experto en la técnica. Se prefieren los seleccionados del grupo que consiste en sales conductoras, aditivos de ennegrecimiento adicionales, abrillantadores (Praktische Galvanotechnik, 5^a edición, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, p. 39 ff).

35 De igual manera, la presente invención proporciona el uso del electrolito de la invención. Durante el uso, una persona experta en la técnica sumergirá el conductor, en particular, el artículo metálico a recubrir, como cátodo en el electrolito y conseguirá un flujo de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo. El uso del electrolito de la invención se lleva a cabo preferiblemente en las mismas realizaciones ventajosas que se han descrito anteriormente para el electrolito. El flujo de corriente eléctrica deberá ser suficiente para conseguir la deposición de recubrimientos de rutenio negros sobre los conductores, en particular, el artículo metálico, dentro de un período de tiempo aceptable. Una persona experta en la materia conocerá la intensidad del campo eléctrico que debe preverse para lo anterior. Se establece preferiblemente una densidad de corriente de 0,1-10 A/dm². La densidad de corriente es especialmente preferiblemente de 0,2 a 5 A/dm² y muy especialmente preferiblemente de 0,5 a 2 A/dm².

45 El experto en la técnica puede ajustar adecuadamente la temperatura del electrolito durante la deposición. El intervalo de temperatura a fijar es ventajosamente 10-80 °C. Se prefiere una temperatura de ajuste de 50° a 75 °C y especialmente preferiblemente 60° y 70 °C. Puede ser ventajoso que el electrolito en cuestión esté agitado durante la deposición.

50 Como ánodo, es también posible seleccionar realizaciones que una persona experta en la técnica consideraría para este propósito. Se prefiere el uso de ánodos fabricados de un material seleccionado del grupo que consiste en titanio platinado, grafito, óxido mixto de metal de transición con iridio y material de carbono especial ("Diamond-Like Carbon" (Carbono de tipo diamante- DLC) o combinaciones de los mismos. Se ha descubierto que los ánodos insolubles hechos de titanio platinado u óxido mixto de metal de transición con iridio son ventajosos. Se prefiere especialmente el uso de un ánodo hecho de titanio platinado.

55 La presente invención proporciona asimismo capas de rutenio negro que se pueden obtener mediante el proceso de la invención. Las capas tienen un espesor de 0,1 a 3 μm, preferiblemente de 0,2 a 1,5 μm y muy especialmente preferiblemente del 0,3 a 1,3 μm. La capa de la invención tiene un contenido de azufre de 3 % en peso a 6 % en peso, preferiblemente de 3,1 % en peso a 5 % en peso y especialmente preferiblemente del 3,2 % en peso a 4,5 % en peso, en su región externa (vista desde la superficie visible hacia dentro) de aproximadamente 1,1 μm (± 0,2). El contenido de azufre es especialmente preferiblemente de aproximadamente 4 % en peso. La capa de rutenio también tiene un contenido de carbono de 1 % en peso a 2 % en peso, preferiblemente de 1,1 % en peso a 1,8 % en peso y muy especialmente preferiblemente de 1,15 % en peso a 1,5 % en peso, en la misma región externa. El valor es especialmente preferido de aproximadamente 1,2 % en peso. La capa de rutenio tiene un contenido de oxígeno de 15 % en peso a 20 % en peso, preferiblemente de 16 % en peso al 19 % en peso y especialmente preferiblemente del 17 % en peso a 18,5 % en peso, en la misma región externa. El contenido de oxígeno en la

presente memoria es especialmente preferido de aproximadamente 18 % en peso. Parece ser particularmente ventajoso que la concentración de azufre en esta capa en consideración tenga un gradiente con la concentración que aumenta desde el exterior hacia el interior. Así, con frecuencia se mide una concentración de azufre directamente en la superficie de aproximadamente 2 % en peso que puede aumentar hacia dentro hasta 5 % en peso. Los valores determinados en la presente memoria se han determinado mediante el método GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry [Espectrometría de emisión óptica de descargas luminosas eléctricas]; R. Kenneth Marcus, Jose Broekaert: Glow Discharge Plasma in Analytical Spectroscopy, Wiley ISBN 0-471-60699-5 y Thomas Nelis, Richard Payling: Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy - A Practical Guide, Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-521-X).

La invención proporciona además artículos particulares tales como artículos de decoración, bienes de consumo y artículos industriales que tienen una capa según la invención. Se prefieren especialmente artículos para los que no es posible el depósito correspondiente en el intervalo ácido debido a su carácter de metal básico.

El depósito de recubrimientos de rutenio negros sobre artículos conductores, en particular metálicos, según la presente invención, se puede llevar a cabo a modo de ejemplo como sigue, teniendo en cuenta lo que se ha mencionado anteriormente:

para la aplicación electrolítica de capas de rutenio negro, las piezas de joyería, artículos de decoración, bienes de consumo o artículos industriales (denominados colectivamente como sustratos) se sumergieron en el electrolito de la invención y forman el cátodo. Un ánodo hecho de, por ejemplo, titanio platinado (información del producto para PLATINODE® de Umicore Galvanotechnik GmbH) también se sumerge en el electrolito. Posteriormente se aplica un flujo de corriente eléctrica adecuado entre el ánodo y el cátodo. Para obtener capas uniformes, sólidas y adherentes, no se debe superar una densidad de corriente máxima de 10 amperios por decímetro cuadrado [A/dm²]. Por encima de este valor se pueden depositar proporciones de rutenio amorfo. Como resultado, las capas pueden ser no uniformes y tener una abrasión oscura bajo esfuerzo mecánico. La densidad de corriente seleccionada también está determinada por el tipo de proceso de recubrimiento. En un proceso de galvanoplastia en tambor, la densidad de corriente preferida está en el intervalo de 0,1 a 1 A/dm². En los procesos de galvanizado en estante, una densidad de corriente de 0,5 a 5 A/dm² produce capas de rutenio negro libre de defectos ópticos.

El electrolito de rutenio descrito, proporcionado por la presente invención, resulta especialmente bien adecuado para un proceso de deposición de capas de color negro intenso y opcionalmente brillantes, por ejemplo sobre joyas y artículos decorativos. La presente invención también proporciona esto último. El electrolito se puede utilizar preferiblemente en procesos de recubrimiento en tambor y en estante. El electrolito descrito en la presente memoria posibilita producir depósitos de rutenio especialmente compactos y de color negro intenso sobre el material apropiado (véase la figura 1, que muestra los resultados del ejemplo comparativo y del ejemplo 1 según la invención). Además, es posible, cuando se utiliza el electrolito, trabajar en la región de débilmente ácida a alcalina que, por primera vez, permite la deposición de recubrimientos de rutenio negro sobre materiales de base sin que estos últimos deban revestirse previamente con una capa intermedia de metal precioso. Esto no era precisamente evidente según la técnica anterior conocida.

Se examinaron cinco muestras. La producción de las muestras puede tomarse de los ejemplos.

Tabla 1:

Tipo de electrolito	Rutenio	Azufre	Carbono	Oxígeno	L*
Electrolito de rutenio negro ácido Tipo I*	73,87 %	0,03 %	0,09 %	12,68 %	66,0
Electrolito de rutenio negro ácido Tipo II**	75,43 %	0,12 %	0,17 %	16,97 %	64,6
Electrolito de Tipo I según la invención	76,52 %	3,90 %	0,20 %	17,83 %	55,5
Electrolito de Tipo II según la invención	75,04 %	4,00 %	1,20 %	17,97 %	52,3
Electrolito de tipo III sin heterociclo de azufre	84,76 %	0,33 %	0,10 %	12,90 %	69,2

* según JP-2001049485, ** según EP-1975282

Puede observarse claramente que los procesos en el intervalo alcalino (electrolitos según la invención) dan valores de L* comparativamente buenos. Se fomenta un ennegrecimiento adicional mediante la adición de un tensioactivo catiónico como agente humectante.

Los valores de color se midieron en las capas resultantes utilizando un instrumento estándar de medición de colores según el sistema CIE-L* a* b*.

Las capas se examinaron también mediante GDOES (**G**low **D**ischarge **O**ptical **E**mission **S**pectroscopy [Espectrometría de emisión óptica de descargas luminosas eléctricas]). Los especímenes se “pulverizaron” sobre un plano aproximadamente horizontal en un plasma de argón y se excitaron para emitir radiación específica. La radiación se detecta en un espectrómetro óptico. El cálculo de concentraciones y profundidades se realiza mediante calibración multimatrix.

Ejemplos:

Método general:

Una lámina de latón se sumerge en un electrolito que tiene las composiciones descritas a continuación.

Ejemplo comparativo - formulación según US-4297178:

6,2 g/l de Ru como $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_8]^{3-}$
 80 g/l de ácido oxálico
 pH ajustado a 7,5 mediante hidróxido potásico
 pH 7,5 (70 °C)
 Temperatura de trabajo 70 °C
 Densidad de corriente 1 A/dm²
 L* = 68,6

Ejemplo 1 según la invención (tipo I):

6,2 g/l de Ru como $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_8]^{3-}$
 80 g/l de ácido oxálico
 20 g/l de dihidrogenofosfato de potasio
 2 g/l de sal sódica de sacarina-N-propilsulfonato
 600 mg/l de una sal de amonio cuaternario
 pH 7,5 (70 °C)
 Temperatura de trabajo 70 °C
 Densidad de corriente 1 A/dm²
 L* = 55,5

Ejemplo 2 según la invención (tipo II):

3 g/l de Ru como $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})\text{X}_8]^{3-}$ X = ion haluro
 40 g/l de ácido oxálico
 20 g/l de dihidrogenofosfato de potasio
 1 g/l de sal sódica del ácido 3-(2-benzotiazolilo-2-mercaptopropilo)propanosulfónico
 400 mg/l de una sal de amonio cuaternario
 pH 8 (75 °C)
 Temperatura de trabajo 75 °C
 Densidad de corriente 1 A/dm²
 L* = 52,3

Ejemplo 3 sin heterociclo de azufre (tipo III):

3 g/l de Ru como $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})\text{X}_8]^{3-}$ X = ion haluro
 60 g/l de ácido oxálico
 40 g/l de dihidrogenofosfato de potasio
 300 mg/l de una sal de amonio cuaternario
 pH 6 (75 °C)
 Temperatura de trabajo 75 °C
 Densidad de corriente 1 A/dm²
 L* = 69,2

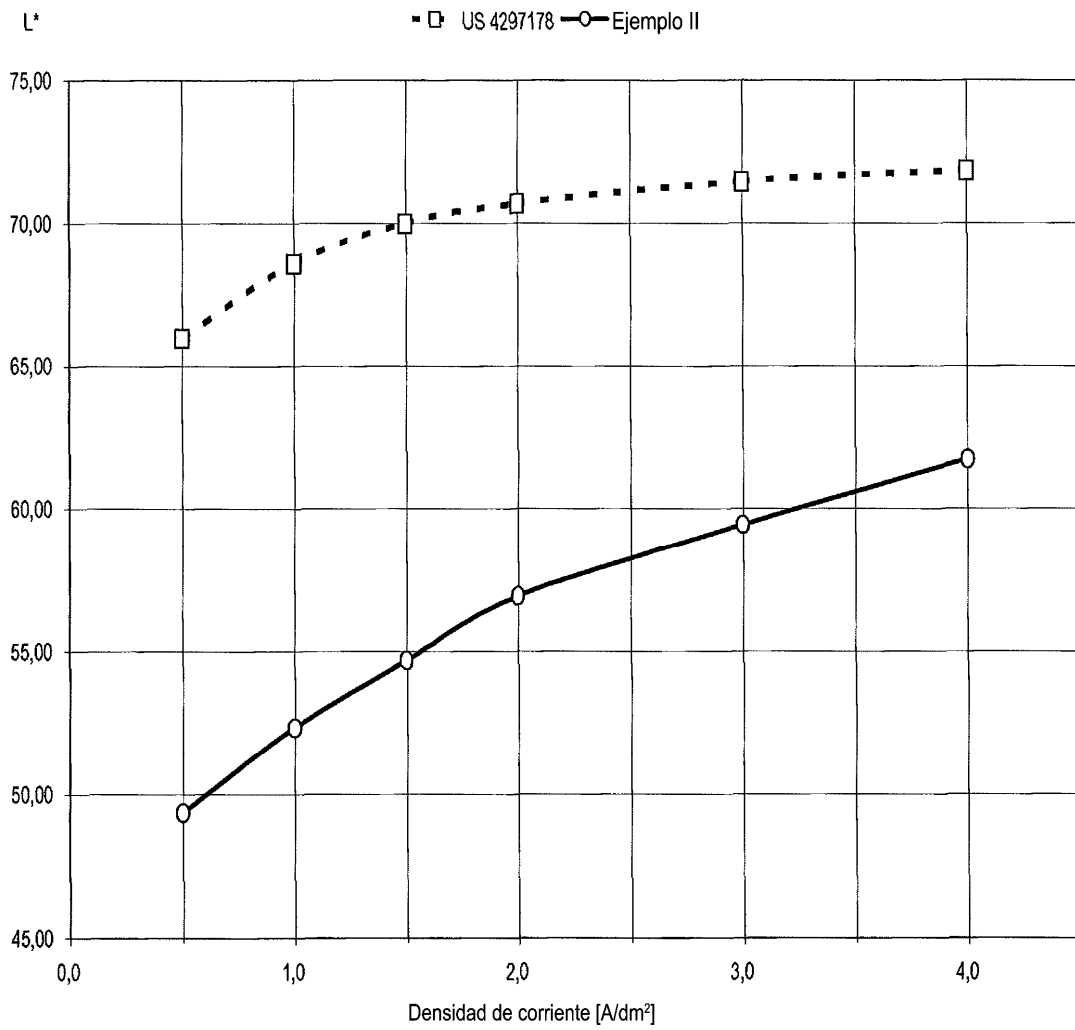
REIVINDICACIONES

1. Un electrolito que tiene un pH de ≥ 5 a 12 para la deposición de capas decorativas e industriales de rutenio sobre artículos conductores, en particular metálicos, que tienen una negrura particular, caracterizado por que, el electrolito tiene los siguientes constituyentes:
- rutenio disuelto en una concentración de 0,2 a 20 gramos por litro (g/l) de electrolito, calculado como rutenio metálico;
 - uno o más aniones de un ácido dicarboxílico, tricarboxílico o tetracarboxílico en una concentración de 0,05-2 moles por litro;
 - uno o más heterociclos de azufre;
 - uno o más tensioactivos catiónicos.
2. El electrolito según la reivindicación 1, caracterizado por que el rutenio está presente en la forma de un halocomplejo de nitruro aniónico binuclear de la fórmula $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_6]^{3-}$, donde X es un ion haluro.
3. El electrolito según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizado por que la concentración de rutenio tras la disolución completa del compuesto está en el intervalo de 2 a 8 gramos por litro de electrolito.
4. El electrolito según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito está exento de otros iones de metal de transición.
5. El electrolito según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido malónico, ácido málico.
6. El electrolito según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el heterociclo de azufre se selecciona del grupo que consiste en sal sódica del ácido 3-(2-benzotiazolilo-2-mercapto)propanosulfónico, sal sódica de sacarina, sal sódica de N-propilsulfonato, 6-metil-3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona 2,2-dióxido, benzotiazol, 2-mercaptobenzotiazol, tiazol, isotiazol.
7. El electrolito según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en bromuro de octiltrimetilamonio, cloruro de octiltrimetilamonio, bromuro de deciltrimetilamonio, cloruro de deciltrimetilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio, cloruro de tetradeciltrimetilamonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, bromuro de etildimetilhexadecilamonio, cloruro de etildimetilhexadecilamonio, cloruro de bencildimetildecilamonio, cloruro de bencildimetildodecilamonio, cloruro de bencildimetiltetradecilamonio y cloruro de bencildimetilhexadecilamonio y mezclas de los mismos.
8. El electrolito según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el pH del electrolito está en el intervalo de 7-8.
9. El electrolito según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el electrolito comprende un sistema amortiguador seleccionado del grupo que consiste en tampones de borato, fosfato y carbonato.
10. El uso de un electrolito en un proceso para la deposición de recubrimientos de rutenio negro sobre artículos conductores, en particular metálicos, por inmersión del artículo que se va a recubrir como cátodo en el electrolito y el establecimiento de un flujo de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo, caracterizado por que se selecciona un electrolito según una o más de las reivindicaciones anteriores.
11. El uso según la reivindicación 10, caracterizado por que

el rutenio está presente en la forma de un halocomplejo de nitruro aniónico binuclear de la fórmula $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_8]^{3-}$, donde X es un ion haluro.

- 5 12. El uso según la reivindicación 10 y/u 11, caracterizado por que la concentración de rutenio tras la disolución completa del compuesto está en el intervalo de 2 a 8 gramos por litro de electrolito.
- 10 13. El uso según una o más de las reivindicaciones 10-12, caracterizado por que el electrolito está exento de otros iones de metal de transición.
- 15 14. El uso según una o más de las reivindicaciones 10-13, caracterizado por que el ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido malónico, ácido málico.
- 20 15. El uso según una o más de las reivindicaciones 10-14, caracterizado por que el heterociclo de azufre se selecciona del grupo que consiste en sal sódica del ácido 3-(2-benzotiazolilo-2-mercaptopropilo)propanosulfónico, sal sódica de sacarina, sal sódica de N-propilsulfonato, 6-metil-3,4-dihidro-1,2,3-oxatiazin-4-ona 2,2-dióxido, benzotiazol, 2-mercaptobenzotiazol, tiazol, isotiazol.
- 25 16. El uso según una o más de las reivindicaciones 10-15, caracterizado por que el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en bromuro de octiltrimetilamonio, cloruro de octiltrimetilamonio, bromuro de deciltrimetilamonio, cloruro de deciltrimetilamonio, bromuro de dodeciltrimetilamonio, cloruro de dodeciltrimetilamonio, bromuro de tetradeciltrimetilamonio, cloruro de tetradeciltrimetilamonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, bromuro de etildimetilhexadecilamonio, cloruro de etildimetilhexadecilamonio, cloruro de bencildimetildecilamonio, cloruro de bencildimetildodecilamonio, cloruro de bencildimetiltetradecilamonio y cloruro de bencildimetilhexadecilamonio y mezclas de los mismos.
- 30 17. El uso según una o más de las reivindicaciones 10-16, caracterizado por que se establece una densidad de corriente de 0,1-10 A/dm².
- 35 18. El uso según una o más de las reivindicaciones 10-17, caracterizado por que se establece una temperatura de 10-80 °C.
- 40 19. El uso según una o más de las reivindicaciones 10-18, caracterizado por que los ánodos insolubles se fabrican de un material seleccionado del grupo que consiste en titanio platinado, grafito, óxido mixto de metal de transición con iridio y material de carbono especial y se utilizan combinaciones de estos ánodos.
- 45 20. Una capa de rutenio negra sobre artículos conductores, en particular metálicos, que se obtienen mediante el proceso de sumergir el artículo que se va a recubrir como cátodo en un electrolito según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y establecer un flujo de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo.
- 50 21. La capa de rutenio según la reivindicación 20, caracterizada por que tiene un espesor de 0,1 a 3 µm.
- 55 22. La capa de rutenio según la reivindicación 20, caracterizada por que la capa tiene un contenido de azufre de 3 % en peso a 6 % en peso en la región exterior de 1 µm.
- 60 23. La capa de rutenio según la reivindicación 20, caracterizada por que la capa tiene un contenido de carbono de 1 % en peso a 2 % en peso en la región exterior de 1 µm.
- 65 24. La capa de rutenio según la reivindicación 21, caracterizada por que la capa tiene un contenido de oxígeno de 15 % en peso a 20 % en peso en la región exterior de 1 µm.

Comparación entre los valores de L^* de las capas de rutenio



Dibujo 1