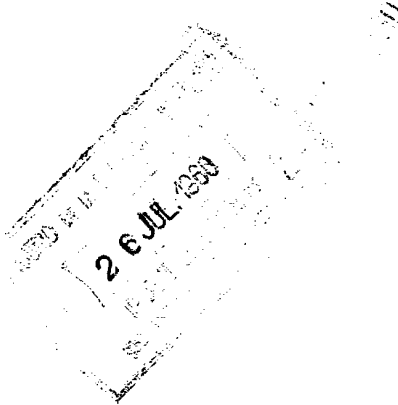


P.- 19.777

PH. 15.845

259877

259877



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOBILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:  
"METODO DE FABRICACION DE CAPAS DE METAL NOBLE EXTERNAS".

---

5 La invención se refiere a un método de fabricación de capas de metal noble externas, eléctricamente conductoras sobre soportes no metálicos, eléctricamente no conductores, ligeramente hidrofílicos o al menos superficialmente hidrofílicos y a productos obtenidos por este método.

La expresión "capas de metal noble" debe ser entendida en la presente, como significando no solamente capas que tienen superficies ininterrumpidas de metal noble, sino también

259877



aquellas que tienen trazados cuyas partes son coherentes o no coherentes, por ejemplo diales de nombres de estaciones para aparatos de radio, objetos ornamentales, conexas impreso, circuitos impresos, etc.

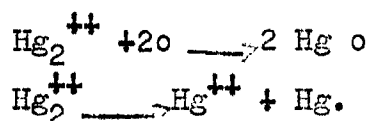
5           Es conocido recubrir soportes no metálicos eléctricamente no conductores, frecuentemente que no absorben agua, con un espejo de plata sometiendo la superficie del soporte (por ejemplo vidrio o una sustancia sintética y plimérica elevada) a un tratamiento preliminar adecuado a una así llamada "solución sensibilizadora", después de la cual se realiza una deposición de plata externa por reducción química, siendo así precipitada plata metálica sobre esta superficie preparada desde una solución de un compuesto de plata con ayuda de un agente reductor adecuado. Es  
10           sensibilización o activación puede ser realizada, por ejemplo por tratamiento con una solución de cloruro estañoso en ácido clorhídrico. La solución del compuesto de plata usualmente es una solución de nitrato de plata y amoníaco que contiene cationes de amina de plata, mientras que el  
15           mencionado agente reductor puede estar constituido por un gran número de compuestos, por ejemplo, formaldehida, y otras aldehidas, amino-alcoholes alifáticos, sacarina reductora, tartratos solubles, hidroxilamina e hidrasina, (ver por ejemplo F.B. Upton "The metallizing of glase an  
20           plastica by the reduction of aqueous solutions" J. Electrodep. Tech. Soc. 22, 45-72 (1947)).  
25

          Además en la patente Acta 162.187 (PH-15.801) se describe un método en que la superficie del soporte es activada por tratamiento, en orden de sucesión, con una solución acuosa de un agente capaz de reaccionar con un co  
30

259877



puesto mercurioso, en presencia de humedad; con separación de mercurio metálico, y una solución acuosa de una solución de un compuesto mercurioso o inversamente, de modo que es obtenida una capa al menos parcialmente externa de gérmenes de mercurio que es intensificada, en ausencia de un compues  
5 to que actúa sobre la superficie ionogénica, en el baño intensificador en una capa externa de metal noble eléctricamen  
te conductora. Esta activación se basa, como se ha estable-  
cido precedentemente, en la formación de gérmenes de mercurio por reducción o por la así llamada "desproporción" de  
10 iones mercuriosos de acuerdo con una de las ecuaciones de reacción:



15 Esta desproporción es lograda retirando de la solución del compuesto mercurioso iones mercúricos, que siempre están contenidos en ella en una cierta concentración. Para este fin, pueden practicarse los siguientes métodos:

- a) La formación de compuestos mercúricos poco solubles, por  
20 ejemplo, por medio de un compuesto que contiene iones  $\text{OH}^-$  o  $\text{S}^-$ .
- b) La formación de compuestos mercúricos poco disociados, por ejemplo, complejos, por ejemplo, por medio de compuestos que contienen los siguientes iones o moléculas:  
25  $\text{SO}_3^{=}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ ,  $\text{NH}_3$  (si fuera deseable junto con  $\text{NH}_4^+$ ) ácido etilen-diamina tetracético y otros agentes formadores de complejos y su sales.
- c) La formación de compuestos mercúricos u orgánicos por  
ejemplo por medio de piridina, tiourea y derivados de  
30 los mismos.

259877



En el método de acuerdo con la mencionada patente el mercurio metálico es depositado en la forma de una capa al menos parcialmente externa poco visible o aún completamente invisible de gérmenes de mercurio sobre el soporte. Usando  
5 intensificación de la masa de gérmenes no estabilizados, esta capa es luego hecha crecer en una capa de metal noble externa eléctricamente conductora.

La expresión "intensificación de la masa de gérmenes" debe ser entendida como significando la intensificación de  
10 una capa de gérmenes metálicos débil, poco visible o aún completamente invisible, en una capa que tiene la masa metálica requerida, estando provisto desde el comienzo un compuesto de metal noble soluble en agua y siendo producida la intensificación por reducción con la ayuda de un agente reductor  
15 adecuado que se origina al menos en la mayor parte, de los iones de metal noble complejos o no complejos, suministrados por el mencionado compuesto de metal noble. Para la mencionada intensificación de la masa de gérmenes solamente pueden utilizarse iones e iones complejos de metales más nobles que  
20 el cobre, por ejemplo plata, oro, platino, etc. Para la intensificación de la masa de gérmenes pueden emplearse los baños convencionales para la deposición química de plata, pero preferentemente se utilizarán reveladores puramente físicos usualmente destinados a fines fotográficos, dado que con respecto  
25 a su mayor selectividad estos reveladores permiten obtener un mejor control del proceso. Los reveladores puramente físicos difieren de los así llamados baños de deposición química de plata por el uso de agentes reductores fotográficos; estos son compuestos cuya actividad reductora en el revelador físico  
30 es acelerada bajo las condiciones prevalecientes, debido a



259877

la presencia de una imagen de gérmenes metálicos fotográfica, en grado tal que se obtiene una deposición de metal noble suficientemente selectiva sobre esta imagen de gérmenes metálicos. Un revelador físico frecuentemente usado es, por ejemplo, una solución de nitrato de plata en agua, a la que es añadido metol, hidroquinona o p-fenilen-diamina. Tal revelador contiene además, en general a fin de mejorar su preservabilidad, o para controlar la velocidad de revelación, otras sustancias tales como ácidos orgánicos, mezclas amortiguadoras o sustancias que reacciona con el compuesto de metal noble, con formación de complejos.

La expresión "intensificación de la masa de gérmenes estabilizada" debe entenderse como significando una intensificación en que la descomposición espontánea que siempre ocurre del baño intensificador es substancialmente retardada añadiendo uno o más así llamados compuestos ionogénicos adecuados, que actúan sobre la superficie, si fuera deseable en unión con un compuesto que actúa sobre la superficie ionogénico, de modo que este baño puede ser preservado durante un periodo de tiempo considerablemente más largo. Una intensificación de la masa de gérmenes en que se evita el uso de compuestos ionogénicos que actúan sobre la superficie es llamada a continuación una intensificación de la masa de gérmenes no estabilizada.

En la patente precedentemente mencionada se describe que en presencia de un compuesto ionogénico que actúa sobre la superficie como un estabilizador en el baño intensificador, los gérmenes de mercurio externos substancialmente no crecen, de modo que en dicho caso se utiliza un baño intensificador que no contiene un compuesto ionogénico que actúa



259877

sobre la superficie.

De acuerdo con la invención las capas de metal noble  
externas, electricamente conductoras, pueden ser fabricadas  
con una adhesión mejorada a la superficie del soporte. En  
5 el método en que la superficie de soporte es activada tra-  
tándola, sucesivamente, con una solución acuosa de un agen-  
te capaz de reaccionar con un compuesto mercurioso, en pre-  
sencia de humedad, con separación de mercurio metálico y  
una solución acuosa de un compuesto mercurioso o inversa-  
10 mente, y en que una capa de metal noble es depositada sobre  
esta superficie activada desde una solución de un compuesto  
de metal noble con un agente reductor para este compuesto,  
teniendo el baño que contiene el compuesto mercurioso añadi-  
do un compuesto de plata y/o el baño intensificador tiene  
añadido, como estabilizador, uno o más compuestos ionogéni-  
15 cos adecuados que actúan sobre la superficie, en unión o no  
con un compuesto no ionogénico que actúa sobre la superfi-  
cie.

Si es provisto un recubrimiento ligeramente hidrofí-  
lico sobre el soporte, el mencionado agente o el compuesto  
20 mercurioso, en unión o no con el compuesto de plata, puede  
ser alojado en él.

De acuerdo con la invención descrita en la citada pa-  
tente, se ha encontrado que es ventajosa una ubicación par-  
cialmente interna de la capa de gérmenes de mercurio forma-  
25 da por activación con respecto a la adhesión de la capa de  
metal noble final a la superficie del soporte. De acuerdo  
con la presente invención, se encontró sorprendentemente -  
que la presencia de un compuesto de plata en el baño acti-  
vador que contiene el compuesto mercurioso favorece la for-  
30 mación de la parte interna de la capa de gérmenes metálicos  
en comparación con la formación de la parte externa, lo que



259877

es acompañado por una mejora en la adhesión.

Se ha encontrado además que, aunque como se ha establecido precedentemente, la parte externa de una capa de gérmenes metálicos no crece en un baño intensificador estabilizado, la parte interna de una capa de gérmenes metálicos que crece en un baño tal y estando en el punto de crecimiento del soporte, no cesa de crecer, sino que crece durante un cierto tiempo y que la capa de metal noble eléctricamente conductora crecida exhibe una adhesión particularmente fuerte a la superficie del soporte. Si fuera deseable, la adhesión ya es mejorada debido al uso del compuesto de plata en el baño activador que contiene el compuesto mercurioso haciendo crecer la parte interna de la capa de gérmenes metálicos resultante, utilizando la intensificación de la masa de gérmenes estabilizada, en una capa de metal noble externa, eléctricamente conductora.

Sin embargo, aún sin el uso del compuesto de plata en el baño activador que contiene el compuesto mercurioso, una capa de metal noble externa eléctricamente conductora fabricada por la intensificación de la masa de gérmenes estabilizada exhibe una adhesión substancialmente mejorada a la superficie del soporte en comparación con una capa de metal noble fabricada por medio de una intensificación de la masa de gérmenes no estabilizada. Será obvio, sin embargo, que el crecimiento de una capa de gérmenes metálicos interna lleva más tiempo que el crecimiento de una capa externa, si se utilizan baños intensificadores en que los factores que determinan la velocidad de intensificación son los mismos.

Un método de intensificación particularmente adecua-



259877

do es el realizado con la ayuda de reveladores puramente físicos estabilizados, activados o no, que es continuada hasta que la parte interna de la capa de gérmenes metálicos ha crecido en una capa de metal noble externa, eléctricamente conductora adherida, mientras que el revelador, si fuera necesario, es renovado o regenerado.

El aumento en la actividad del revelador que sirve para obviar la desventaja de un tiempo de revelación más largo puede tener lugar por una modificación eficaz de los factores que determinan la velocidad de revelación, por ejemplo, un aumento en la temperatura, un aumento en la concentración del compuesto de metal noble y/o el agente reductor fotográfico, un aumento en el valor pH del revelador, etc. Con reveladores físicos estabilizados, como regla es posible sin una perturbadora formación espontánea de gérmenes de metal noble. De esta manera el tiempo requerido para el crecimiento de la parte interna de la capa de gérmenes metálicos puede ser substancialmente reducido. Además, de dicho efecto técnico, el método de acuerdo con la invención tiene otra ventaja, que si fuera deseable, pueden utilizarse las posibilidades técnicas considerablemente mayores del revelador físico estabilizado.

Se ha encontrado que por el método de acuerdo con la invención, pueden obtenerse capas de metal noble externas razonablemente reproducibles, cuya resistencia eléctrica no excede de  $10^6$  Ohm por superficie cuadrada si en la activación de la superficie de soporte se utiliza un compuesto de plata, mientras que la resistencia no excede de  $10^4$  Ohm por superficie cuadrada, si no se usa compuesto de plata en la activación.



259877

Dado que con el método de acuerdo con la invención, cuando se usa revelación física estabilizada, ya no es esencial que la capa de gérmenes metálicos formada por la activación de la superficie de soporte, tenga una  
5 porción externa, será obvio que la relación de concentración de los baños de tratamiento para la activación, es menos crítica que lo descrito en el método de la patente citada. Con una concentración elegida de uno de los baños, la concentración del otro baño puede ser variada,  
10 como regla, entre límites más amplios que en el método precedentemente mencionado. Las concentraciones del segundo baño, que produce la activación para una concentración determinada del primer baño, puede ser fácilmente determinada por una simple serie de experimentos en que  
15 las concentraciones del segundo baño son variadas en un factor dado (por ejemplo 2 o 3).

Una impresión satisfactoria del resultado de la activación es obtenido, usando en estos experimentos un revelador físico estabilizado obtenido disolviendo:

20	metol	0,025 mol/litro
	ácido cítrico	0,1 mol/litro
	nitrate de plata	0,01 mol/litro
	Lissapol N	0,02% en peso
	Armac 12 D	0,02% en peso

25 en agua destilada, cuando este revelador es usado a una temperatura de 20°C durante 120 minutos, siendo renovado el baño después de 60 minutos.

Los mejores resultados son obtenidos cuando la capa de gérmenes metálicos es producida usando un agente  
30 que, en presencia de humedad, separa mercurio metálico de

259877



un compuesto mercurioso por desproporción. Agentes particularmente adecuados de esta clase son: tiosulfatos solubles y carbonatos solubles.

Si el agente que realiza la desproporción del compuesto mercurioso está contenido en el primer baño, se obtienen capas de metal noble externas eléctricamente conductoras con un hermoso brillo y una reproducibilidad excelente por el método de acuerdo con la invención añadiendo al segundo baño, aparte del compuesto mercurioso, uno o más hidroxí ácidos orgánicos elegidos del grupo de ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido glicerol y ácido málico. Entonces debe agregarse al menos una cantidad tal del ácido correspondiente, que el precipitado inicialmente formado con el compuesto mercurioso es nuevamente disuelto.

El método de acuerdo con la invención en que el agente que realiza la desproporción del compuesto mercurioso es provisto primero en la superficie del soporte, puede ser simplificado aún más, combinando el segundo baño que contiene el compuesto mercurioso con el revelador físico estabilizado o no estabilizado en un baño único.

El método de acuerdo con la invención puede ser utilizado para la fabricación de superficies ininterrumpidas de metal noble sobre soportes no metálicos y para la fabricación de trazados de metal noble sobre los mismos, como los usados para decoraciones, usos eléctricos y electro-técnicos. En el primer caso toda la superficie del soporte debe ser sometida a la activación. En el segundo caso o bien el trazado es provisto previamente por activación de la superficie de acuerdo con el trazado, ya sea directamen-



259877

te mediante una técnica de impresión o indirectamente por un proceso de enmascaramiento mecánico o fotográfico conocido, o el trazado puede ser obtenido sobre la capa de metal noble ininterrumpida resultante, obtenida de acuerdo con la invención, eliminando por mordicación el metal noble sobrante después de enmascaramiento. Todos los tipos de métodos conocidos de foto-grabado e industrias fotográficas pueden ser utilizados en este caso para aplicar una máscara que resista los tratamientos químicos que deben ser realizados. En muchos casos una capa de metal noble externa eléctricamente conductora obtenida de acuerdo con la invención, es sometida preferentemente, a fin de modificar las propiedades físicas y/o químicas de la capa o de su superficie, a un post-tratamiento térmico, mecánico, químico, electro-químico o fotográfico o a una combinación de estos post-tratamientos, de acuerdo con el uso que debe darse a la capa.

Se encuentran muchos usos de las capas de metal noble externas obtenidas de acuerdo con la invención sobre soportes no metálicos, eléctricamente no conductores- macromoleculares, en los campos de la electricidad y la electrotécnica. A menudo es importante en este caso que su resistencia eléctrica no exceda en mucho la de capas correspondientes que contienen la misma cantidad de metal noble en volumen y que esta resistencia no varía grandemente con el tiempo. La condición frecuentemente no es cumplida sin necesidad de recurrir a otros medios por las capas de metal noble obtenidas luego de la intensificación de la masa de gérmenes. Mediante un post-tratamiento térmico y/o un tratamiento de pulido mecánico el valor elevado de la resis-

259877



tencia puede ser reducido a un valor substancialmente inferior, razonablemente constante y reproducible.

El post-tratamiento térmico es realizado por calentamiento de la capa de metal noble a una temperatura de al menos 80°C. El efecto deseado es alcanzado tanto más rápidamente cuanto más elevada es la temperatura del post-tratamiento, pero debe tenerse en cuenta que el material del soporte constituye un límite. El post-tratamiento químico para reducir la resistencia eléctrica de capas de plata externas, consiste en que estas capas son puestas en contacto con una solución acuosa que contiene uno o más compuestos que separarán de ella un ion de hidrógeno o un anión, anión que determina el potencial con respecto al metal plata, por ejemplo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  o  $\text{OH}^-$ . El pulido mecánico de la capa reduce, en muchos casos, la resistencia eléctrica de la capa en grado suficiente. Además tal tratamiento mejora las propiedades ópticas (decorativas) de la capa de metal noble.

Para un gran número de usos en los campos eléctricos, electrotécnicos y de la decoración es necesario o deseable que la capa de metal noble, externa, eléctricamente conductora obtenida de acuerdo con la invención sea sometida a un post-tratamiento electro-químico, seguido, si fuera necesario, por una conversión o coloreado químico superficial.

Para este fin puede utilizarse por ejemplo, pulido electrolítico, deposición electrolítica de metales, usando o no una fuente de corriente externa, coloración electrolítica del metal depositado o recubrimiento electroforético con una capa superficial protectora, aislante, o foto y/o semi-conductora.



259877

Aún una combinación de diferentes post-tratamientos electroquímicos y/o químicos puede ser utilizada.

Si la invención debe ser utilizada para la fabricación de trazados metálicos que son electrolíticamente intensificados o electroforéticamente recubiertos, será preferible, antes del tratamiento requerido, proveer las partes de la capa de metal noble ininterrumpida no asociadas con el trazado final con una máscara resistente con la ayuda de un procedimiento mecánico o fotográfico. Las partes no cubiertas de la capa son entonces intensificadas o recubiertas, mientras que la capa ininterrumpida provee el contacto conductor entre las partes del trazado puede ser obtenido eliminando por mordicación el metal noble sobrante. La máscara puede ser aplicada, como alternativa, después del post-tratamiento electro-químico y el trazado es obtenido luego con la ayuda del mismo, eliminando por mordicación el metal de las partes no cubiertas de la capa. Sin embargo esto es menos económico. Para los distintos usos además puede hacerse una selección entre un gran número de métodos conocidos de post-tratamientos, que pueden ser combinados con los métodos precedentemente citados de post-tratamiento. Unos pocos post-tratamientos adecuados importantes de esta clase son, entre otros: pulido mecánico de la superficie de la capa, aplicación de una capa de laca o de barniz a la superficie de la capa, envoltura de la capa, junto con el

30

259877



soporte, en una envoltura aislante de material termo-endu-  
recible o termo-plástico, transferencia de la capa, si fue-  
ra deseable junto con el soporte, a otro soporte de cuali-  
dades eléctricas elevadas, también de material termo-endu-  
5 recible o termo-plástico, aplicación de conexiones eléctri-  
cas por soldadura (por ejemplo soldadura de la inmersión).

En usos electrónicos por ejemplo pueden utilizarse  
capas de metal noble externas fabricadas por el método de  
acuerdo con la invención en unión con uno o más de los post-  
10 tratamientos antes citados para fabricar conexiones impre-  
sos, circuitos, grillas pantallas, disyuntores y otros com-  
ponentes.

Substancialmente todos los materiales de soporte no  
metálicos, eléctricamente no conductores que aún no son ac-  
15 cesibles como tales en cierto grado a los varios baños de  
post-tratamiento pueden ser hidrofiliados en cierto grado  
por medio de métodos conocidos, por lo menos en la superfi-  
cie, lo que es suficiente en general, ya sea usando ciertos  
tratamientos superficiales químicos o aplicando un recubri-  
20 miento ligeramente hidrofílico delgado. Por ejemplo, po-  
liestireno, poliacrilato, baquelita y varios otros produc-  
tos poliméricos altos pueden ser vueltos accesibles median-  
te un tratamiento de la superficie con ácido clorosulfónico  
(T. Estermark, Acta Chem. Scand. 6, 1194-1199 (1952). Este-  
25 res de celulosa, acetato de polivinilo y cloruro de polivi-  
nilo, etc. pueden ser vueltos utilizables por saponifica-  
ción superficial; el vidrio puede ser provisto mediante un  
tratamiento químico de la superficie o por vaciado con una  
capa de gel de sílice (F.L. Burmistrow, Phot. Journ. 76,  
30 452-459 (1936). Gelatina, celulosa regenerada, papel, ma-



259877

dera, alcohol de polivinilo, etc. pueden ser usados sin necesidad de otros medios.

EJEMPLOS.

I. Tiras de una hoja de triacetato de celulosa saponificada fueron impregnadas durante dos minutos en soluciones acuosas de los agentes indicados en la primera columna de la Tabla I, todos los cuales son capaces de reaccionar con el compuesto mercurioso, en presencia de humedad, con separación de mercurio metálico. Las concentraciones usadas de estas substancias en las soluciones de impregnación, también están indicadas en esta Tabla.

Las tiras fueron luego lavadas y secadas en aire a temperatura ambiente con excepción de las tiras impregnadas en sulfito de sodio, que fueron secadas en una atmósfera de nitrógeno. Luego las tiras fueron sumergidas durante unos pocos segundos en uno de los baños a) o b). Estos baños tenían las composiciones siguientes:

Baño a)

20	nitrato mercurioso	0,005 mol/litro
	nitrato de plata	0,001 mol/litro
	ácido nítrico	0,005 mol/litro

Baño b)

	nitrato mercurioso	0,005 mol/litro
25	nitrato de plata	0,01 mol/litro
	ácido nítrico	0,005 mol/litro

En ambos casos el solvente era agua destilada. Luego las tiras fueron lavadas durante 10 segundos en agua destilada y las capas de gérmenes de mercurio, si había alguna, fueron intensificadas durante 10 minutos mediante so-



259877

luciones reveladoras físicas de 0,5 gr. de metol, 2 gr. de ácido cítrico y 0,2 gr. de nitrato de plata en 100 gr. de agua destilada. Finalmente las tiras fueron lavadas en agua y secadas en aire.

En la Tabla I se designa con (+) cuando se obtuvieron capas de plata externas eléctricamente conductoras sobre las tiras (resistencia eléctrica que no excede de  $10^6$  Ohm por superficie cuadrada); (-) designa que las concentraciones correspondientes no pueden ser usadas para activar las tiras por el método de acuerdo con la invención.

T A B L A I

Agente	Baño a					Baño b						
	Concentración mol por litro											
	0,003	0,006	0,012	0,025	0,05	0,1	0,003	0,006	0,012	0,025	0,05	0,
$Na_2O_3$	-	+	+	+	+		-	+	+	+	+	
$Na_2S_2O_3$	-	-	+	+	+							
$Na_2SO_3$	-	-	-	+	+		-	-	-	+	+	
KCNS	-	-	-	+	+	+						
KCN	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+
Aliltiourea	-	-	-	-	+	+						
$NaNO_2$	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+
KJ	-	-	-	-	-	+						
$Sn(BF_4)_2$	-	-	-	+	+	+						



259877

La adhesión de las capas de plata resultantes al soporte es mejor que las de capas de plata obtenidas de una manera similar por medio de una solución de nitrato mercurioso sin adición de nitrato de plata.

- 5 Realizando la intensificación no con la solución mencionada, sino con uno de los reveladores físicos siguientes, que contienen por 10 gramos de agua destilada:
- a) 0,5 gr. de metol, 2 grs de ácido láctico, 0,1 gr. de nitrato de plata (tiempo de revelación 10 minutos)
  - 10 b) 1 gr. de hidroquinona, 0,2 gr. de ácido cítrico y 0,1 gr. de nitrato de plata (tiempo de revelación 15 minutos).
  - c) 1 g. de hidroquinona, 0,1 gr. de ácido láctico y 0,1 gr. de nitrato de plata (tiempo de revelación 12 minutos).
  - d) 0,5 gr. de pirogallol, 1 gr. de ácido cítrico y 0,1 gr. de nitrato de plata (tiempo de revelación 15 minutos).
  - 15 o con una solución de deposición de plata obtenida mezclando 20 partes en volumen de la solución 1), 5 partes en volumen de la solución 2), y 1,1 partes en volumen de la solución 3), soluciones que tienen las composiciones siguientes:
  - 20 Solución 1): 1 gr. de nitrato de plata, 2,5 grs. de nitrato de amonio y 100 gramos de agua destilada.
  - Solución 2): 1,6 grs. de hidróxido de sodio y 100 grs. de agua destilada;
  - Solución 3): 1,25 grs. de sulfato de hidrazina y 100 grs. de agua destilada, se obtuvieron resultados cualitativamente similares.
  - 25

30 II. La Tabla II se refiere a tiras del material de soporte del Ejemplo I, tratadas de la manera descrita en dicho ejemplo, bajo el entendimiento que después de la impregnación en las soluciones de los agentes, ellas fueron lavadas



259877

pero no inmediatamente secadas, de modo que ellas fueron inmediatamente sumergidas en uno de los baños a) y b) del Ejemplo I. Las referencias en la Tabla II indican lo mismo que las de la Tabla I.

5

T A B L A II

Agente	Baño a			Baño b					
	Concentración mol por litro								
	0,012	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4	0,012	0,025	0,05
$N_2CO_3$	-	-	-	+	+	+			
$Na_2S_2O_3$	-	+	+				-	-	+
$Na_2SO_3$	-	-	+				-	+	+

20 Tambien en este caso podía determinarse una adhesión mejorada al soporte para las capas de plata, que habían sido obtenidas luego de la activación por medio de soluciones de nitrato mercurioso que contenían sales de plata.

25 III. Tiras del material de soporte del Ejemplo I fueron impregnadas durante dos minutos en soluciones acuosas que contenían 0,008 a 0,016 y 0,032 mol/litro de tiosulfato de sodio. Después de lavado y secado en aire, el lado posterior del soporte fué recubierto con una capa de laca. Luego las tiras fueron tratadas durante 10 minutos, en un baño combinado para lograr la activación y para intensificar la capa de gérmenes metálicos formados. Este baño contenía:

30

259877



nitrato mercurioso	0,005 mol/litro
metol	0,025 mol/litro
ácido cítrico	0,1 mol/litro y
nitrato de plata	0,01 mol/litro

5 Finalmente las tiras fueron lavadas y secadas. No se obtuvo capa de plata externa sobre las tiras tratadas con la solución de tiosulfato más diluída. Sobre las otras tiras se obtuvieron capas externas de plata cuya resistencia eléctrica ascendía a 10.000 y 1000 Ohm por superficie cuadrada, respectivamente, valores que disminuyeron, luego de un tratamiento térmico a 150°C durante una hora a 15 y 1 Ohms por superficie cuadrada respectivamente.

10 IV. Tiras del material de soporte del Ejemplo I fueron impregnadas durante dos minutos en una de las siguientes soluciones acuosas:

- 15 a) carbonato de sodio: 0,025 mol/litro
- b) tiosulfato de sodio: 0,05 mol/litro

Después de lavado y secado en aire, las tiras fueron sumergidas por unos pocos segundos en el baño activador a) del Ejemplo I. La intensificación de las capas de gérmenes de mercurio sobre las tiras se realizó de la manera descrita en el Ejemplo I. Luego diferentes trozos de las tiras fueron sometidos a un post-tratamiento térmico (a 150°C durante una hora), a un post-tratamiento químico durante un minuto en una solución de cloruro de potasio c  
25 tenida disolviendo 1 gr. en 1 litro de agua) y a un tratamiento de pulido químico (frotando con un tapón de algodón en rama). Los resultados de estos experimentos están indicados en la Tabla III.

30



25 7877

T A B L A III

	Post-tratamiento				
	ninguno	térmico	químico	mecánico	
	Resistencia eléctrica Ohms por superficie cuadrada				
5	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	390	0,5	1	17
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	21	1,2	4,1	4
10	<p>V. Papel de litografía libre de madera, unilateralmente blanco, fué impregnado durante 30 segundos sobre un lado en una solución acuosa que contenía 0,03 mol. de tiosulfato de sodio por litro. Después de lavado, secado con papel de filtro y secado en aire, el papel fué sumergido durante unos pocos segundos en el baño activador a) del Ejemplo I. Después de lavado en agua destilada, la capa de gérmenes de mercurio obtenida por la activación fué intensificada en el revelador físico del Ejemplo I. Finalmente el papel con la capa de plata externa fué lavado en agua y</p>				
15	<p>secado en aire. La resistencia de la capa de plata era de 46 Ohms por superficie cuadrada.</p>				
20	<p>VI. Tiras del material de soporte del Ejemplo I fueron impregnadas durante dos minutos en soluciones acuosas que contenían a) 0,001 a b) 0,002 - c) 0,004 - d) 0,008 - e) 0,016</p>				
25	<p>y f) 0,032 mol/litro de carbonato de sodio o tiosulfato de sodio respectivamente. Después de lavado y secado el lado posterior del soporte fué cubierto con una capa de laca. Luego las tiras fueron sumergidas durante unos pocos segundos, a fin de realizar la activación, en una solución acuosa que contenía 0,005 mol. de nitrato mercurioso y 0,005 mol</p>				
30					



259877

de ácido nítrico. Después de lavado durante un corto tiempo en agua destilada, las tiras fueron intensificadas en un revelador físico estabilizado obtenido disolviendo, en agua destilada:

5	metol:	0,025 mol/litro
	ácido cítrico:	0,1 mol/litro
	nitrate de plata	0,01 mol/litro
	"Lissapol N"	0,02 % en peso y
	"Armac 12 D"	0,02 % en peso

10 Finalmente las tiras fueron lavadas en agua y secadas en aire. De las tiras sometidas al carbonato de sodio solamente aquellas impregnadas en las soluciones a) y b) no poseían una capa externa de plata después de 30 minutos de intensificación. Las capas de plata sobre las otras tiras

15 tenían resistencias eléctricas que variaban entre 100 y 700 Ohms por superficie cuadrada. Estos valores disminuyeron, después de un tratamiento térmico a 150° C durante una hora, a 0,5 y 1,5 Ohms por superficie cuadrada. De las tiras impregnadas en tiosulfato de sodio solamente aquellas

20 tratadas con la solución a) no exhibían una capa externa de plata después de 30 minutos de intensificación. Si la intensificación era prolongada hasta 120 minutos, siendo renovado el baño intensificador después de 60 minutos, todas las tiras tenían capas de plata externas con valores

25 de resistencia de aproximadamente 100 a 3500 Ohms por superficie cuadrada (después del mencionado tratamiento térmico 0,25 a 40 Ohms por superficie cuadrada). La adhesión de las capas de plata a los soportes es substancialmente mejor que la de capas de plata obtenidas usando reveladores

30 físicos no estabilizados. Un revelador estabilizado, acti-



250877

vado, para obtener capas de plata externas, por medio del cual la revelación tarda un tiempo considerablemente más corto, tiene la siguiente composición:

	metol	5 grs.
5	ácido cítrico	0,625 gr.
	nitrate de plata	4 grs.
	"SAPAMINA KW"	0,2 grs.
	"Alemac 26 D"	0,3 g. y
	agua	1000 grs.

10 Ella permite obtener capas de plata externas ya después de unos pocos minutos.

VII. Tiras de papel de litografía libre de madera, unilateralmente blanco, fueron impregnadas en un lado durante 30 segundos en soluciones acuosas que contenían a) 0,008 b) 15 0,016 y c) 0,032 mol/litro de tiosulfato de sodio. Después de lavado, secado entre papel de filtro y secado en aire, las tiras fueron tratadas durante unos pocos segundos con la solución de nitrato mercurioso del Ejemplo precedente. Después de lavado en agua destilada las capas de gérmenes 20 de mercurio obtenidas por la activación fueron intensificadas durante 30 minutos en el revelador físico estabilizado mencionado en primer término del Ejemplo VI, y con fines de comparación, durante 10 minutos en el revelador no estabilizado correspondiente del que se habían omitido los 25 componentes que actúan sobre la superficie. Finalmente las tiras fueron lavadas en agua y secadas en aire. Cuando se usa el revelador no estabilizado solamente las tiras tratadas con la solución c) tenían una capa de plata externa, eléctricamente conductora. Cuando se usa el revelador estabilizado 30 también las tiras tratadas en las soluciones a) y b) tenían



259877

capas de plata externas. En el último caso las resistencias eléctricas de las capas ascendía a 350 y 1000 Ohms por superficie cuadrada respectivamente. El post-tratamiento térmico precedentemente citado reducía este valor a 4 y 13 Ohms por superficie cuadrada respectivamente.

También en este caso el uso de revelación estabilizada provee una mejora en la adhesión.

VIII. Tiras del material de soporte del Ejemplo I fueron impregnadas durante dos minutos en soluciones acuosas que contenían a) 0,01, b) 0,03 y c) 0,1 mol/litro de tiourea y d) 0,03 mol/litro de aliltiourea. Después de lavado y secado en aire las tiras fueron sumergidas durante unos pocos segundos en la solución de nitrato mercurioso del Ejemplo VI. Después de lavado en agua destilada, las tiras activadas fueron intensificadas en los reveladores físicos estabilizados o no estabilizados del ejemplo precedente durante los tiempos allí mencionados. Finalmente las tiras fueron lavadas en agua y secadas en aire. Después de intensificación con un revelador no estabilizado, solamente las tiras tratadas con las soluciones b) y c), tenían una capa de plata externa, eléctricamente conductora con una resistencia de 80 a 160 Ohms/ superficie cuadrada.

Después de intensificación con el revelador estabilizado todas las tiras tenían capas de plata externas, cuya resistencia era 20 a 80 Ohms por superficie cuadrada.

IX. Tiras del material de soporte del Ejemplo I fueron impregnadas durante dos minutos en soluciones acuosas que contenían: a) 0,004, b) 0,008, c) 0,016 y d) 0,032 mol/litro de tiosulfato de sodio. Después de lavado y secado el



lado posterior del soporte fué cubierto con una capa de laca. Luego las tiras fueron tratadas, a fin de realizar la activación con una solución acuosa de la siguiente composición:

5	nitrato mercurioso	0,0005 mol/litro
	nitrato de plata	0,01 mol/litro y
	ácido cítrico	0,1 mol/litro

durante unos pocos segundos. Luego las tiras fueron nuevamente lavadas en agua destilada. Ellas fueron reveladas durante 10 minutos con el revelador no estabilizado del Ejemplo VII. en los casos b), c) y d) se obtuvieron capas externas de plata que tenían resistencias comprendidas entre 600 y 20.000 Ohms por superficie cuadrada; después de tratamiento a 150°C durante 1 hora, ellas fueron reducidas a 1,5 y - 60 Ohms por superficie cuadrada. Cuando se revelaban durante 60 minutos en el revelador estabilizado del Ejemplo VII todas las soluciones a) a d) producían capas de plata externas que tenían resistencias de 600 a 750 Ohms por superficie cuadrada después de tratamiento térmico a 150°C durante una hora, estas resistencias disminuían a 2 Ohms por superficie cuadrada. Estas capas exhibían un brillo mejorado en comparación con aquellas tratadas con soluciones de nitrato mercurioso -ácido nítrico, que no contenían ácido cítrico. Una tira tratada con la solución d) y revelada físicamente durante 10 minutos de una de dichas maneras fué intensificada electrolíticamente con unos pocos micrones de cobre usando un baño acuoso que deposita cobre de la siguiente composición sulfato de cobre (5H<sub>2</sub>O) 200 grs./litro, ácido sulfurico concentrado 50 gr/litro y ácido fenolsulfónico de sodio



259877

0,5 g/litro. Se usó una densidad de corriente de  $5 \text{ A/dm}^2$  durante 2 minutos. Esta capa de cobre fué luego recubierta electroforéticamente con una capa de alúmina por medio de una suspensión de 10% de alundo en metanol con una intensidad de campo de  $37,5 \text{ V/cm}$  durante 6 segundos siendo la intensidad de corriente 70 mA.

X. Una capa externa de plata aplicada de la manera descrita en el Ejemplo IX con ayuda de la solución d) al material de soporte del Ejemplo I fué cubierta, vertiendo o pulverizándola, con una capa uniforme de "Kodak Photoresist". Después de secado en aire, la capa sensible a la luz fué expuesta detrás de un negativo de una grilla lineal durante 5 minutos, con ayuda de una lámpara de vapor de mercurio de alta presión de 500 W. a una distancia de aproximadamente 5 cm. Después de la exposición la capa fué revelada" con "revelador Kodak Photoresist", o con tricloroetileno. Luego la máscara fué endurecida tratándola durante 10 minutos a  $150^\circ \text{ C}$ . Las partes no cubiertas de la capa de plata fueron electrolíticamente intensificadas con cobre durante 15 minutos con una densidad de corriente de  $4 \text{ A/dm}^2$  en un baño que contenía 20% en peso de sulfato de cobre ( $5\text{H}_2\text{O}$ ) y 6% en peso de ácido sulfúrico en agua destilada. Después de separar la máscara la capa de plata no intensificada fué eliminada por mordicación. Si fuera deseable, la capa metálica finalmente puede ser provista con una capa de laca protectora o una capa de material termo-endurecible o termoplástico. Así podían fabricarse grillas pantallas satisfactorias.

XI. Sobre el material de soporte del Ejemplo VII fué

259877



estampado, con ayuda de un sello de goma, humedecido en una almohadilla con una solución de 0,05 mol/litro de carbonato de sodio en agua, el trazado deseado. La solución de carbonato de sodio había sido vuelta ligeramente viscosa con ayuda de un agente espesador. La realización de la activación se realizó con ayuda de un baño que contenía por litro, 0,005 mol de nitrato mercurioso y 0,001 mol. de nitrato de plata. Después de lavado en agua destilada, el material fué revelado durante 30 minutos en el revelador estabilizado del Ejemplo VII. Se obtuvo un trazado de plata externo, eléctricamente conductor sobre el papel.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 27 de Julio de 1959, bajo el número 241.68 se acoge a los beneficios del artículo 51, del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patent de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Método de fabricación de capas de metal noble externas, eléctricamente conductoras sobre soportes no metálicos, eléctricamente no conductores, ligeramente hidrofílicos o al menos superficialmente hidrofílicos, en que, luego de la activación de la superficie d.

30

259877



soporte, a cuyo fin es tratada, sucesivamente, con una solución acuosa de un agente capaz de reaccionar con un compuesto mercurioso en presencia de humedad, con separación de mercurio metálico y con una solución acuosa de un compuesto mercurioso o inversamente, esta superficie activada es provista, desde una solución de un compuesto de metal noble, por medio de un agente reductor para este compuesto, con una capa de metal noble, caracterizado porque al baño que contiene el compuesto mercurioso se añade un compuesto de plata y/o al baño intensificador se añade uno o más compuestos ionogénicos que actúan sobre la superficie en unión o no con un compuesto no ionogénico que actúa sobre la superficie, como es estabilizador.

15           2º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie de soporte es activada tratándola en orden de sucesión, con una solución acuosa de un agente capaz de reaccionar con el compuesto mercurioso, en presencia de humedad, con separación de mercurio metálico, y con una solución acuosa de un compuesto mercurioso que contiene, además, un compuesto de plata o inversamente y de que la capa de gérmenes metálicos resultante al menos parcialmente externa es hecha crecer por medio de un baño intensificador no estabilizado en una capa de metal noble externa, eléctricamente conductora adherente.

25           3º.- Método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se utiliza una revelación puramente física no estabilizada.

30           4º.- Método de acuerdo con la reivindicación 1,



2598770

caracterizado porque la superficie del soporte es activa-  
da tratándola sucesivamente, con una solución acuosa de  
un agente capaz de reaccionar con el compuesto mercurioso  
en presencia de humedad, con separación de mercurio metá-  
lico y con una solución acuosa de un compuesto mercurioso  
5 que contiene o no, además, un compuesto de plata o inver-  
samente y de que la parte interna de la capa de gérmenes  
metálicos resultantes es hecha crecer en un baño intensi-  
ficador estabilizado en una capa de metal noble externa,  
10 adherente, eléctricamente conductora.

5<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con la reivindicación 4, ca-  
racterizado porque se utiliza revelación puramente física  
estabilizada, activada o no y en que el baño revelador,  
si fuera necesario es renovado o regenerado.

15 6<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con cualquiera de las rei-  
vindicações 1 a 5, caracterizado porque se utiliza un  
agente que provee una desproporción del compuesto mercurio-  
sioso.

20 7<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con la reivindicación 6, ca-  
racterizado porque el mencionado agente es un tiosulfato  
soluble o un carbonato soluble.

25 8<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con cualquiera de las rei-  
vindicações 6 o 7, en que el agente que provee la despro-  
porción del compuesto mercurioso es provisto, primero, en  
la superficie del soporte, caracterizado porque a la solu-  
ción acuosa que contiene el compuesto mercurioso o los com-  
puestos mercuriosos y de plata, se agrega un hidróxi ácido  
orgánico elegido del grupo de ácido cítrico, ácido tartá-  
rico, ácido glicólico, ácido glicerol y ácido málico en -  
30 una cantidad tal que el precipitado inicialmente formado



259877

con el compuesto mercurioso o de plata es nuevamente disuelto.

5 9º.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en que el agente que provee la desproporción del compuesto mercurioso es provisto, primero en la superficie del soporte, caracterizado porque el baño que contiene el compuesto mercurioso es combinado con el revelador puramente físico en un baño único.

10 10º.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para la fabricación de trazados de metal noble, externos, eléctricamente conductores, caracterizado porque ya sea directamente por medio de una técnica de impresión o indirectamente por medio de un procedimiento de máscara mecánica o fotográfica, la superficie del soporte es activada de acuerdo con el trazado deseado o que el trazado es producido sobre la capa de metal noble ininterrumpida eliminando por mordicación el metal noble luego del proceso de enmascaramiento.

20 11º.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la capa de metal noble obtenida después de la intensificación es sometida a un post-tratamiento térmico, mecánico, químico, electro-químico o fotográfico o a una combinación de estos post-tratamientos.

25 12º.- Método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la capa de metal noble obtenida después de la intensificación es calentada a una temperatura de al menos 80º C.

30 13º.- Método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la capa de plata obtenida después de

259877



la intensificación, es tratada con una solución acuosa que contiene uno o más compuestos solubles con un anión que determina el potencial con respecto a la plata metálica.

5           14<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la capa de plata obtenida después de la intensificación es tratada con una solución acuosa de un ácido no oxidante o una sal que reacciona acídicamente.

10           15<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la capa de metal noble obtenida después de la intensificación es sometida a pulido mecánico.

15           16<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 11 a 14, para la fabricación de trazados de metal noble externos, eléctricamente conductores, caracterizado porque las partes de la capa de metal noble resultante no asociadas con el trazado final son provistas con una máscara resistente por medio de un procedimiento mecánico o fotográfico, mientras que las  
20 partes no cubiertas de la capa son sometidas a un tratamiento electro-químico y es obtenido el trazado, después de separar la máscara, eliminando por mordicación el metal noble sobrante.

25           17<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque el trazado de metal resultante es sometido a un post-tratamiento mecánico.

          18<sup>a</sup>.-Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, caracterizado porque la capa de metal noble obtenida es intensificada electrolíticamente.

30           19<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con cualquiera de las rei-



259877

vindicaciones 11 a 15 y 16 caracterizado porque un material coloidal es depositado electroforéticamente sobre la capa de metal resultante.

5 20ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque la capa de metal resultante es sometida posteriormente a pulido.

21ª.- "Método de fabricación de capas de metal noble externas".

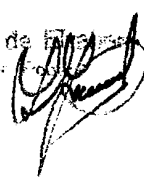
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas, escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

P.A.

15

Alberto de Euzkadi  


ONE  
