

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 583**

51 Int. Cl.:

C22C 9/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2015** E 15187511 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** EP 3150744

54 Título: **Baño de galvanoplastia para el depósito electroquímica de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd, procedimiento para el depósito electroquímica de dicha aleación, sustrato que comprende dicha aleación y usos del sustrato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2020

73 Titular/es:

**COVENTYA S.P.A. (100.0%)
Via 1 Maggio
22060 Carugo (CO), IT**

72 Inventor/es:

**NELIAS, COLINE y
CIAPPELLI, SAMUELE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 790 583 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

Baño de galvanoplastia para el depósito electroquímica de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd, procedimiento para el depósito electroquímica de dicha aleación, sustrato que comprende dicha aleación y usos del sustrato

5 La invención proporciona un baño de galvanoplastia para el depósito electroquímica de una novedosa aleación de Cu-Sn-Zn-Pd sobre un sustrato. La novedosa aleación se caracteriza por una excepcional resistencia a la corrosión. La capa intermedia de metales preciosos comúnmente usada (por ejemplo, una capa de Pd) entre el sustrato y la capa de acabado ya no es necesaria, lo que permite una reducción sustancial de los costes de producción de los sustratos chapados. Además, la novedosa aleación se puede proporcionar sin metales tóxicos (por ejemplo, sin níquel), lo que
10 la hace hipoalérgica y no propensa a provocar irritación cutánea. Finalmente, el revestimiento de la aleación de la invención entre un sustrato y su capa de acabado evita la pigmentación o la decoloración de la capa de acabado con el tiempo. Todas estas ventajas hacen que la novedosa aleación sea adecuada en particular para revestir con ella artículos de la industria de la moda.

15 El níquel se ha destacado como un metal alérgico y su uso en productos de consumo está muy restringido. Antes de estas restricciones, una secuencia de capas galvánicas decorativas comprendía una capa de níquel para alcanzar el aspecto brillante del artículo final, pero también para optimizar las propiedades de resistencia a la corrosión y para que funcionase como una barrera a la difusión del cobre. Se requiere una alta robustez del objeto final para resistir los medios agresivos creados por la contaminación ambiental. También se propuso una aleación específica de níquel-fósforo para proteger artículos producidos para el mercado asiático, donde la atmósfera tiende a contener altas concentraciones de nitrógeno y óxido de azufre.

20 En una gran cantidad de proyectos de investigación, actualmente se intenta sustituir el níquel por alternativas no alérgicas. Como uno de los resultados, se ha propuesto a los productores la introducción de aleaciones de bronce ternario (cobre-estaño-zinc) para reemplazar la capa de níquel y se ha convertido en la solución más común al problema técnico.

25 Por desgracia, sin embargo, el bronce como subcapa protectora no proporciona una resistencia a la corrosión como la que se lograba previamente con el níquel. Estas aleaciones de cobre también son menos eficaces como barreras a la difusión del cobre. Para mejorar el rendimiento de la secuencia galvánica de capas sustituyendo una capa de níquel con una capa de bronce, la mayoría de las variantes requieren el uso de una subcapa de metal precioso como paladio que se aplica comúnmente entre la capa de bronce y la capa final de acabado decorativa. Esta subcapa adicional incrementa considerablemente los costes de producción y puede dar lugar a una falta de adherencia de la capa de
30 acabado debido a la pasividad del paladio.

También se han desarrollado el estaño y otras aleaciones de estaño como capas de barrera con alto contenido de estaño, pero no son realmente eficaces con respecto al alto brillo requerido por el mercado de la moda o la alta resistencia necesaria para pasar las pruebas de corrosión pertinentes.

35 El documento EP 1 930 478 B1 presenta una aleación de bronce cuaternario donde el cuarto metal es galio, indio o talio. El talio se introdujo en el mercado decorativo como agente de refinado del grano para sustituir el plomo previamente presente en los electrolitos de bronce y cianuro típicos. Sin embargo, el uso de talio no aumenta la resistencia a la corrosión de los bronces, es decir, la aleación sigue siendo altamente sensible a la acidez generada por los óxidos de nitrógeno y azufre presentes de manera ubicua en atmósferas contaminadas. Además, el talio es altamente tóxico. Las aleaciones de galio e indio tienen la desventaja de que son poco resistentes a medios agresivos
40 tales como el sudor sintético o la humedad salina.

El documento EP 2 035 602 B1 propone la introducción de una capa de paladio, rutenio, rodio o cobalto entre la capa de cobre-estaño y la capa de acabado. Estos metales aumentan considerablemente los costes de producción del artículo final. Además, la pasividad de estas capas galvanizadas da como resultado una mala adherencia de la capa final y un bajo rendimiento con respecto a la resistencia a la corrosión.

45 El documento EP 2 757 180 A1 recomienda el uso de aleaciones de estaño con un metal precioso, rutenio en este caso particular. El contenido de rutenio debe ser alto y esto no permite reducir los costes de producción debido al alto precio del rutenio. Además, el procedimiento no proporciona productos con el aspecto brillante requerido por las industrias decorativas y de la moda.

50 El documento CN 1 175 287 A divulga el depósito de superficies ornamentales blancas construidas sobre un material de base cubierto con cobre con un espesor de 1 micrómetro como subcapa. Dicha capa va seguida de una capa de una aleación de Sn-Cu-Pd con un espesor de 0,2 micrómetros o más, que comprende un 10-20 % en peso de Sn, un 10-80 % en peso de Cu y un 10-50 % en peso de Pd como componentes esenciales. Debido a la falta de zinc en esta aleación, no proporciona el rendimiento requerido con respecto a la eficacia como barrera a la migración del cobre. Esta aleación ternaria de cobre-estaño-paladio no es adecuada como sustituto del níquel ya que el depósito no es
55 brillante y muestra solo una mala resistencia a la corrosión.

El documento JP 2 977503 B2 divulga un líquido de recubrimiento de aleación alcalina de cobre-paladio que comprende un compuesto de zinc soluble, una sal alcalina, un compuesto de cobre soluble, un componente de paladio

soluble y un compuesto alcalino estánnico soluble, en el que la concentración del componente de paladio es de 5 a 20 g/l.

5 El documento WO2017/021916 A2 con fecha de publicación 09-02-2017 divulga un baño de galvanoplastia para el depósito electroquímica de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd sobre un sustrato, que comprende agua, una fuente de iones de cobre, una fuente de iones de estaño, una fuente de iones de zinc y un complejo de paladio.

Hasta la fecha, la técnica anterior no proporciona una subcapa única adecuada para sustituir el níquel para sus aplicaciones específicas con respecto a brillo, resistencia a la corrosión y barrera a la difusión de metales.

10 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es sustituir el níquel proporcionando una subcapa con resistencia sobresaliente a la corrosión de una manera económica, en la que se supone que la subcapa forma una barrera eficaz a la migración de metales.

El problema se resuelve mediante el baño de galvanoplastia de acuerdo con la reivindicación 1, el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, el sustrato de acuerdo con la reivindicación 9 y el uso del sustrato de acuerdo con la reivindicación 13.

15 De acuerdo con la invención, se proporciona un baño de galvanoplastia para el depósito electroquímica de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd (preferentemente una aleación cuaternaria de Cu-Sn-Zn-Pd) sobre un sustrato, comprendiendo o consistiendo el baño en

a) agua;

b) una fuente de iones de cobre;

c) una fuente de iones de estaño;

20 d) una fuente de iones de zinc; y

e) una sal de paladio y/o un complejo de paladio; y

f) un agente abrillantador orgánico;

en el que el baño de galvanoplastia tiene un pH alcalino, y

en el que la concentración de

25 cobre en el baño de galvanoplastia está entre 2,5 g/L y 25 g/L; y de estaño en el baño de galvanoplastia está entre 5 g/l a 35 g/l; y de iones de zinc en el baño de galvanoplastia está entre 0,25 g/l a 5 g/l; y el paladio como sal de paladio y/o complejo de paladio en el baño de electrodepósito está entre 5 y 200 mg/l.

30 El baño de galvanoplastia de la invención permite la provisión de un sustrato que tiene una capa de aleación que comprende el metal precioso paladio. La novedosa aleación resiste condiciones atmosféricas agresivas y otras condiciones ambientales e incrementa considerablemente la vida útil y el periodo de uso de los sustratos (artículos revestidos). Incluso sin una subcapa intermedia de metales preciosos (por ejemplo, una subcapa de paladio) entre el sustrato y la capa de acabado, se proporciona una excelente protección contra la corrosión (se pasan con éxito las pruebas de corrosión estandarizadas pertinentes). Además, sin desventajas relacionadas con la protección contra la corrosión, el uso de la aleación de la invención permite una reducción sustancial de los costes de producción en comparación con el uso de una subcapa de metal precioso puro. Además, el artículo final se puede proporcionar sin metales tóxicos (por ejemplo, sin níquel), lo que lo hace hipoalergénico y no propenso a provocar irritación cutánea. Finalmente, la nueva aleación proporciona un recubrimiento liso al artículo y evita la difusión de componentes metálicos desde las capas inferiores hasta la capa de acabado y viceversa. Por tanto, se evita una decoloración o pigmentación del aspecto final. En resumen, la nueva capa de aleación de bronce tiene menores costes de producción, brillo muy alto, resistencia muy alta a la corrosión y excelente comportamiento al envejecimiento.

45 Ajustando el contenido de cobre y/o estaño, se puede ajustar el color final (bronce amarillo o blanco). Para unas propiedades eficaces de barrera a la migración del cobre, se ha descubierto que un intervalo de concentración de un 1 a un 20 % en peso de zinc en la aleación final es suficiente. Se observó que el contenido de paladio de $\geq 0,25$ % en peso en la aleación era suficiente para proporcionar la resistencia a la corrosión requerida. Los costes de producción se pueden minimizar manteniendo la concentración de paladio ≤ 5 % en peso en la aleación final mientras se mantiene el rendimiento de la protección contra la corrosión. Se observó que un contenido de paladio superior a un 5 % en peso en la aleación aumenta considerablemente los costes de producción sin mejorar significativamente la resistencia a la corrosión.

En el baño de galvanoplastia de la invención, la concentración de

50 a) cobre en el baño de galvanoplastia está entre 2,5 g/l y 25 g/l, preferentemente de 3,5 g/l a 20 g/l; y

b) estaño en el baño de galvanoplastia está entre 5 g/l a 35 g/l, preferiblemente de 9,75 g/l a 26,25 g/l; y

c) zinc en el baño de galvanoplastia está entre 0,25 g/l a 5 g/l; y

d) paladio como sal de paladio y/o complejo de paladio en el baño de galvanoplastia está entre 5 a 200 mg/l.

En un modo de realización preferente de la invención,

5 a) la fuente de iones de cobre se selecciona del grupo que consiste en sulfato de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre, nitrato de cobre, acetato de cobre, carbonato de cobre y cianuro de cobre, o una mezcla de los mismos, preferentemente cianuro de cobre; y/o

b) la fuente de iones de estaño es un compuesto de estaño (II) y/o estaño (IV), preferentemente una sal de estaño (IV), más preferentemente estannato de potasio; y/o

10 c) la fuente de iones de zinc es acetato de zinc, cloruro de zinc, cianuro de zinc, sulfato de zinc y/o un zincato alcalino; y/o

15 d) la sal de paladio y/o complejo de paladio se selecciona del grupo que consiste en cloruro de paladio, bromuro de paladio, cianuro de paladio, nitrito de paladio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, tiosulfato de paladio, acetato de paladio, hidrogenocarbonato de paladio, hidróxido de paladio y óxido de paladio, con o sin ligandos seleccionados del grupo de amoníaco y aminas, lo más preferentemente complejos seleccionados del grupo que consiste en diamino dicloruro de paladio, diamino sulfato de paladio, diamino dinitrato de paladio, cloruro de tetramina y paladio, sulfato de tetramina y paladio, nitrato de tetramina y paladio, hidrogenocarbonato de tetramina y paladio, cloruro de etilendiamina y paladio, sulfato de etilendiamina y paladio, tiosulfato de paladio y potasio y mezclas de los mismos.

20 En otro modo de realización preferente, el baño de galvanoplastia no comprende una fuente de iones de níquel, preferentemente ninguna fuente de iones de níquel y plata, opcionalmente ninguna fuente de iones de níquel, plata e indio.

El baño de galvanoplastia puede comprender, además

a) un agente complejante, preferentemente cianuro de potasio y/o cianuro de sodio, preferentemente a una concentración de 20 a 80 g/l, más preferentemente, de 25 a 60 g/l; y/o

25 b) una base, preferentemente hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio, preferentemente a una concentración de 1 a 60 g/l, más preferentemente de 2 a 40 g/l; y/o

c) una sal conductora, preferentemente sal de Rochelle, carbonato de potasio y/o carbonato de sodio, preferentemente a una concentración de 10-100 g/l; y/o

30 d) un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo anfótero, aniónico y/o no iónico, más preferentemente seleccionado del grupo que consiste en betaínas, sulfobetainas, alquilsulfatos, alquil éter sulfatos, alquil éter fosfatos, alquil sulfonatos, alquil sulfosuccinatos, alquil benceno sulfonatos, éteres de alcohol poliglicólico, polietilenglicoles y mezclas de los mismos, en el que la concentración de tensioactivo es preferentemente de 0,05 g/l a 1 g/l, más preferentemente de 0,15 g/l a 0,5 g/l; y/o

35 e) un agente abrillantador inorgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en una sal de bismuto, antimonio y/o selenio, más preferentemente nitrato de bismuto, acetato de bismuto, citrato de bismuto, cloruro de bismuto, hexahidróxido de antimonio y potasio, cloruro de antimonio, nitratos de antimonio, selenito de sodio, dióxido de selenio, tetracloruro de selenio, sulfuro de selenio y/o mezclas de los mismos.

De acuerdo con la invención, el baño de galvanoplastia comprende un agente abrillantador orgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en un producto de reacción de una amina y derivados de epihalohidrina.

40 En un modo de realización preferente, el baño de galvanoplastia comprende un agente complejante y un tensioactivo, preferentemente un agente complejante, un tensioactivo y un agente abrillantador (inorgánico y/u orgánico), más preferentemente un agente complejante, un tensioactivo, un agente abrillantador y una base.

Además, se proporciona un procedimiento para el depósito electroquímica de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd sobre un sustrato, comprendiendo el procedimiento las etapas

45 a) formar un contacto eléctrico entre un sustrato y un electrodo negativo de una fuente de alimentación;

b) poner en contacto el sustrato con el baño de galvanoplastia de la invención;

c) poner en contacto al menos una parte de un electrodo positivo de la fuente de alimentación con el baño de galvanoplastia de la invención; y

d) aplicar un voltaje entre el electrodo positivo y negativo de la fuente de alimentación hasta que se haya formado un

depósito de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd sobre el sustrato.

5 El procedimiento se puede caracterizar por que se usa un sustrato que comprende o consiste en un metal o una aleación seleccionada del grupo que consiste en bronce, latón, Zamack, alpaca, aleación de cobre, aleación de estaño, acero y mezclas de los mismos y/o el sustrato usado es un objeto de plástico recubierto de metal y/o un objeto de plástico recubierto de una aleación.

En un modo de realización preferente, se puede usar un electrodo positivo que comprende o consiste en un material anódico insoluble, preferentemente grafito, óxidos metálicos mixtos, titanio platinado y/o acero inoxidable.

En otro modo de realización preferente, el voltaje aplicado se ajusta para proporcionar una densidad de corriente de 0,05 a 5 A/dm², preferentemente 0,2 a 3 A/dm².

10 La temperatura del baño de galvanoplastia se puede mantener entre 20 y 80 °C, preferentemente entre 40 y 70 °C. A temperaturas inferiores a 20 °C, el recubrimiento es menos brillante, no homogéneo y de color no uniforme. Por encima de 80 °C, la galvanoplastia da como resultado demasiados productos de descomposición, lo que da como resultado una rápida acumulación de carbonato de potasio, así como un rápido envejecimiento del electrólito. Se descubrió que el intervalo de temperatura óptimo estaba entre 40 a 70 °C.

15 Además, de acuerdo con la invención, se proporciona un sustrato que comprende una capa de aleación de Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente, comprendiendo o consistiendo la capa de aleación en

a) un 30 a un 90 % en peso de cobre;

b) un 5 a un 60 % en peso de estaño;

c) un 1 a un 20 % en peso de zinc; y

20 d) $\geq 0,25$ a ≤ 5 % en peso de paladio;

en el que el sustrato se puede producir con el procedimiento de acuerdo con la invención, y

en el que el sustrato tiene adicionalmente una capa de acabado depositada electroquímicamente que comprende o que consiste en un metal noble.

25 La capa de aleación de Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente sobre el sustrato de la invención está libre de grietas, es brillante y proporciona al sustrato una excelente resistencia a la corrosión. Además, el sustrato de la invención se caracteriza por un excelente comportamiento de envejecimiento, es decir, no muestra pigmentación o decoloración con el tiempo.

En un modo de realización preferente de la invención, la aleación comprende

a) un 40 a un 85 % en peso de cobre, opcionalmente un 45 a un 80 % en peso; y/o

30 b) un 10 a un 50 % en peso de estaño, opcionalmente un 15 a un 45 % en peso; y/o

c) un 2 a un 15 % en peso de zinc, opcionalmente un 3 a un 10 % en peso; nada de plata; y/o

d) nada de indio; y/o

e) nada de níquel; y/o

f) nada de mercurio.

35 Se descubrió que una concentración de zinc entre un 2 y un 15 % en peso en la aleación proporciona la barrera más eficaz a difusión del cobre.

En un modo de realización preferente, la capa de aleación está libre de níquel, preferentemente libre de níquel y plata, opcionalmente libre de níquel, plata e indio o libre de níquel, plata, indio y mercurio.

40 El espesor de la capa de aleación de Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente puede ser de 1 nm a 25 μm , preferentemente de 10 nm a 20 μm , más preferentemente de 0,1 μm a 15 μm , incluso más preferentemente de 1 μm a 10 μm , lo más preferentemente de 2 μm a 5 μm .

El sustrato de la invención se puede caracterizar por que comprende adicionalmente una capa depositada electroquímicamente que comprende o que consiste en cobre ácido, en el que dicha capa está situada preferentemente entre el sustrato y la capa de aleación de Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente.

45 De acuerdo con la invención, el sustrato de la invención se caracteriza por que comprende adicionalmente una capa de acabado depositada electroquímicamente que comprende o que consiste en un metal noble. La capa de aleación

de Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente está situada entre el sustrato y la capa de acabado depositada electroquímicamente.

5 Opcionalmente, la capa depositada electroquímicamente que comprende o que consiste en cobre ácido tiene un espesor de 1 nm a 1 mm, preferentemente de 10 nm a 500 µm, más preferentemente de 0,1 µm a 100 µm, incluso más preferentemente de 1 µm a 50 µm, lo más preferentemente de 5 µm a 20 µm o incluso de 10 µm a 15 µm.

La capa de acabado depositada electroquímicamente puede tener opcionalmente un espesor de 0,01 µm a 20 µm, preferentemente de 0,02 a 10 µm, más preferentemente de 0,05 a 5 µm, lo más preferentemente de 0,1 µm a 3,0 µm o incluso de 0,2 µm a 0,5 µm.

De acuerdo con la invención, el sustrato se puede producir con el procedimiento de la invención.

10 Finalmente, se sugiere el uso del sustrato de la invención como artículo de moda, preferentemente como un artículo seleccionado del grupo que consiste en joyería, moda, artículo de cuero, reloj, gafas, abalorio, cerradura y/o aplicación en embalaje de perfume. De hecho, el sustrato de la invención cumple con todos los requisitos de la industria de la moda (especialmente el de artículos de joyería y artículos de cuero), a saber:

- sin alteraciones por contacto prolongado con sudor sintético (norma NFS-80772 - de 12 a 24 horas);

15 • resistencia a interacciones con el cuero en condiciones extremas durante 96 horas (norma ISO-4611 en atmósfera de calor húmedo);

- resistencia al ácido nítrico acuoso que simula la atmósfera contaminada con óxidos de nitrógeno; y

- estabilidad a la exposición a una atmósfera que contiene óxidos tanto de nitrógeno como de azufre que simulan la contaminación atmosférica común (no estandarizada).

20 Con referencia a los siguientes ejemplos, la materia objeto de acuerdo con la presente invención pretende explicarse con más detalle sin desear restringir dicha materia objeto a los modos de realización especiales mostradas en el presente documento.

En todos los ejemplos, el procedimiento de galvanoplastia para depositar una aleación sobre un sustrato (latón o Zamack) comprendía la siguiente secuencia de recubrimiento:

- capa de cobre sobre sustrato:	10 - 15 micrómetros de espesor de capa
- capa de bronce sobre capa de cobre:	≥ 2 micrómetros de espesor de capa
- capa de acabado de oro sobre capa de bronce:	0,2 - 0,5 micrómetros de espesor de capa

25

Ejemplo 1 (no según la invención): Electrodeposición de un depósito de bronce cuaternario blanco de Cu-Sn-Zn-Pd

El depósito se obtuvo usando la siguiente solución electrolítica:

- cobre como CuCN:	6 g/l
- estaño como K ₂ SnO ₃ :	30 g/l
- zinc como Zn(CN) ₂ :	1 g/l
- paladio como Pd(NH ₃) ₄ SO ₄ :	50 mg/l
- cianuro de potasio libre:	50 g/l
- hidróxido de potasio libre:	25 g/l
- solución tensioactiva:	3 ml/l
- solución de agente abrillantador:	3 ml/l

30 La electrodeposición se realizó a 60 °C ya que esta temperatura resultó ser la mejor solución intermedia para extender el intervalo de brillo (blanco) a su máximo y obtener una aleación homogénea en todo el intervalo de densidad de corriente. El sustrato revestido de cobre se introduce en el electrólito después de una limpieza y activación adecuadas,

con una densidad de corriente de 1 A/dm² aplicada durante 20 minutos para elevar el espesor de la capa de bronce de Cu-Sn-Zn-Pd a 5 micrómetros.

El aspecto final de la capa de bronce ternario de Cu-Sn-Zn-Pd es brillante y presenta un color blanco.

Ejemplo 2 (no según la invención): Electrodeposición de un depósito de bronce cuaternario amarillo de Cu-Sn-Zn-Pd

5 El depósito se obtuvo usando la siguiente solución electrolítica:

- cobre como CuCN:	15 g/l
- estaño como K ₂ SnO ₃ :	12 g/l
- paladio como Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ :	30 mg/l
- zinc como Zn(CN) ₂ :	1 g/l
- cianuro de potasio libre:	35 g/l
- hidróxido de potasio libre:	15 g/l
- solución tensioactiva:	3 ml/l
- solución de agente abrillantador:	5 ml/l

10 La electrodeposición se realizó a 50 °C ya que esta temperatura resultó ser la mejor solución intermedia para extender el intervalo de brillo (amarillo) a su máximo y obtener una aleación homogénea en todo el intervalo de densidad de corriente. El sustrato revestido de cobre se introduce en el electrolito después de una limpieza y activación adecuadas con una densidad de corriente de 1,5 A/dm² aplicada durante 15 minutos para elevar el espesor de la capa de bronce de Cu-Sn-Zn-Pd a 5 micrómetros.

El aspecto final de la capa de bronce cuaternario de Cu-Sn-Zn-Pd es brillante y presenta un color amarillo pálido.

Ejemplo de referencia 1: Electrodeposición de un depósito de bronce ternario blanco de Cu-Sn-Zn

Se obtuvo un depósito utilizando la siguiente solución electrolítica:

- cobre como CuCN:	6 g/l
- estaño como K ₂ SnO ₃ :	30 g/l
- zinc como Zn(CN) ₂ :	1 g/l
- cianuro de potasio libre:	50 g/l
- hidróxido de potasio libre:	25 g/l
- solución tensioactiva:	3 ml/l
- solución de agente abrillantador:	3 ml/l

15 La electrodeposición se realiza usando las mismas condiciones que en el ejemplo 1.
El aspecto final de la capa de bronce ternario de Cu-Sn-Zn es brillante y presenta un color blanco.

Ejemplo de referencia 2: Electrodeposición de un depósito de bronce ternario blanco de Cu-Sn-Pd

El depósito se obtuvo usando la siguiente solución electrolítica:

- cobre como CuCN:	6 g/l
- estaño como K ₂ SnO ₃ :	30 g/l
- paladio como Pd(NH ₃) ₄ SO ₄ :	50 mg/l

- cianuro de potasio libre:	50 g/l
- hidróxido de potasio libre:	25 g/l
- solución tensioactiva:	3 ml/l
- solución de agente abrillantador:	3 ml/l

La electrodeposición se realiza usando las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

El aspecto final de la capa de bronce ternario de Cu-Sn-Pd es nebuloso y presenta un color gris. El aspecto del depósito no es homogéneo.

5 **Ejemplo de referencia 3: Electrodeposición de un depósito de bronce ternario amarillo de Cu-Sn-Zn**

El depósito se obtuvo usando la siguiente solución electrolítica:

- cobre como CuCN:	15 g/l
- estaño como K ₂ SnO ₃ :	12 g/l
- zinc como Zn(CN) ₂ :	1 g/l
- cianuro de potasio libre:	35 g/l
- hidróxido de potasio libre:	15 g/l
- solución tensioactiva:	3 ml/l
- solución de agente abrillantador 2:	5 ml/l

La electrodeposición se realiza usando las mismas condiciones que en el Ejemplo 2.

El aspecto final de la capa de bronce ternario DE Cu-Sn-Zn es brillante y presenta un color amarillo pálido.

10 **Ejemplo de referencia 4: electrodeposición de un depósito de bronce ternario amarillo de Cu-Sn-Pd**

El depósito se obtuvo usando la siguiente solución electrolítica:

- cobre como CuCN:	15 g/l
- estaño como K ₂ SnO ₃ :	12 g/l
- paladio como Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ :	30 mg/l
- cianuro de potasio libre:	35 g/l
- hidróxido de potasio libre:	15 g/l
- solución tensioactiva:	3 ml/l
- solución de agente abrillantador:	5 ml/l

La electrodeposición se realiza usando las mismas condiciones que en el ejemplo 2.

El aspecto final de la capa de bronce ternario de Cu-Sn-Pd es brillante y presenta un color amarillo.

15 **Ejemplo de referencia 5: Electrodeposición de una secuencia de capas de níquel y níquel-fósforo**

Esta secuencia de capa de níquel se utiliza como referencia para resaltar el comportamiento comparable de la nueva aleación cuaternaria de Cu-Sn-Zn-Pd con respecto a la resistencia a la corrosión de los artículos finales.

- sustrato:	aleaciones de cobre (latón o Zamack)
- cobre:	15 micrómetros
- níquel brillante:	10 micrómetros
- níquel-fósforo:	3 micrómetros
- acabado:	oro

Ejemplo de referencia 6: Electrodeposición de una aleación ternaria blanca de Cu-Sn-Zn y una secuencia de subcapa de metal precioso

5 La capa de bronce ternario y paladio como secuencia de subcapa se usa como referencia para resaltar las ventajas de la aleación cuaternaria sin níquel de Cu-Sn-Zn-Pd con respecto a la resistencia a la corrosión y los ahorros en costes de producción en comparación con la solución hiperalérgica real.

- sustrato:	aleaciones de cobre (latón o Zamack)
- cobre:	15 micrómetros
- aleación ternaria de Cu-Sn-Zn:	5 micrómetros
- aleación de paladio:	0,3 micrómetros
- acabado de oro:	0,5 micrómetros

Ejemplo 3 - Evaluación de los productos galvanizados

Tabla 1: Análisis por EDS para la determinación de la composición de la aleación

10 Los productos galvanizados obtenidos en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos de referencia 1 a 4 se sometieron a análisis por EDS para obtener las composiciones de aleación. El resultado expresado como porcentaje en peso se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

	Contenido de cobre	Contenido de estaño	Contenido de zinc	Contenido de paladio
Ejemplo 1:				
Aleación blanca de Cu-Sn-Zn-Pd	49 %	42 %	7 %	2 %
Ejemplo 2				
Aleación amarilla de Cu-Sn-Zn-Pd	79 %	16 %	4,5 %	0,5 %
Ejemplo de ref. 1: Aleación blanca de Cu-Sn-Zn	44 %	46 %	9 %	-
Ejemplo de ref. 2: Aleación blanca de Cu-Sn-Pd	48 %	49 %	-	3 %
Ejemplo de ref. 3: Aleación amarilla de Cu-Sn-Zn	78 %	18 %	4 %	-
Ejemplo de ref. 4: Aleación amarilla de Cu-Sn-Pd	80 %	19 %	-	1 %

Tabla 2: Pruebas de rendimiento de capas galvanizadas

5 Los productos galvanizados obtenidos en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos de referencia 1 a 6 fueron sometidos a pruebas de resistencia a la corrosión. Se realizaron pruebas de corrosión con niebla salina de acuerdo con la norma ISO 9227. Se realizaron pruebas de resistencia al sudor sintético siguiendo los requisitos de NFS 80722, y se evaluó la resistencia a la interacción del cuero de acuerdo con las condiciones de prueba de ISO 4611. La resistencia a una atmósfera de SO₂/NO_x se sometió a prueba en un recipiente cerrado con altas concentraciones gaseosas de SO₂ y NO_x. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

	Niebla salina - 96 h	Sudor sintético 24 h	Interacción del cuero 48 h	Exposición a SO ₂ /NO _x 2 h
Ejemplo 1: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Zn-Pd 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Sin oxidación a las 96 h	Sin alteración después de 48 h (superior a lo requerido)	Aspecto similar después de 96 h (superior al requerido)	Sin picaduras
Ejemplo 2 Aleación AMARILLA de Cu-Sn-Zn-Pd 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Oxidación visible a las 72 h	Ligera oxidación a las 24 h	Sin oxidación a las 48 h Ligera oxidación a las 96 h	Sin picaduras
Ejemplo de ref. 1: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Zn 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Oxidación visible después de 48 h	Producto de corrosión después de 12 h	Ligera alteración después de 48 h	Picaduras
Ejemplo de ref. 2: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Pd 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Productos de corrosión visibles después de 24 h	Oxidación visible después de 6 h	La alteración comienza a las 24 h	Picaduras fuertes
Ejemplo de ref. 3: Aleación AMARILLA de Cu-Sn-Zn 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Oxidación visible después de 24 h	Producto de corrosión después de 6 h	Alteración después de 48 h	Picaduras
Ejemplo de ref. 4: Aleación AMARILLA de Cu-Sn-Pd 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Oxidación visible después de 48 h	Producto de corrosión después de 12 h	Alteración después de 48 h	Picaduras leves
Ejemplo de ref. 5: Níquel + Níquel-Fósforo (15 micrómetros en total) Acabado de oro 0,5 µm	Sin oxidación a las 96 h	Sin alteración después de 48 h (superior a lo requerido)	Aspecto similar después de 96 h (superior al requerido)	Sin picaduras
Ejemplo de ref. 6: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Zn 5 µm Aleación de paladio 0,3 µm Acabado de oro 0,5 µm	Oxidación visible a las 72 h	Ligera oxidación a las 24 h	Sin oxidación a las 48 h Ligera oxidación a las 96 h	Picaduras leves

10 Una comparación de los resultados de las pruebas de corrosión de los modos de realización seleccionados y de los ejemplos de referencia demuestra las mejoras alcanzadas con la aleación cuaternaria de Cu-Sn-Zn-Pd.

Tabla 3: Evaluación de las propiedades de barrera a la migración del cobre

Los productos galvanizados obtenidos en los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos de referencia 1 a 6 se sometieron a pruebas de difusión del cobre. Las propiedades de barrera a la migración de cobre se evalúan calentando los artículos finales durante 48 h a 180 °C. En estas condiciones, el aspecto de la capa de metal precioso no se debe alterar. Los resultados se muestran en la tabla 3.

5

Tabla 3

	Aspecto original	Aspecto después de 48 horas.
Ejemplo 1: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Zn-Pd 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Brillante Sin alteración	Brillante Sin alteración
Ejemplo 2: Aleación AMARILLO de Cu-Sn-Zn-Pd 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Brillante Sin alteración	Brillante Sin alteración
Ejemplo de ref. 1: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Zn 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Brillante Sin alteración	Capa mixta de oro y bronce blanco (aspecto blanco)
Ejemplo de ref. 2: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Pd 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Neblinoso Sin alteración	El cobre de la subcapa está migrando a la parte superior de los artículos finales
Ejemplo de ref. 3: Aleación AMARILLA de Cu-Sn-Zn 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Brillante Sin alteración	Manchas debido a la migración del cobre
Ejemplo de ref. 4: Aleación AMARILLA de Cu-Sn-Pd 5 µm Acabado de oro 0,5 µm	Brillante Sin alteración	El cobre de la subcapa está migrando a la parte superior de los artículos finales
Ejemplo de ref. 5: Níquel + Níquel-Fósforo (15 micrómetros en total) Acabado de oro 0,5 µm	Brillante Sin alteración	Brillante Sin alteración
Ejemplo de ref. 6: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Zn 5 µm Aleación de paladio 0,3 µm Acabado de oro 0,5 µm	Brillante Sin alteración	Brillante Sin alteración

Una comparación de los resultados de las pruebas de migración del cobre para los modos de realización seleccionadas y para los ejemplos de referencia demuestra las mejoras alcanzadas con la aleación cuaternaria de Cu-Sn-Zn-Pd.

10 **Tabla 4: Pruebas de resistencia al ácido nítrico.**

Las pruebas de resistencia al ácido nítrico se llevan a cabo sumergiendo el artículo recubierto en una solución acuosa al 65 % de HNO₃. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

	Resistencia al ácido nítrico
Ejemplo 1: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Zn-Pd 5 µm	El ácido nítrico no altera Cu-Sn-Zn-Pd
Ejemplo 2: Aleación AMARILLA de Cu-Sn-Zn-Pd 5 µm	El ácido nítrico disuelve el 25 % de la aleación.
Ejemplo de ref. 1: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Zn 5 µm	La aleación de Cu-Sn-Zn se disuelve
Ejemplo de ref. 2: Aleación BLANCA de Cu-Sn-Pd 5 µm	La aleación de Cu-Sn-Pd se disuelve
Ejemplo de ref. 3: Aleación AMARILLA de Cu-Sn-Zn 5 µm	La aleación de Cu-Sn-Zn se disuelve
Ejemplo de ref. 4: Aleación AMARILLA de Cu-Sn-Pd 5 µm	La aleación de Cu-Sn-Pd se disuelve
Ejemplo de ref. 5: Níquel + Níquel-fósforo (15 micrómetros en total)	El ácido nítrico no altera el níquel-fósforo

Una comparación de los resultados de las pruebas de resistencia al ácido nítrico demuestra las mejoras alcanzadas con la aleación cuaternaria de Cu-Sn-Zn-Pd.

REIVINDICACIONES

1. Baño de galvanoplastia para el depósito electroquímica de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd sobre un sustrato, que comprende o que consiste en
- a) agua;
 - 5 b) una fuente de iones de cobre;
 - c) una fuente de iones de estaño;
 - d) una fuente de iones de zinc;
 - e) una sal de paladio y/o un complejo de paladio; y
 - f) un agente abrillantador orgánico;
- 10 en el que el baño de galvanoplastia tiene un pH alcalino, y en el que la concentración de cobre en el baño de galvanoplastia está entre 2,5 g/l y 25 g/l; y estaño en el baño de galvanoplastia está entre 5 g/l a 35 g/l; y iones de zinc en el baño de galvanoplastia está entre 0,25 g/l a 5 g/l; y
- 15 el paladio como sal de paladio y/o complejo de paladio en el baño de galvanoplastia está entre 5 a 200 mg/l.
2. Baño de galvanoplastia de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado por que**
- a) la fuente de iones de cobre se selecciona del grupo que consiste en sulfato de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre, nitrato de cobre, acetato de cobre, carbonato de cobre y cianuro de cobre, o una mezcla de los mismos, preferentemente cianuro de cobre; y/o
 - 20 b) la fuente de iones de estaño es un compuesto de estaño (II) y/o estaño (IV), preferentemente una sal de estaño (IV), más preferentemente estannato de potasio; y/o
 - c) la fuente de iones de zinc es acetato de zinc, cloruro de zinc, cianuro de zinc, sulfato de zinc y/o un zincato alcalino; y/o
 - 25 d) la sal de paladio y/o el complejo de paladio se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de paladio, bromuro de paladio, cianuro de paladio, nitrito de paladio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, tiosulfato de paladio, acetato de paladio, hidrogenocarbonato de paladio, hidróxido de paladio y óxido de paladio, con o sin ligandos seleccionados del grupo de amoniaco y aminas, lo más preferentemente complejos seleccionados del grupo que consiste en diamino dicloruro de paladio, diamino sulfato de paladio, diamino dinitrato de paladio, cloruro de tetramina y paladio, sulfato de tetramina y paladio, nitrato de tetramina y paladio, hidrogenocarbonato de tetramina y paladio, cloruro de etilendiamina y paladio, sulfato de etilendiamina y paladio, tiosulfato de paladio y potasio y mezclas de los mismos.
 - 30
3. Baño de galvanoplastia de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el baño de galvanoplastia comprende, además
- a) un agente complejante, preferentemente cianuro de potasio y/o cianuro de sodio, preferentemente a una concentración de 20 a 80 g/l, más preferentemente de 25 a 60 g/l; y/o
 - 35 b) una base, preferentemente hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio, preferentemente a una concentración de 1 a 60 g/l, más preferentemente de 2 a 40 g/l; y/o
 - c) una sal conductora, preferentemente sal de Rochelle, carbonato de potasio y/o carbonato de sodio, preferentemente a una concentración de 10-100 g/l; y/o
 - 40 d) un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo anfótero, aniónico y/o no iónico, más preferentemente seleccionado del grupo que consiste en betaínas, sulfobetainas, alquilsulfatos, alquil éter sulfatos, alquil éter fosfatos, alquil sulfonatos, alquil sulfosuccinatos, alquil benceno sulfonatos , éteres de alcohol poliglicólico, polietilenglicoles y mezclas de los mismos, en el que la concentración de tensioactivo es preferentemente de 0,05 g/l a 1 g/l, más preferentemente de 0,15 g/l a 0,5 g/l; y/o
 - 45 e) un agente abrillantador inorgánico, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en una sal de bismuto, antimonio y/o selenio, más preferentemente nitrato de bismuto, acetato de bismuto, citrato de bismuto,

cloruro de bismuto, hexahidróxido de antimonio y potasio, cloruro de antimonio, nitratos de antimonio, selenito de sodio, dióxido de selenio, tetracloruro de selenio, sulfuro de selenio y/o mezclas de los mismos; y/o

4. Procedimiento para el depósito electroquímica de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd sobre un sustrato, que comprende las etapas
- 5 a) formar un contacto eléctrico entre un sustrato y un electrodo negativo de una fuente de alimentación;
- b) poner en contacto el sustrato con un baño de galvanoplastia de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3;
- c) poner en contacto al menos una parte de un electrodo positivo de la fuente de alimentación con el baño de galvanoplastia de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3; y
- 10 d) aplicar un voltaje entre el electrodo positivo y negativo de la fuente de alimentación hasta que se haya formado un depósito de una aleación de Cu-Sn-Zn-Pd sobre el sustrato.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** se usa un sustrato que comprende o consiste en un metal o una aleación seleccionada del grupo que consiste en bronce, latón, Zamack, alpaca, aleación de cobre, aleación de estaño, acero y mezclas de los mismos y/o el sustrato usado es un objeto de plástico recubierto de metal y/o un objeto de plástico recubierto de una aleación.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizado por que** se usa un electrodo positivo que comprende o consiste en un material anódico insoluble, preferentemente grafito, óxidos metálicos mixtos, titanio platinado y/o acero inoxidable.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado por que** el voltaje aplicado se ajusta para proporcionar una densidad de corriente de 0,05 a 5 A/dm², preferentemente 0,2 a 3 A/dm².
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado por que** la temperatura del baño de galvanoplastia se mantiene entre 20 y 80 °C, preferentemente entre 40 y 70 °C.
9. Sustrato que comprende una capa de aleación de Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente, comprendiendo o consistiendo la capa de aleación en
- 25 a) un 30 a un 90 % en peso de cobre;
- b) un 5 a un 60 % en peso de estaño;
- c) un 1 a un 20 % en peso de zinc; y
- d) $\geq 0,25$ a ≤ 5 % en peso de paladio,
- en el que el sustrato se puede producir con el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 8, y
- 30 en el que el sustrato tiene adicionalmente una capa de acabado depositada electroquímicamente que comprende o que consiste en un metal noble.
10. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la aleación comprende
- a) un 40 a un 85 % en peso de cobre, opcionalmente un 45 a un 80 % en peso; y/o
- b) un 10 a un 50 % en peso de estaño, opcionalmente un 15 a un 45 % en peso; y/o
- 35 c) un 2 a un 15 % en peso de zinc, opcionalmente un 3 a un 10 % en peso; y/o
- d) nada de plata; y/o
- e) nada de indio; y/o
- f) nada de níquel; y/o
- g) nada de mercurio.
- 40 11. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado por que** el grosor de la capa de aleación de Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente es de 1 nm a 25 μm , preferentemente de 10 nm a 20 μm , más preferentemente de 0,1 μm a 15 μm , incluso más preferentemente de 1 μm a 10 μm , lo más preferentemente de 2 μm a 5 μm .
12. Sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado por que**

- 5 a) el sustrato tiene adicionalmente una capa depositada electroquímicamente que comprende o que consiste en cobre, en el que dicha capa tiene opcionalmente un espesor de 1 nm a 1 mm, preferentemente de 10 nm a 500 μm , más preferentemente de 0,1 μm a 100 μm , incluso más preferentemente de 1 μm a 50 μm , lo más preferentemente de 5 μm a 20 μm , y en el que dicha capa está situada preferentemente entre el sustrato y la capa de aleación de Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente; y/o
- b) la capa de acabado depositada electroquímicamente que comprende o que consiste en un metal noble tiene un espesor de 0,01 μm a 100 μm , preferentemente de 0,02 a 50 μm , más preferentemente de 0,05 a 5 μm , lo más preferentemente de 0,1 μm a 3 μm , y en el que la capa de aleación el Cu-Sn-Zn-Pd depositada electroquímicamente está situada entre el sustrato y la capa de acabado.
- 10 **13.** Uso del sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 como artículo de moda, preferentemente como un artículo seleccionado del grupo que consiste en joyería, moda, artículo de cuero, reloj, gafas, abalorio, cerradura y/o aplicación en embalaje de perfume.