



375 193

Número 375.193

SECCION	INDUSTRIAL
CLASIFICACION	
Cl. 23	
SUBCLASE	F

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: PERNIX ENTHONE

Residencia : 13, rue Henner, 75 PARIS 9e - Francia

Enunciado : "PROCEDIMIENTO DE COBREDO POR REDUCCION QUIMICA"

Prioridad : de la solicitud de patente estadounidense
Número 789.402 del 6 de enero de 1969.

RM.



El invento se refiere al cobreado por reducción química, y trata más particularmente de nuevas soluciones de gran estabilidad para el cobreado por reducción química, de nuevas composiciones concentradas y de nuevas composiciones de adición particularmente apropiadas para la formación de dichas soluciones de gran estabilidad, y de un procedimiento para la realización de talés soluciones.

El cobreado por reducción química es industrialmente muy importante, en especial en la industria electrónica, por ejemplo para la producción de circuitos impresos. El cobre depositado por reducción química sirve en este caso para hacer eléctricamente conductoras las superficies de objetos de materia sintética, en particular en el caso de la fabricación de tarjetas de circuitos impresos provistas de orificios. Otras aplicaciones en la industria electrónica aprovechan la conductividad eléctrica elevada de los depósitos finos de cobre obtenidos por reducción química, por ejemplo en el cobreado de las superficies de objetos de resina epoxi para la fabricación de circuitos impresos del tipo aditivo así como en el cobreado de bandas magnéticas.

Conocida es la forma de presentar las composiciones para el cobreado por reducción química en general en forma de dos soluciones o polvos, uno de los cuales contiene la sal de cobre en tanto que el otro contiene un agente de reducción frecuentemente constituido por fomaldehído. Estas dos soluciones o polvos se mezclan con agua justamente antes del uso, en razón de lo cual la reacción de los iones cobre da comienzo poco después y se traduce en el depósito de cobre metálico. En el caso de ciertas soluciones comerciales, la sal de cobre y el agente reductor pueden hallarse a la vez contenidos en una de las dos soluciones, manteniéndose en este caso el valor pH de esta solución suficientemente

375 193

12



ácido para impedir cualquier reacción de tipo redox, conteniendo entonces la segunda solución, que es una solución alcalina, una base y el agente que forma complejo para los iones cúpricos.

5 Estas soluciones de cobreado por reducción química de la industria actual se caracterizan por su escasa estabilidad y por su descomposición espontánea tras solamente una corta duración de vida que, en general, es del orden de algunas horas. El cobre precipita entonces en la solución y se observan
10 en general partículas de cobre metálicas en el fondo del depósito o del recipiente que contiene la solución. En general, las soluciones descompuestas no pueden ser regeneradas o recuperadas y deben rechazarse.

15 Se ha propuesto ya la utilización de 2,9-dimetilfenantrolina y 4,7-difenil-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina como agentes de estabilización. El mecanismo de acción de estos compuestos es formar selectivamente quelatos con los iones cuprosos de la solución y estabilizar así esta última.

Los resultados registrados no han sido satisfactorios.

20 El invento tiene por objeto sobre todo remediar estos inconvenientes.

A tal fin, de acuerdo con el presente invento, se incorpora a las soluciones de cobreado por reducción química, como agente de estabilización, una pequeña cantidad eficaz, de o-fenantrolina y de iones yoduro, gracias a lo cual dichas
25 soluciones adquieren una estabilidad considerablemente aumentada con respecto a las soluciones de cobreado por reducción química de la industria actual.

30 El efecto sinérgico obtenido gracias a la combinación de la o-fenantrolina y de los iones yoduro puede consi-



derarse como inesperado y sorprendente.

La cantidad de o-fenantrolina y de iones yoduro debe escogerse suficientemente elevada para estabilizar el baño e impedir la descomposición prematura, siendo con todo suficientemente reducida para impedir el depósito del cobre a partir de dichos baños.

Aparte de la presencia del agente de estabilización según el invento, dichas soluciones están constituidas por una solución acuosa alcalina que contiene iones cobre, un agente formador de complejo de los iones cúpricos y un agente reductor del cobre en forma iónica.

El invento tiene igualmente por objeto composiciones concentradas que permiten formar las citadas soluciones de cobreado de gran estabilidad.

Estas composiciones concentradas comprenden una sal de cobre soluble en agua, un agente reductor del cobre iónico y una pequeña cantidad de o-fenantrolina y de un compuesto capaz de suministrar iones yoduro o fuente de iones yoduro, estando generalmente constituida esta última por un yoduro soluble en agua, por ejemplo un yoduro de metal alcalino tal como yoduro sódico o potásico. Las cantidades de o-fenantrolina y de fuente de iones yoduro se determinan según los criterios indicados anteriormente.

El invento tiene igualmente por objeto composiciones de adición que desempeñan la misión de agentes de estabilización y se destinan a ser añadidas a dichas soluciones de cobreado por reducción química. Estas composiciones de adición comprenden una mezcla de o-fenantrolina y una fuente de iones yoduro así como, eventualmente, otros ingredientes como, por ejemplo, diluyentes inertes tales como un disolvente acuoso líquido inerte,



por ejemplo agua, hidróxidos y/o carbonatos de metales alcalinos.

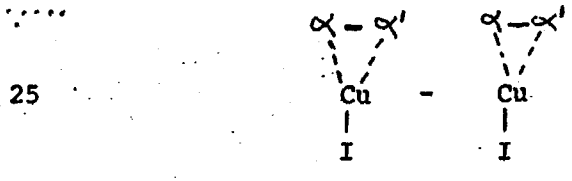
5 La fuente de iones cobre en las soluciones de cobreado según el invento está constituida en general por una sal de cobre soluble en agua, por ejemplo sulfato, nitrato o cloruro de cobre.

10 El agente formador de complejo con los iones cúpricos está en general constituido por sal de Rochelle. Pueden utilizarse sin embargo otros agentes formadores de complejo de los iones cúpricos en lugar de la sal de Rochelle, si fuera necesario, por ejemplo los ácidos etilenodiaminotetracético y nitrilotriacético y sus sales de metales alcalinos y alcalino térreos, la etilendiamina y algunos de sus derivados y, por último, los agentes formadores de complejo del tipo aminoácido.

15 Aun cuando no se posea ninguna certeza, es probable que el ión yoduro y la o-fenantrolina estabilicen las citadas soluciones formando un complejo o un compuesto de adición con el ión cuproso. Es posible que este complejo o compuesto de adición esté representado bien por la fórmula (1) siguiente:



o bien por la fórmula (2) siguiente:



o bien por la fórmula (3) siguiente:





en las cuales α y α' designan las posiciones 1 y 10 de la o-fenantrolina.

5

La cantidad de o-fenantrolina presenta en las soluciones o baños de cobreado por reducción química de acuerdo con el invento es con preferencia de 1×10^{-4} a 1×10^{-2} g por litro. El ión yoduro se halla presente en estos baños con preferencia en una cantidad que corresponde a 1×10^{-4} a 1×10^{-2} g por litro en forma de yoduro sódico o potásico.

10

El agente reductor preferido en el marco del presente invento es el formaldehído. Puede agregarse en forma de una solución acuosa, por ejemplo de formol. También pueden utilizarse compuestos o materiales capaces de suministrar formaldehído en las condiciones del cobreado. Estos compuestos pueden estar constituidos por ejemplo por formaldehído o trioxano. Los agentes reductores menos preferidos, utilizables en el marco del invento, están constituidos por aminas, boranos, hidrazina, piridinas sustituidas, hipofosfitos, fosfitos, hiposulfitos, sulfitos, sulfoxilatos y tiosulfatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos. Por último, pueden utilizarse el ácido hidrazoico y las azidas, así como los formiatos de los metales alcalinos y alcalino-térreos.

15

20

El valor del pH de las soluciones de cobreado por reducción química según el invento es con preferencia de 10 a 14. Este pH se obtiene por adición de una cantidad suficiente de un compuesto o material alcalino, con preferencia un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo sosa o potasa.

25

30

Con preferencia, se prevé igualmente en el baño o la solución de cobreado un carbonato de metal alcalino, por ejemplo un carbonato sódico o potásico, simultáneamente al hidróxido de metal alcalino. Unos límites de pH especialmente preferidos para el cobreado por reducción química según el invento son los de



11,5 a 12,5.

Con preferencia, la temperatura de las soluciones de cobreado según el invento para el cobreado de superficies catalíticas es de 15-32° C.

5

A continuación, y a título de ejemplo se facilita la composición de una solución o baño conforme al presente invento:

10

Sal de cobre soluble	20 - 26 g/l
Sal de Rochelle	40 - 55 g/l
Hidróxido de metal alcalino	10 - 18 g/l
Formaldehído (37%)	100 - 150 ml/l
o-fenantrolina	1×10^{-4} - 1×10^{-2} g/l
yoduro potásico o sódico	1×10^{-4} - 1×10^{-2} g/l
carbonato de metal alcalino	2 - 10 g/l

15

Con preferencia, las soluciones según el invento pueden también contener una pequeña cantidad de un ácido mineral apropiado, por ejemplo ácido sulfúrico, con preferencia de pureza analítica, en una cantidad suficiente para contribuir a mantener el pH de la solución o del baño de cobreado dentro de los límites de 10 a 14 indicados anteriormente o dentro de los límites más particularmente preferidos de 11,5 a 12,5.

20

25

Las composiciones concentradas particularmente apropiadas para formar soluciones de cobreado por reducción química de gran estabilidad son con preferencia soluciones acuosas ácidas que contienen la sal de cobre soluble el agente reductor para el cobre iónico, con preferencia formaldehído, o-fenantrolina y la fuente soluble de iones yoduro. El pH de las soluciones concentradas ácidas se mantiene en el límite ácido y suficientemente por debajo de pH 7 para evitar cualquier precipitado sustancial de cobre a partir de estas soluciones en forma de un precipitado que contiene hidróxido cúprico y en forma de cobre metálico, que aparecen como consecuencia

30

375 193



5 de una reacción del tipo redox, lo cual puede obtenerse gracias a la presencia de una sustancia ácida apropiada, en general un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico que forma en este caso parte de la solución concentrada y que se halla presente en una cantidad suficiente para el fin previsto.

Es fácil darse rápidamente cuenta del hecho de que el hidróxido cúprico se precipita en la solución concentrada gracias a la presencia del color azul característico del hidróxido cúprico, y es fácil darse igualmente cuenta de la presencia de cobre metálico precipitado en el baño gracias a la aparición del color rojizo característico del cobre metálico. Por consiguiente, es evidente en qué momento es demasiado elevado el pH de la solución concentrada. Es igualmente posible que se hallen presentes óxidos de cobre en el precipitado que contiene hidróxido cúprico. El pH de tales soluciones ácidas concentradas se mantiene con preferencia en un límite que no sobrepasa 2,8 valor que corresponde a una acidez suficiente para impedir que se produzcan las precipitaciones indicadas anteriormente.

20 Las soluciones concentradas ácidas conforme al invento contienen, con preferencia, los constituyentes siguientes, en proporciones comprendidas en los límites especificados a continuación:

		<u>% en peso</u>
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	de aproximadamente 5 a 9
25	HCHO (concentración 37%)	" 35 a 45
	o-fenantrolina	" 3x10 ⁻⁵ - 3x10 ⁻³
	NaI o KI	" 3x10 ⁻⁵ - 3x10 ⁻³
	H ₂ SO ₄ (pureza analítica)	" 0,02 a 0,04
	H ₂ O	q.s.p. 100

30

375 193



Las composiciones de adición según el invento que se mencionan anteriormente pueden ser líquidas o sólidas o de una consistencia situada entre el estado líquido y el estado sólido, por ejemplo en estado semi-líquido o semi-sólido. Estas composiciones de adición contienen la mezcla de o-fenantrolina y de iones yoduro o la fuente de iones yoduro, por ejemplo un yoduro de metal alcalino tal como NaI o KI; las proporciones de estos ingredientes se encuentran comprendidas entre límites muy amplios, siendo la condición que las cantidades de estos materiales sean insuficientes para impedir que el cobre se deposite a partir del baño definitivo de encobrado por reducción química. Las composiciones de adición sólidas contienen cantidades de o-fenantrolina y de yoduro de metal alcalino comprendidas en límites que, en peso, son de aproximadamente 0,007 a 0,7% en lo que respecta a la o-fenantrolina y de 0,007 a 0,7% en lo que concierne al yoduro de metal alcalino. Las composiciones de adición líquidas contienen el ión yoduro y la o-fenantrolina, presentes en general en forma de soluciones acuosas, en cantidades de aproximadamente 0,07 g/l en lo que respecta al ión yoduro y de aproximadamente 0,07 a 7 g/l en lo que concierne a la o-fenantrolina.

Se han efectuado pruebas para comparar la estabilidad de los baños de cobreado que contienen ya sea únicamente el ión yoduro, únicamente la o-fenantrolina, el ión yoduro + la o-fenantrolina, o bien, por último, ningún aditivo. Los resultados han sido recopilados en la Tabla I que sigue.

375 193



TABLA I

Pruebas

Constituyentes del baño		n ^o 1	n ^o 2	n ^o 3	n ^o 4	
5	"Enplate" Cu-402A (1L15760)	300ml/l	300ml/l	-	-	
	" Cu-402A (1B03850)	-	-	300ml/l	-	
	" Cu-402A (1L15750)	-	-	-	300ml/l	
	" Cu-402B (1K09750)	300ml/l	300ml/l	-	-	
	" Cu-402B (1J05754)	-	-	300ml/l	-	
	" Cu-402B (1L18762)	-	-	-	300ml/l	
	D.M.H ₂ O	400ml/l	400ml/l	400ml/l	400ml/l	
10	NaI, U.S.P. (10g/l en H ₂ O)	-	0,02g/l	-	-	
	o-fenantrolina (*5g/l en CH ₃ OH)	-	-	-	-	
	Aspecto del revestimiento	brillo elevado	brillo elevado	brillo elevado	brillo elevado	
	Duración de vida del baño (hrs.)	24	20	20	24	
		Pruebas				
Constituyentes del baño		n ^o 5	n ^o 6	n ^o 7	n ^o 8	
15	"Enplate" Cu-402A (1L15760)	-	-	-	-	
	" Cu-402A (1B03850)	-	-	-	-	
	" Cu-402A (1L15750)	300ml/l	300ml/l	300ml/l	300ml/l	
	" Cu-402B (1K09750)	-	-	-	-	
	20	" Cu-402B (1J05754)	-	-	-	-
	" Cu-402B (1L18762)	300ml/l	300ml/l	300ml/l	300ml/l	
	D.M.H ₂ O	400ml/l	400ml/l	400ml/l	400ml/l	
	NaI, U.S.P. (10g/l en H ₂ O)	-	-	-	-	
	o-fenantrolina(*5g/l en CH ₃ OH)	1,0g/l	*0,05g/l	*0,01g/l	*0,001g/l	
25	Aspecto del revestimiento	decolorado	-	-	buen brillo	
	Duración de vida del baño (hrs.)	2	20	60	60	



Constituyentes del baño		Pruebas n ^o 9	n ^o 10
5	"Enplate" Cu-402A (1L15760)	-	-
	" Cu-402A (1B03850)	-	-
	" Cu-402A (1L15750)	300ml/1	300ml/1
	" Cu-402B (1K09750)	300ml/1	300ml/1
	" Cu-402B (1J05754)	-	-
	" Cu-402B (1L18762)	-	-
	D.M.H ₂ O	400ml/1	400ml/1
10	NaI, U.S.P. (10g/1 en H ₂ O)	-	-
	o-fenantrolina (*5g/1 en CH ₃ OH)	-	*0,0005g/1
	Aspecto del revestimiento	brillo elevado	brillo elevado
	Duración de la vida del baño (hrs.)	24	48

15	Constituyentes del baño	Pruebas			
		n ^o 11	n ^o 12	n ^o 13	n ^o 14
	"Enplate" Cu-402 (1L15750)	300ml/1	300ml/1	300ml/1	300ml/1
	" Cu-402A (1C08854)	-	-	-	-
	" Cu-402B (1K09750)	300ml/1	300ml/1	300ml/1	300ml/1
	D.M.H ₂ O	400ml/1	400ml/1	400ml/1	400ml/1
20	o-fenantrolina (0,05 g/1 en CH ₃ OH)	0,0001g/1	0,00001g/1	-	0,0001g/1
	NaI, U.S.P. (10g/1 en H ₂ O)	-	-	-	-
	o-fenantrolina (5g/1 en CH ₃ OH)	-	-	-	-
	Aspecto del revestimiento	brillo elevado	brillo elevado	brillo elevado	brillo elevado
25	Duración de vida del baño (hrs.)	2	24	24	2

30	Constituyentes del baño	Pruebas		
		n ^o 15	n ^o 16	n ^o 17
	"Enplate" Cu-402A (1L15750)	-	-	-
	" Cu-402A (1C08854)	300ml/1	300ml/1	300ml/1
	" Cu-402B (1K09750)	300ml/1	300ml/1	300ml/1



	Pruebas		
	n° 15	n° 16	n° 17
Constituyentes del baño			
D.M.H ₂ O	400ml/1	400ml/1	400ml/1
o-fenantrolina (0,05g/1 en CH ₃ OH)	-	-	-
5 NaI, U.S.P. (10g/1 en H ₂ O)	-	0,01g/1	-
o-fenantrolina (5g/1 en CH ₃ OH)	-	0,0005g/1	-
Aspecto del revestimiento	brillo elevado	brillo elevado	brillo elevado
Duración de vida del baño (hrs)	24	216	20
		Pruebas	
10 Constituyentes del baño	n° 18	n° 19	n° 20
"Enplate" Cu-402A (1L15750)	-	-	-
" Cu-402A (1CO8854)	300ml/1	300ml/1	300ml/1
" Cu-402B (1KO9750)	300ml/1	300ml/1	300ml/1
D.M. H ₂ O	400ml/1	400ml/1	400ml/1
15 o-fenantrolina (0,05g/1 en CH ₃ OH)	-	-	-
NaI, U.S.P. (10g/1 en H ₂ O)	0,01g/1	0,01g/1	0,001g/1
o-fenantrolina (5g/1 en CH ₃ OH)	0,0005g/1	0,01g/1	0,001g/1
Aspecto del revestimiento	brillo elevado		brillo elevado
Duración de vida del baño (hrs.)	100	144	168

20 Se observa que en todos estos baños, que eran estáticos, la cantidad era de 400ml.

Los resultados de las pruebas, recopilados en la Tabla I, muestran la mejora considerable de la estabilidad de los baños gracias a la combinación de los iones yoduro y de la o-fenantrolina en los aditivos según el invento con respecto a los resultados registrados con uno u otro de estos materiales solos o también con respecto a los resultados de las experiencias realizadas en ausencia de los aditivos en cuestión.

25 En la tabla 1, la composición de cada aditivo designado por "Enplate Cu-402A" es la siguiente:

30

375 193



	<u>% en peso</u>
CuSO ₄ 5H ₂ O	7,1
H ₂ SO ₄ (pureza analítica)	0,03
formaldehído (37%)	38,3
5 H ₂ O	54,57

Asimismo, la composición en la referida Tabla I de los aditivos designados por "Enplate Cu-402B" es la siguiente:

	<u>% en peso</u>
H ₂ O	78,0
10 NaOH	4,66
Na ₂ CO ₃	1,44
Sal de Rochelle	15,9

El término "Enplate" es una marca de fábrica de la Sociedad ENTHONE INCORPORATED. Por "D.M.H₂O" en la tabla 1 anterior y en las tablas 2 y 3 a continuación, se designa agua desionizada, es decir, agua que ha sido purificada por extracción de iones extraños.

Se han efectuado otras pruebas para comparar la estabilidad de los baños de cobreado que contienen iones yoduro + o-fenantrolina, únicamente o-fenantrolina, únicamente 2,9-dimetil-o-fenantrolina y ningún aditivo. Los resultados se han recopilado en la tabla 2 a continuación.

TABLA 2

25	Constituyentes del baño (baño de 4L)	Pruebas		
		n ^o 21	n ^o 22	n ^o 23
	"Enplate" Cu-402A(1C08854)	300ml/1	300ml/1	300ml/1
	" Cu-402B(1K09750)	300ml/1	300ml/1	-
	" Cu-402B(1L15766)	-	-	300ml/1
	D.M. H ₂	400ml/1	400ml/1	400ml/1
30	NaI, U.S.P. (10g/1 en H ₂ O)	-	0,01g/1	-

375 193

Pruebas



Constituyentes del baño (baño de 4L)		n ^o 21	n ^o 22	n ^o 23
	o-fenantrolina (5g/l en CH ₃ OH)	-	0,0005g/l	-
	Aspecto del revestimiento	brillo elevado	brillo elevado	brillo elevado
5	Duración de vida del baño (hrs.)	24 estática	192 estática	36 estática

Pruebas

Constituyentes del baño (baño de 4L)		n ^o 24	n ^o 25	n ^o 26
	"Enplate" Cu-402A(1C08854)	300ml/l	300ml/l	300ml/l
	" Cu-402B(1K09750)	-	-	-
10	" Cu-402B(1L15766)	300ml/l	300ml/l	300ml/l
	D.M.H ₂ O	400ml/l	400ml/l	400ml/l
	NaI, U.S.P. (10g/l en H ₂ O)	0,001g/l	-	0,01g/l
	o-fenantrolina (5g/l en CH ₃ OH)	0,001g/l	-	0,0005g/l
	Aspecto del revestimiento	brillo elevado	brillo elevado	brillo elevado
15	Duración de vida del baño (hrs.)	110* estática	36 aireada**	276 aireada**

* ruptura de revestimiento (liner broke) después de cuatro días,

** durante y después del encobrado (1/2 h) solamente.

20

Pruebas

Constituyentes del baño (baños de 400 ml estáticos)		n ^o 27	n ^o 28	n ^o 29	n ^o 30
	"Enplate" Cu-402A(1C08852)	300ml/l	300ml/l	300ml/l	300ml/l
	" Cu-402B(1E15852)	300ml/l	300ml/l	300ml/l	300ml/l
	D.M. H ₂ O	400ml/l	400ml/l	400ml/l	400ml/l
25	NaI, U.S.P. (10g/l en H ₂ O)	-	-	0,01g/l	-
	o-fenantrolina (5g/l en CH ₃ OH)	-	0,0005g/l	0,0005g/l	-
	2,9-dimetil-o-fenantrolina (5g/l en CH ₃ OH)	-	-	-	0,0005g/l
	Aspecto del revestimiento	brillo elevado	brillo elevado	brillo elevado	brillo escaso

30

375 193

12



Constituyentes del baño
(baño de 400 ml estáticos)

Duración de vida del baño(hrs.)	24	20	84	3
Descomposición tras 16 días	100%	100%	16%	100%

5 La mejora considerable de la estabilidad de las so-
luciones, obtenida gracias a la utilización de la combinación de
los iones yoduro y de la o-fenantrolina como aditivos con respecto
a la utilización de la o-fenantrolina, y solamente 2,9-dimetil-o-
fenantrolina en la solución, y con respecto a las soluciones que no
10 contienen ningún aditivo, se desprende claramente de los resultados
de la tabla 2.

En la tabla 2 que antecede e igualmente en la tabla 3
que sigue, la composición de cada constituyente designado por "Enpla-
te Cu-402A" es la misma que la de "Enplate Cu-402A" de la tabla 1
15 indicada más arriba, y la composición del "Enplate Cu-402B" es la
misma que la del Enplate Cu-402B de la tabla 1 anterior.

Se han efectuado pruebas suplementarias para compa-
rar la estabilidad de baños de cobreado por reducción química que
contienen ya sea únicamente iones yoduro, ya sea iones yoduro más
o-fenantrolina, o bien ningún aditivo. Los resultados de estas prue-
20 bas se hallan recopilados en la tabla 3 que sigue.

TABLA 3

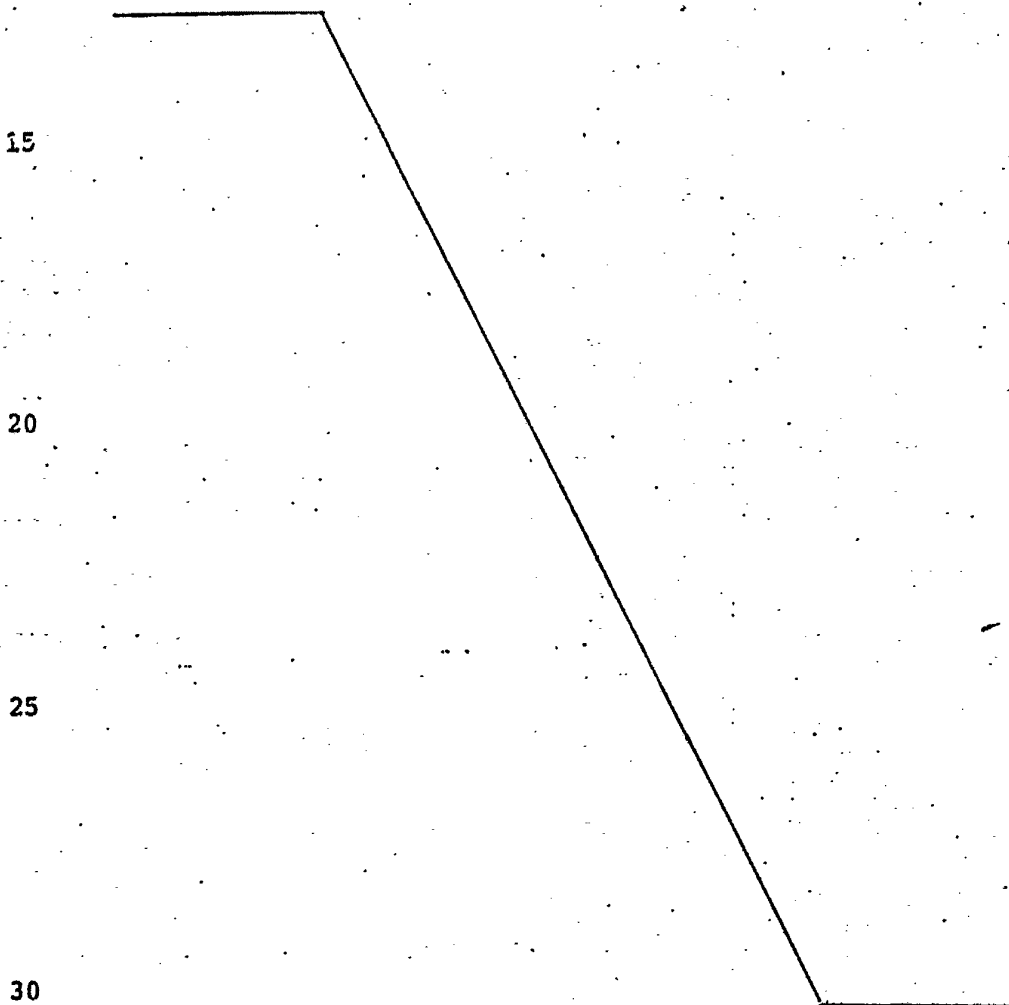
Constituyentes del baño	Pruebas			
	n°31	n°32	n°33	n°34
"Enplate Cu-402A	300ml/1	300ml/1	300ml/1	300ml/1
25 "Enplate Cu-402B	300ml/1	300ml/1	300ml/1	300ml/1
D.M. H ₂ O	400ml/1	400ml/1	400ml/1	400ml/1
NaI, U.S.P. (10g/1 H ₂ O)	-	0,02g/1	0,01g/1	0,01g/1
o-fenantrolina (5g/1 en CH ₃ OH)	-	-	-	0,0005g/1
30 Duración de vida del baño(hrs.)	24	40	64	200



Los resultados recopilados en esta tabla 3 muestran claramente la mejora considerable desde el punto de vista de la estabilidad de las soluciones o baños en combinación con los iones yoduro y la ortofeniantrolina.

5 Como es obvio, y como se desprende por otra parte de lo que antecede, el invento no se limita en absoluto a sus formas de aplicación respectivas, ni tampoco a las formas de realización de sus diversas partes que han sido más especialmente indicadas, abarca por el contrario todas las variantes.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de cobreado por reducción química, especialmente de cobreado de una superficie catalítica metálica o constituida por un material sintético activado, caracterizado por el hecho que comprende poner en contacto la su
10 perficie catalítica con una solución alcalina acuosa de cobreado por reducción química que contiene iones de cobre, un agente complejante del ión cúprico, y un agente reductor de los iones de cobre, a la que se ha incorporado como agente estabilizante, una pequeña cantidad de o-fenantrolina e iones yoduro.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 2; caracterizado por el hecho de que dicha solución de cobreado comprende en ión yoduro en una cantidad equivalente a aproximadamente 0,0001 a 0,01g/litro de yoduro sódico o potásico y fenantrolina en una cantidad de 0,0001 a 0,01g/litro aproximadamente.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado por el hecho de que se agrega a la solución utilizada, por una parte, una cantidad suficiente de un hidróxido de metal alcalino, especialmente de sodio, para llevar el pH de la solución a un valor comprendido entre 10 y 14, por otra parte preferentemente un carbonato de metal alcalino, en especial de sodio, por otra parte un agente reductor tal como formaldehído y, finalmente, por otra parte, sal de Rochelle como agente complejante de ión cobre.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la puesta en contacto se efectúa a una temperatura de la solución del orden de 15-32° C.

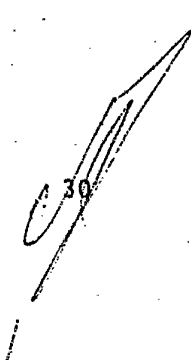
30 5. Procedimiento de cobreado por reducción química, especialmente de cobreado de una superficie catalítica metálica o constituida por un material sintético activado, caracterizado



5 por el hecho de que la solución de cobreado según una cual-
 quiera de las reivindicaciones 1 a 3 se obtiene a partir de una
 composición de adición que comprende una mezcla de o-fenantrolina
 y una fuente de iones yoduro o una composición de adición líquida
 acuosa que incluye una mezcla de o-fenantrolina, iones yoduro,
 una sal cúprica soluble en agua y un agente reductor del cobre
 iónico.

10 6.- Procedimiento de cobreado por reducción química,
 especialmente de cobreado de una superficie catalítica metálica
 o constituida por un material sintético activado, caracterizado
 por el hecho de que se forma la solución de cobreado según
 una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 a partir de una solución
 acuosa acida concentrada que comprende una solución acuosa acida
 de una sal de cobre soluble en agua, un agente reductor,
 15 preferentemente formaldehído, para el cobre iónico, o-fenantrolina,
 y una fuente de iones yoduro solubles en agua, preferentemente
 yoduro sódico o potásico, siendo el pH de la mencionada solución
 concentrada suficientemente inferior a un pH de 7 para evitar
 cualquier precipitación substancial del cobre a partir de dicha
 20 solución en forma de un precipitado que contiene hidróxido
 de cobre y bajo forma de cobre metálico como consecuencia de
 una reacción del tipo redox.

25 7.- Procedimiento de cobreado por reducción química
 según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que se
 utiliza una solución acuosa ácida concentrada que contiene los
 constituyentes siguientes:



	<u>% en peso</u>
H ₂ SO ₄ (pureza analítica)	0,02-0,04 aprox.
CuSO ₄ · 5H ₂ O	5-9 "
HCHO (concentración, 37%)	35-45 "

375 193

12



% en peso

o-fenantrolina

3×10^{-5} - 3×10^{-3} aprox.

NaI o KI

3×10^{-5} - 3×10^{-3} "

H₂O c.s.p.

100

5

8.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "PROCEDIMIENTO DE COBREADO POR REDUCCION QUIMICA".

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

10

Madrid, 5 de Enero 1970

BERNARDO UNGRIA
P.P.

15

20

25

30