



335221

335221

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PERNIX ENTHONE

RESIDENCIA: 76 Boulevard Richard-Lenoir, 75-PARIS. (XIe)

FRANCIA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION

SOBRE UN SOPORTE NO METALICO, POR REDUC-

CION QUIMICA, DE UN DEPOSITO DE UN METAL"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 517.912 del 3-1-66



335221

1. Este invento se refiere a la metalización sin electro-
dos; más particularmente, se refiere a soluciones y procedi-
mientos de metalización sin electrodos perfeccionados, siendo
5 las soluciones en cuestión autocatalíticas y de gran estabi-
lidad y permitiendo depositar, por reducción química, níquel
o cobalto metálico o aleaciones de níquel y cobalto sobre so-
porte o superficies no metálicos, obteniéndose una metaliza-
ción rápida y una fuerte adherencia del depósito al soporte
a bajas temperaturas de la solución.

10 La formación sin electrodos de depósitos de níquel o co-
balto, a partir de baños del tipo de catión níquel o cobalto
y anión hipofosfito que funcionen por reducción química, ha re-
querido hasta la fecha temperaturas del baño elevadas, del or-
den de 85 a 93°C. Estas elevadas temperaturas han resultado
15 necesarias tanto con los baños ácidos como con los alcalinos
del tipo descrito más arriba. De hecho, esta elevada tempera-
tura de los baños era considerada hasta ahora como uno de los
parámetros más importantes de la metalización, ya que la velo-
cidad de formación de un depósito de níquel es unas 10 veces
20 mayor a 85°C que a 52°C. En el caso de los baños alcalinos del
tipo de anión hipofosfito, la velocidad de reducción de los
cationes níquel por el hipofosfito desciende hasta un valor
tan bajo cuando la temperatura del baño es considerablemente
inferior a 85°C que es casi despreciable.

25 Sin embargo, los baños para la formación de depósitos
de níquel o de cobalto que funcionan a altas temperaturas, com-
prendidas entre 85 y 93°C aproximadamente, no son utilizables
para la metalización de soportes o superficies sensibles al
calor y a los que pueden perjudicar estas temperaturas, como
30 ocurre por ejemplo con numerosas materias plásticas y otras



335221

sustancias no metálicas. Por ejemplo, los copolímeros de acrilonitrilo - butadieno - estireno poseen un punto de deformación por el calor de unos 82°C y, por consiguiente, las superficies o artículos que contengan este copolímero no pueden ser metalizados con baños que requieran una temperatura de 85 a 93°C para funcionar. Por otra parte, cuando se utilizan los baños alcalinos amoniacaes de la técnica anterior en los cuales los iones metálicos se encuentran formando complejos en el baño mediante una red M-N=, donde M es un átomo de níquel (conocido con el nombre de "baño azul") o de cobalto para realizar un depósito de níquel o de cobalto por reducción química a las citadas temperaturas elevadas, aparece el grave problema de la pérdida de amoniaco del baño, cuyo resultado es la descomposición de este último.

Utilizando bajas temperaturas del baño, como la temperatura ambiente ordinaria, con los baños alcalinos amoniacaes de la técnica anterior para formar depósitos de níquel o de cobalto por reducción química sobre soportes de materia plástica, tiene por resultado una escasa adherencia del níquel o del cobalto al soporte. Se ha encontrado que la causa de esta adherencia mediocre del metal al soporte es el ión amonio.

Anteriormente se ha recomendado un baño ácido sin electrodos para el depósito de una capa muy fina de níquel como baño utilizable a la temperatura ambiente ordinaria para niquelar soportes, por ejemplo de materia plástica, cuando no es aconsejable utilizar los baños calientes de niquelado sin electrodos antes mencionados. Estos baños ácidos de niquelado tienen la siguiente composición:

Hipofosfito de níquel	26,7 g/l
Acido bórico	1,2 g/l



335221

Sulfato amónico	2,6 g/l
Acetato sódico	4,9 g/l

Este baño posee un pH de 5,5 a 6,0, funciona a una temperatura típica de 21°C y su composición difiere de la de los baños calientes de niquelado sin electrodos en que contiene ácido bórico y una fuerte proporción de sulfato amónico. Este baño ácido da un buen depósito de níquel adherente pero la velocidad de metalización es baja y hace que este baño no sea económico ni utilizable en las instalaciones automáticas.

El níquel y el cobalto también han sido depositados anteriormente por reducción química a partir de baños que funcionan a la temperatura ambiente ordinaria y contienen como agentes reductores un compuesto de hidrazina, tal como hidrato de hidrazina, además del hipofosfito. Aunque estos baños dan películas metálicas muy adherentes que poseen buena conductividad eléctrica, presentan el inconveniente de ser muy inestables. De hecho, estos baños son tan inestables a la temperatura ambiente ordinaria que hay que mantenerlos refrigerados si se quiere que se conserven durante un tiempo prolongado. Pero no siempre se dispone de una instalación de refrigeración en un taller de metalización, puede resultar incómoda y plantea problemas de equipo. Además, para iniciar la reacción redox utilizando el baño que contiene un compuesto de hidrazina y un hipofosfito según la técnica anterior, y dado que este baño no es autocatalítico en la práctica, es necesario añadir un catalizador acelerante tal como un catalizador de platino metálico coloidal. Sin embargo, la presencia de partículas coloidales de catalizador en el baño constituye un inconveniente porque actúan como gérmenes o superficies que determinan la precipitación de los ingredientes del baño. También

335221

F 3 E



1 - es conocida en la técnica anterior la forma de producir depó-
sitos de níquel a la temperatura ambiente ordinaria a partir
de baños que funcionan por reducción química y que contienen
únicamente hidrazina como agente reductor; pero también aquí
5 la estabilidad de estos baños es mediocre.

Entre otros baños de níquelado por reducción química
que funcionan a la temperatura ambiente ordinaria figuran
los que contienen como agente reductor sea un borohidruro,
por ejemplo borohidruro sódico, o por lo menos uno de los
10 compuestos nitrogenados de boro, elegido preferentemente en-
tre los borazanos, borazenos, borazinas o borazoles, por
ejemplo N,N',N''-trimetilborazano, N,N'-dimetilborazano, N,N'
dimetilborazeno, N-isopropilborazeno, N-isopropilborazina y
N-trimetilborazol. La utilización de un baño de borohidruro
15 plantea un cierto número de problemas, de los cuales uno por
lo menos puede ser molesto. Si el contenido en borohidruro
sódico es inferior a 20 g/litro, no se produce reacción de
reducción y la metalización cesa; si el contenido en borohi-
druro es superior a 30 g/litro, el baño se descompone violen-
20 tamente; y si el contenido en sal de níquel es superior a
20 g/litro en el caso del sulfato de níquel, sal de níquel
típicamente utilizada en el baño, se forma inmediatamente un
precipitado que actúa de germen y supone la total descompo-
sición del baño. Además, es conveniente mantener el pH del
25 baño entre límites muy estrechos y críticos porque el boro-
hidruro de níquel formado es soluble a pH 12,5 pero es inso-
luble a pH 12 o 13. Los baños que contienen un compuesto ni-
trogenado de boro dan depósitos muy adherentes y eléctrica-
mente conductores, pero los compuestos nitrogenados de boro
30 son tan costosos que estos baños no son ventajosos industria]



F3 EN

335221

1 mente.

5 Un objeto de la invención es proporcionar soluciones de metalización autocatalíticas, muy estables, para formar depósitos de níquel, de cobalto y de aleaciones níquel-cobalto por reducción química, sobre soportes o superficies no metálicos, a ritmo rápido que se presta bien a la explotación de máquinas automáticas y a bajas temperaturas del baño, por ejemplo a la temperatura ambiente ordinaria.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar soluciones de metalización autocatalíticas, muy estables, para formar depósitos de níquel, de cobalto y de aleaciones níquel-cobalto por reducción química, sobre soportes o superficies de materia plástica, a velocidad de metalización elevada y a bajas temperaturas del baño, por ejemplo a la temperatura ambiente ordinaria, que no puedan perjudicar a la materia plástica del soporte.

15 Otro objeto de la invención es proporcionar soluciones de metalización autocatalíticas, muy estables, para formar depósitos de níquel, de cobalto y de aleaciones níquel-cobalto por reducción química, sobre soportes o superficies de materias plásticas, con obtención de depósitos o películas metálicas fuertemente adherentes sobre el soporte de materia plástica.

20 Otro objeto de la invención es proporcionar soluciones de metalización autocatalíticas, muy estables, económicas, que funcionan a baja temperatura, para formar depósitos de níquel, cobalto y aleaciones níquel-cobalto por reducción química, sobre superficies o soportes no metálicos, no conductores, poseyendo las películas metálicas formadas sobre
25 el soporte una buena conductividad eléctrica.
30

335221

3 ENE.



Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos baños alcalinos verdes de níquel para la formación de depósitos de níquel por reducción química sobre superficies o soportes no metálicos, siendo dichos baños autocatalíticos, muy estables y formando rápidamente depósitos muy adherentes de níquel sobre el soporte, a bajas temperaturas del baño (por ejemplo, a la temperatura ambiente ordinaria).

Todavía otro objeto más de la invención es proporcionar un procedimiento para formar depósitos de níquel, de cobalto o de aleaciones de níquel y cobalto por reducción química, sobre soportes o superficies no metálicos, a una velocidad de metalización elevada, que se preste bien a la explotación de máquinas automáticas, y a bajas temperaturas del baño tal como la temperatura ambiente ordinaria.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que puede operar a bajas temperaturas para formar depósitos de níquel, de cobalto y de aleaciones níquel-cobalto por reducción química, sobre superficies o soportes de materias plásticas, con obtención de una fuerte adherencia del depósito metálico a la materia plástica.

Todavía otro objeto más de la invención es proporcionar un procedimiento económico para formar depósitos de níquel, de cobalto y de aleaciones níquel-cobalto sobre superficies o soportes no metálicos y no conductores eléctricamente, con obtención de películas metálicas que poseen buena conductividad eléctrica sobre el soporte.

Otros objetos y ventajas de la invención se pondrán fácilmente de manifiesto durante la descripción siguiente.

De acuerdo con el presente invento, se consiguen los objetos especificados y se establecen soluciones nuevas y

33522 1³



1 -perfeccionadas que son alcalinas, muy estables, autocatali-
ticas y que permiten formar a baja temperatura, por reducci^on
química, depósitos de níquel, de cobalto o de aleaciones de
níquel y cobalto; cuyas soluciones representan un progreso
5 considerable sobre los baños de la técnica anterior para la
formación de depósitos de níquel y/o de cobalto sin electro-
dos. Las soluciones de metalización en cuestión están consti-
tuídas esencialmente por una solución acuosa de una sal so-
luble de níquel o cobalto, o de una mezcla de sales solubles
10 de níquel y de cobalto cuando se desea formar un depósito de
aleación níquel-cobalto, de ácido cítrico o de un citrato so-
luble en el agua como agente formador de complejos para los
iones níquel y/o cobalto y de un hipofosfito como agente re-
ductor. Las soluciones de metalización en cuestión no son
15 amoniacaes y poseen un pH comprendido entre 8 y 10. Los
iones níquel y/o cobalto se encuentran complejados en la
solución de metalización en una red $M-O\overset{O}{C}$ - donde M es un áto-
mo de Ni o Co. Las soluciones en cuestión permiten velocida-
des de metalización rápidas y considerablemente mejoradas del
20 soporte o de la superficie a metalizar, lo que hace las solu-
ciones o baños particularmente adecuados para la utilización
en máquinas automáticas de metalización. Esta mejora conside-
rable de la velocidad de metalización, conseguida por las
soluciones de metalización en cuestión, es indudable, ya que
25 los baños de níquelado por reducción química de acuerdo con
la invención pueden recubrir un soporte de materia plástica
con un depósito completo de níquel en un tiempo tan breve co-
mo dos minutos, mientras que con un baño de níquelado ácido
para formar por reducción química un depósito fino según la
30 técnica anterior (baño cuya composición se ha indicado ante-

335221

PS ENE



1 -riormente), son necesarios 20 minutos, es decir un tiempo diez veces mayor, para realizar la misma metalización de un soporte de materia plástica de la misma superficie total y de las mismas dimensiones.

5 Es esencial que las soluciones de metalización según la invención sean no amoniacaes, es decir, rigurosamente o sensiblemente exentas de amoniaco o de iones amonio, porque la presencia de amoniaco o de iones amonio en tales soluciones disminuiría la adherencia del depósito de níquel o de cobalto al soporte de materia plástica. Aunque no se conoce con certidumbre la razón del efecto perjudicial del ion amonio, se cree que actúa desfavorablemente sobre la superficie activada de materia plástica, lo que tiene como resultado una baja adherencia del metal depositado a la superficie del soporte.

15 Las sales de ácido cítrico solubles en el agua que son compatibles con las soluciones de metalización y utilizables en éstas como agentes formadores de complejos son, por ejemplo, los citratos de metales alcalinos como sodio y potasio.

20 Se ha comprobado que el ácido cítrico y sus sales solubles en agua son perfectamente capaces de mantener en solución los iones níquel, permitiendo al mismo tiempo la formación de un depósito de metal a baja temperatura y a un pH de la solución comprendido entre 8 y 10.

25 Esto no ha ocurrido cuando se han ensayado individualmente otros diversos ácido orgánicos como agentes formadores de complejos para el ión níquel en las soluciones de metalización. Así, se han ensayado los ácidos láctico, succínico, salicílico, malónico, glicólico, glutámico, glutárico y adí-

30

335221



1 - pigo como agentes formadores de complejos para los iones ní-
quel en lugar de ácido cítrico, pero el resultado ha sido la
precipitación del níquel del baño. Los iones níquel o cobal-
to se encuentran complejados en la solución por los agentes
5 formadores de complejo de la invención por intermedio de una
red $M-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}$, donde M es un átomo de níquel o de cobalto, en
lugar de la red $M-N=$ (donde M tiene el significado indicado)
como ocurre cuando los iones Ni o Co son complejados por el
amoniaco o el ion amonio, agentes formadores de complejos po-
10 co convenientes del baño amoniacal. Cuando M es un átomo de
níquel en la red $M-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}$ antes indicada, el baño es un "ba-
ño verde", por contraste con el "baño azul" obtenido cuando
M es un átomo de níquel en la red $M-N=$. La coloración verde
del "baño verde" cuando M es Ni demuestra que el níquel está
15 complejo mediante la red $M-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}$, teniendo en cuenta que,
cuando el Ni está unido a $-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}$ de la forma indicada, la
energía de vibración de este enlace es tal que el complejo
resultante está siempre coloreado de verde. Esto contrasta
con el caso del enlace en el cual Ni está ligado a $-N=$ me-
20 diante una red $M-N=$, en la cual la energía de vibración es
tal que el complejo resultante se encuentra siempre coloreado
de azul. Dado que el cobalto posee una reactividad análoga
a la del níquel, puede admitirse que el cobalto también
está complejo por intermedio de la red $M-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}$ donde M es
25 Co.

El pH del baño está comprendido necesariamente entre 8
y 10, ya que a un pH considerablemente superior a 10 el baño
se descompone. A un pH considerablemente inferior a 8, el de-
pósito se forma a partir del baño demasiado lentamente para
30 presentar interés industrial. El pH se mantiene preferentemen

335221

53



1 te dentro del intervalo especificado más arriba mediante adición al baño de un álcali cáustico, es decir NaOH o KOH. El pH puede determinarse electrométricamente o con ayuda de papeles especiales de pH.

5 Las soluciones de metalización en cuestión son autocatalíticas y ésta es una característica de importancia primordial porque confiere una gran estabilidad. Esto es lo contrario de lo que ocurre con el baño de metalización por reducción química de la técnica anterior, que contiene la asociación hipofosfito - hidrazina como agente reductor de los iones níquel y/o cobalto y que es prácticamente no autocatalítica y tan inestable que es industrialmente inutilizable. La gran estabilidad de las soluciones y baños de metalización objeto de la invención permite conservarlos durante periodos de tiempo prolongados del orden de algunos meses, incluso más sin refrigeración y a la temperatura ambiente ordinaria, tanto en las regiones tropicales como en las regiones templadas o frías. Además, los baños muy estables en cuestión no requieren la adición de ninguno de los catalizadores acelerantes que es necesario añadir a los baños de metalización que contienen la asociación hipofosfito - hidrazina de la técnica anterior; por lo tanto se evita la inestabilidad provocada por el propio catalizador cuyas finas partículas sirven de gérmenes que provocan la precipitación de los ingredientes a partir de la solución.

25 Como ejemplo de sales de níquel y de cobalto utilizables en los baños se pueden citar: cloruro de níquel, sulfato de níquel, fluorborato de níquel, cloruro de cobalto, sulfato de cobalto y fluorborato de cobalto. La elección de las sales de níquel y de cobalto no es especialmente crítica y se

335221

3 ENE



1 puede emplear cualquier sal de níquel o de cobalto a condi-
ción de que sean compatibles con el baño y solubles en agua.
Para preparar baños que sirvan para depositar aleaciones de
níquel y cobalto, se introduce en el baño una mezcla de sa-
5 les de níquel y cobalto. Durante la formación del depósito,
los iones Ni y Co son reducidos a metal por el hidrógeno pro-
porcionado por el hipofosfito y sobre el soporte o superficie
a metalizar se forma una mezcla íntima, es decir una alea-
ción, de níquel y cobalto.

10 El hipofosfito, que es el único agente reductor en la
solución de metalización de la invención, se incorpora al ba-
ño en forma de hipofosfito alcalino, por ejemplo hipofosfito
sódico o potásico, habitualmente el primero.

15 El ácido cítrico o su sal soluble se emplea de prefe-
rencia en una proporción tal que la relación de ácido cítrico
o de su sal a los iones níquel y/o cobalto del baño, expresa-
da en concentraciones molares en el orden indicado, esté com-
prendida entre alrededor de 1,4:1 y 0,33:1. La proporción de
hipofosfito utilizada en el baño es preferiblemente tal que la
20 relación de iones hipofosfito a iones níquel y/o cobalto del
baño, igualmente expresada en concentraciones molares en el
orden indicado, esté comprendida entre alrededor de 4:1 y 1,7:1.
No obstante, se pueden utilizar con resultados satisfactorios
proporciones de ácido cítrico o de citrato soluble y de ion
25 hipofosfito notablemente superiores al límite superior especi-
ficado anteriormente y ligeramente por debajo del límite infe-
rior especificado. De acuerdo con la invención se producen
aleaciones Ni-Co que contienen alrededor del 5 al 95 % en pe-
so de níquel, siendo el resto prácticamente sólo cobalto. Por
30 consiguiente, los iones níquel y cobalto son suministrados a



375221

1 - las soluciones de metalización del invento, cuando el pro-
ducto deseado es una aleación Ni-Co, por adición de sales de
níquel y de cobalto en proporciones respectivas tales que
5 sean suficientes para establecer la aleación con los conte-
nidos deseados en Ni y Co. En el níquel de la aleación se
encontrará presente una pequeña proporción de fósforo proce-
dente del hipofosfito. De vez en cuando es necesario un enri-
quecimiento del baño en hipofosfito, iones níquel y/o cobal-
to y ácido cítrico o citrato soluble, como se puede deter-
10 minar mediante un análisis para valorar estas sustancias
según los métodos clásicos. El agua adicional que hay que
agregar al baño debe ser preferiblemente agua destilada o
desionizada.

15 La metalización según la invención se realiza con bue-
nos resultados a la temperatura ambiente ordinaria. No obs-
tante, se puede operar a temperaturas de la solución hasta
cierto punto superiores y considerablemente inferiores a la
temperatura ordinaria, pero situadas por encima del punto de
congelación de la solución. Pero las temperaturas a las
20 cuales se utiliza la solución de metalización nunca son ta-
les que ejerzan un efecto perjudicial sobre la materia plás-
tica del soporte, ya sea por ablandamiento o por cualquier
otro efecto. La temperatura del baño preferida está compren-
dida entre 21 y 49°C.

25 Se ha comprobado que el procedimiento de metalización a
baja temperatura objeto del presente invento da excelentes
resultados sobre soportes o superficies de materias plásti-
cas y es muy adecuado para la preparación de circuitos im-
presos. Este procedimiento a baja temperatura también es
30 utilizable con buenos resultados para metalizar otros so-



335221 F3 EN

1 -portes no metálicos, por ejemplo los constituidos por cerá-
mica, vidrio, escayola de París, madera, cuero, cuarzo pie-
zoeléctrico y barro cocido. Las materias plásticas metali-
zables mediante la puesta en práctica del procedimiento en
5 cuestión son materias plásticas o resinas termoplásticas y
termoendurecibles, por ejemplo poliacrilonitrilo, polímeros
o copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno o de ace-
tilcelulosa, tereftalato de poliglicol, acetato de celulosa,
propionato de celulosa, butirato de celulosa, polímeros de
10 acrilato de metilo y de otros radicales alcoilo, polímeros
de metacrilatos, nylons y resinas fenólicas tales como las
de fenol-formaldehído. También pueden revestirse con alea-
ciones de cobalto-níquel, siguiendo el procedimiento de la
invención, cintas de materias plásticas o polímeros como,
15 por ejemplo, los de poliéster vendidos con la marca "Mylar"
para producir revestimientos magnéticos sobre cintas, de los
cuales existe actualmente una importante demanda.

Sobre los soportes o superficies no metálicos a metali-
zar, es necesario aplicar un revestimiento de un metal acti-
vador o catalítico como por ejemplo platino o paladio, rodio,
20 níquel o cobalto. Para obtener una buena unión de los depó-
sitos (obtenidos sin electrodos) con los soportes no metáli-
cos, es necesario en primer lugar acondicionar o despulimen-
tar estos soportes. El acondicionamiento es una técnica que
25 permite crear intensos enlaces químicos entre los depósitos
sin electrodos y el soporte no metálico creando sobre la su-
perficie del soporte eslabones oxidados. La naturaleza quí-
mica del agente acondicionador depende de la naturaleza del
soporte. A título de variante, se puede obtener una buena
30 unión por agarre mecánico; para ello, antes de sensibilizar

335221 -3



1 o activar el soporte o la superficie no metálica, por
ejemplo de materia plástica, se comienza por despulimentar
el soporte por medios mecánicos o químicos tales como la
proyección de partículas abrasivas de arena o de óxido de
5 aluminio (técnica denominada de arenado), por lijado con
papel de vidrio, por frotamiento con una suspensión abradi-
va de piedra pómez y de fosfato trisódico, por agitación
en barril en una mezcla de piedra pómez en polvo bastante
grosero y agua, por ataque químico o por ataque con un di-
10 solvente.

Para metalizar piezas porosas, tal como, por ejemplo,
madera, escayola de París, cuero y barro cocido, es neces-
ario obturar los poros antes de despulimentar la superficie
del soporte poroso. Para ello se sumerge el soporte en cera
15 o parafina fundida ca 104°C, y después se deja escurrir y
enfriar. Para soportes técnicamente sensibles y que no se
puedan calentar, se disuelve la cera en un disolvente clora-
do y se aplica a la temperatura ambiente ordinaria. Como va-
riante, se puede realizar la obturación por aplicación de un
20 barniz que se deja secar al aire. La

La superficie despulimentada y limpia se sensibiliza a
continuación por tratamiento con una solución sensibilizado-
ra, por ejemplo una solución acuosa de cloruro estannoso; una
solución de este tipo adecuada para la metalización en un baño
25 alcalino de níquel y/o cobalto posee la siguiente composición:

	Gramos/Litro
SnCl ₂	100
NaOH	150
Sal de Rochelle (o de Seignette)	175

30 La solución sensibilizadora se utiliza a la temperatura

-3 ENE



335221

1 ambiente ordinaria durante uno a tres minutos, sumergiendo
en ella la superficie a metalizar, o bien pulverizando la
solución sobre esta superficie, o de cualquier otra forma
adecuada. La solución sensibilizadora se aplica generalmen-
5 te de la misma forma que el baño de metalización. Es esencial
mantener el estaño en estado estannoso porque el objeto de
la operación de sensibilización es absorber una sustancia
fácilmente oxidable sobre el soporte despulimentado y el
ion estánnico no puede ser oxidado. En lugar de la solución
10 sensibilizadora de cloruro estannoso, se puede utilizar una
solución sensibilizadora de cloruro de titanio que posea la
siguiente composición:

15	TiCl ₃	50 g
	HCl	50 ml
	H ₂ O	1.000 ml

El sensibilizador a base de titanio se utiliza de la
misma forma que el sensibilizador estannoso citado. Después
de la sensibilización, el soporte se enjuaga cuidadosamente
con agua.

20 El soporte sensibilizado se trata a continuación con
una solución activante antes de ser sumergido, o tratado de
cualquier otra forma, en el baño de metalización. El sensi-
bilizador es fácilmente oxidable y, por consiguiente, cuan-
do se expone a la acción de una solución que contiene un
25 metal noble, se reduce el metal y se deposita sobre el sopor-
te constituyendo una superficie catalítica que sirve para
situar el depósito ulterior de metal. Para aplicar el acti-
vante sobre el soporte sensibilizado, se trata este soporte
con una solución activante de una sal de metal noble, por
30 ejemplo una sal soluble de oro, un metal del grupo del pla-

335221 - 3 E.E.



1. - tino (paladio o platino), o plata, sumergiendo el soporte de forma bien conocida. Las soluciones activantes utilizadas más frecuentemente son soluciones aciduladas de cloruro de paladio y de cloruro de oro de la siguiente composición:

5. Solución activante de paladio

PdCl ₄	1 g
HCl	10 ml
H ₂ O	3.785 ml

10. Solución activante de oro

AuCl ₃	1 g
HCl	2 ml
H ₂ O	1.000 ml

15. Estas soluciones activantes pueden ser utilizadas todas ellas a la temperatura ambiente ordinaria, aunque interiormente se obtiene, por reducción química, una metalización más rápida y más completa del soporte si la solución activante se calienta hasta unos 52°C. Después del tratamiento de activación, es necesario enjuagar el soporte cuidadosamente con agua.

20. Se puede suprimir la operación elemental de sensibilización y pasar directamente de las operaciones de limpieza previa y despulimentación o ataque al tratamiento en la solución activante, pero esta forma de operación no es la preferida porque tiene por efecto el hacer entrar el soporte en la solución de metalización química sin que su superficie esté recubierta de un metal catalítico, sino solamente de una sal del metal catalítico. Esta sal de metal catalítico, aunque puede reducirse al estado metálico, también puede, no obstante, difundirse lejos del soporte o de la superficie y convertirse en origen de centros catalíticos de descompo-

33522 1-3



1 -sición del baño de metalización química.

Si se desea, se puede aplicar primero la solución ac-
tivante y después la solución sensibilizadora, es decir, el
agente reductor. Se produce la misma reacción redox con for-
5 mación de un depósito de metal catalítico.

Después de ésto el soporte activado queda listo para
recibir un depósito de níquel, cobalto o aleación níquel-co
balto, mediante la puesta en práctica del procedimiento de
metalización a baja temperatura según el invento. El soporte
se metaliza poniendo en contacto la superficie, previamente
activada por inmersión, pulverización o cualquier otra forma
adecuada, con la solución alcalina de metalización en cues-
tión. Una forma de operación habitual para conseguir esta
10 puesta en contacto consiste en sumergir el soporte, previa-
mente activado, en el citado baño alcalino de metalización.
El soporte se mantiene en contacto con la solución de metali-
zación durante un tiempo suficiente para permitir la forma-
ción de un depósito que posea el espesor deseado sobre el so-
porte. Dado que el soporte está destinado habitualmente a su-
frir más tarde una operación de metalización por electrolisis,
20 normalmente se mantiene el soporte en contacto con la solu-
ción durante un tiempo justamente suficiente para formar so-
bre su superficie una capa metálica eléctricamente conductora
de níquel, cobalto o aleación de níquel-cobalto. Esto exige
25 un tiempo de 2 a 7 minutos aproximadamente.

A continuación damos diferentes ejemplos, no limitati-
vos, de baños de metalización para la formación de depósitos
de níquel, cobalto y aleación de níquel-cobalto:

30

335221



1

Ejemplo I

Gramos/litro

5

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,7
Acido cítrico	1,8
Hipofosfito sódico	8,4
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

Ejemplo II

Gramos/litro

10

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,3
Acido cítrico	3,5
Hipofosfito sódico	8,4
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

15

Ejemplo III

Gramos/litro

20

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	63,2
Acido cítrico	60,0
Hipofosfito sódico	50,0
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

Ejemplo IV

Gramos/litro

25

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	54,0
Acido cítrico	23,0
Hipofosfito sódico	48,0
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

30

335221



Ejemplo V

1

Gramos/litro

CoCl ₂ ·6H ₂ O	12,4
Acido cítrico	3,5
Hipofosfito sódico	8,4
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

5

Ejemplo VI

Gramos/litro

10

CoCl ₂ ·6H ₂ O	6,2
Acido cítrico	1,8
Hipofosfito sódico	8,4
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

Ejemplo VII

15

Gramos/litro

CoCl ₂ ·6H ₂ O	27,0
NiSO ₄ ·6H ₂ O	27,0
Acido cítrico	33,0
Hipofosfito sódico	48,0
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

20

Ejemplo VIII

Gramos/litro

25

CoCl ₂ ·6H ₂ O	3,5
NiSO ₄ ·6H ₂ O	13,5
Acido cítrico	16,5
Hipofosfito sódico	48,0
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

30

335221



Ejemplo IX

1

Gramos/litro

5

CoCl ₂ ·6H ₂ O	6,2
NiSO ₄ ·6H ₂ O	6,2
Acido cítrico	3,5
Hipofosfito sódico	8,4
NaOH (cantidad suficiente para ajustar el baño a pH 10)	

10

En los Ejemplos I a IX, las proporciones de los ingredientes están expresadas en gramos por litro de agua desionizada.

Ejemplo X

15

Se sumerge el soporte de materia plástica a metalizar, durante 1 minuto, en la solución sensibilizadora siguiente a la temperatura ambiente ordinaria:

SnCl ₂	10 g
HCl	40 ml
H ₂ O	1.000 ml

20

A continuación se saca el soporte de la solución sensibilizadora, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y después se sumerge durante 1 minuto, a la temperatura ambiente ordinaria, en la solución activante siguiente:

25

PdCl ₂	0,25 g
HCl	3 ml
H ₂ O	1.000 ml

30

A continuación se saca el soporte de la solución activante, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y después se sumerge en la solución de níquelado sin electrodos del Ejemplo I, a la temperatura ambiente ordinaria, durante unos 5 minutos, depositándose así una película de níquel



335221

- 3

1 fuertemente adherente sobre la superficie del soporte. Después se saca el soporte metalizado de la solución de metalización, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y se seca.

5

Ejemplo XI

El soporte de materia plástica a metalizar se sumerge durante 2 minutos, a la temperatura ambiente ordinaria, en la solución sensibilizadora siguiente:

10	SnCl ₂	100 g
	NaOH	150 g
	Sal de Rochelle	175 g
	H ₂ O	1.000 ml

15 A continuación se saca el soporte de la solución sensibilizadora, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y después se sumerge durante 1 minuto a la temperatura ambiente ordinaria, en la solución activante siguiente:

	AuCl ₃	1 g
	HCl	2 ml
	H ₂ O	1.000 ml

20 El soporte se saca a continuación de la solución activante, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y después se sumerge en la solución de cobaltado sin electrodos del Ejemplo IV, a la temperatura ambiente ordinaria, durante unos 5 minutos, con el fin de depositar sobre la superficie del soporte una película fuertemente adherente de cobalto.
25 El soporte metalizado se saca después de la solución de metalización, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y se seca.

Ejemplo XII

30 El soporte de materia plástica a metalizar se sumerge



335221

1 - en la solución sensibilizadora siguiente:

TiCl ₃	50 g
HCl	50 ml
H ₂ O	1.000 ml

5 durante 2 minutos, a la temperatura ambiente ordinaria. A continuación se saca el soporte de la solución sensibilizada, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y después se sumerge en la solución activante siguiente:

PdCl ₂	0,25 g
HCl	3 ml
H ₂ O	1.000 ml

10 durante 1 minuto a la temperatura ambiente ordinaria. A continuación se saca el soporte de la solución activante, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y después se sumerge en la solución de níquelado-cobaltado sin electrodos del Ejemplo VII, a la temperatura ambiente ordinaria, durante unos 7 minutos, con el fin de depositar sobre la superficie del soporte una película fuertemente adherente de aleación de níquel-cobalto. Después se saca el soporte metalizado de la solución de metalización, se enjuaga cuidadosamente con agua desionizada y se seca.

15 Las soluciones y baños de metalización que constituyen el objeto de este invento permiten depositar rápidamente una película metálica sobre la superficie del soporte no metálico. Una vez recubierta la superficie, la velocidad de formación del depósito disminuye considerablemente y entonces se puede llevar el soporte a un baño electrolítico donde se aumenta fácilmente el espesor del depósito. No obstante, si se desea, se puede prolongar la metalización por reducción química para aumentar el espesor de la película metálica depo-

20

25

30

335221

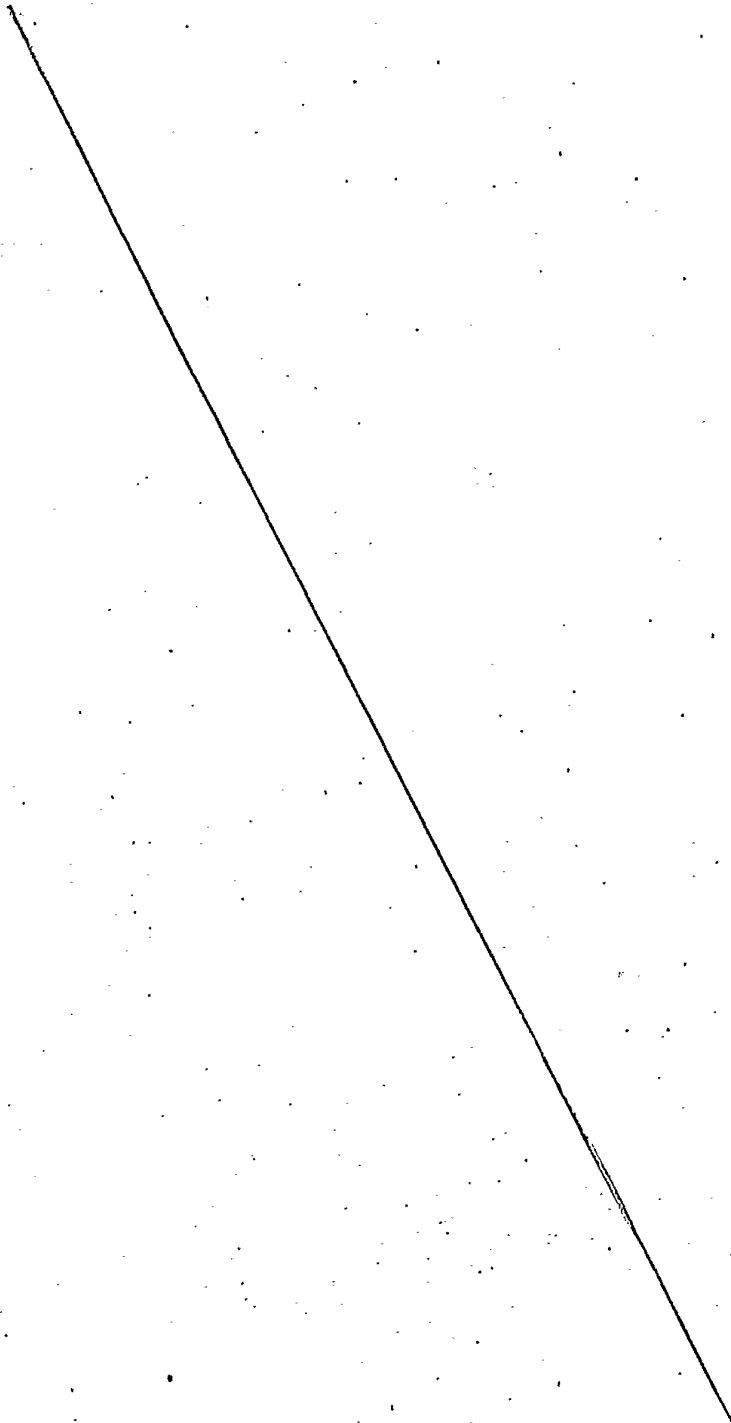
-3 E



1 -sitada.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

5



335221



REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25
30

1. Un procedimiento para la formación sobre un soporte no metálico, por reducción química, de un depósito de un metal elegido entre el grupo formado por níquel, cobalto y aleaciones de níquel-cobalto, cuyo procedimiento se caracteriza por consistir esencialmente en poner en contacto una superficie previamente activada del soporte con una solución acuosa de una sal soluble en el agua de por lo menos un metal elegido entre el grupo formado por níquel y cobalto, un agente formador de complejos con los iones del metal en cuestión, elegido entre el grupo formado por ácido cítrico y sus sales solubles en agua y un hipofosfito como agente reductor, siendo la solución no amoniacal y teniendo un pH comprendido entre 8 y 10, complejando los iones metálicos elegidos en la solución por intermedio de una red $M-O-\overset{O}{C}$ donde M es el metal elegido.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual el soporte no metálico es un soporte de materia plástica.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual el metal elegido es níquel y la sal soluble es la de níquel.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual el metal elegido es cobalto y la sal soluble es la de cobalto.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el cual el metal elegido es una aleación de níquel-cobalto y la sal elegida es una mezcla de sales solubles de níquel y de cobalto.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el



335221 -3

1 -cual la relación molar de agente formador de complejo a io-
nes níquel está comprendida entre 1,4:1 y 0,33:1 aproximada
mente, en el orden indicado y la relación molar de iones hi-
pofosfito a iones níquel está comprendida entre 4:1 y 1,7:1
5 aproximadamente, en el orden indicado.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
cual el agente formador de complejos es el ácido cítrico.

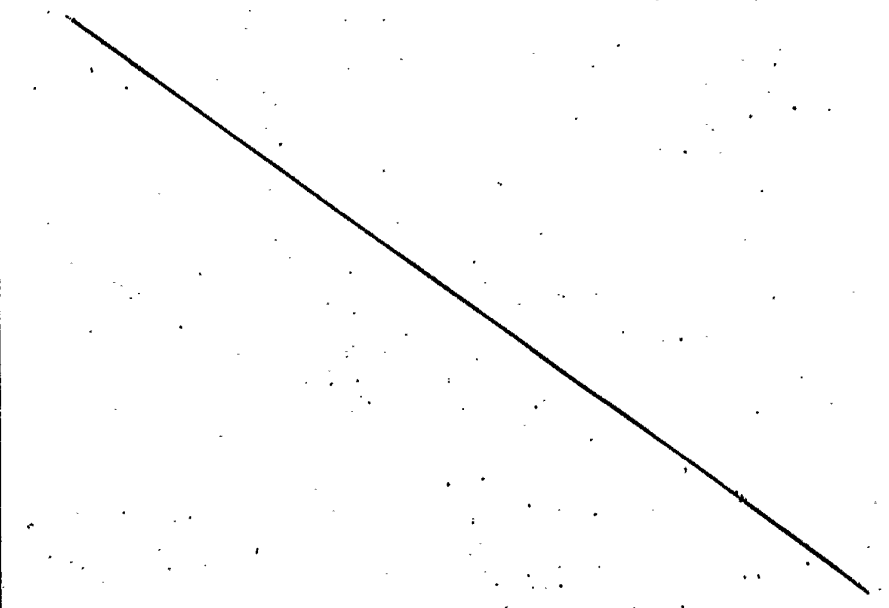
8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
cual el agente formador de complejos es citrato sódico.

10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
cual la temperatura de la solución se mantiene entre 21 y
49°C.

15 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el
cual la superficie del soporte de materia plástica a metali-
zar, antes de formar el depósito sobre ella, se activa apli-
cando a esta superficie una solución sensibilizadora a base
de cloruro estannoso, enjuagando después con agua la super-
ficie así sensibilizada y aplicando a la superficie así tra-
tada una solución activante constituida esencialmente por
20 una solución acuosa de una sal de metal noble.

25

30





335221

-3 E

1

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION SOBRE UN SOPORTE NO METALICO, POR REDUCCION QUIMICA, DE UN DEPOSITO DE UN METAL"

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 enero 1.967

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10