

427916

P.- 57.840

13

File: 30026 CIP



Int. Cl. B01J; C23C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

Por VEINTE años

A nombre de SHIPLEY COMPANY INC.

entidad norteamericana

establecida en 2300 Washington Street, Newton,

Massachusetts 02162, Estados Unidos

de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN CATALIZADOR"

(Clase Internacional C23c, B01j)

31.7.74

- 1 -

13 AGO 1974



Antecedentes de la Invención

1. Introducción

Esta invención se refiere a una formulación para catalizar un substrato con anterioridad a la deposición no electrolítica de un metal.

2. Descripción de la Técnica Anterior

Para el chapado no electrolítico de substratos, en especial para el chapado de substratos no conductores, se sabe desde hace cierto tiempo que los depósitos metálicos chapados por vía química de espesor adecuado y de resistencia de adherencia adecuada son comercialmente factibles únicamente si la superficie del substrato se cataliza apropiadamente antes de la deposición del metal.

Un método común para catalizar un substrato antes de la aplicación del revestimiento lleva consigo poner en contacto el substrato con dos soluciones conocidas en la técnica como un catalizador de dos etapas. Un procedimiento de metalización en que se utiliza este catalizador comprende poner en contacto un substrato con una primera solución acuosa ácida de un agente reductor tal como cloruro estannoso, y a continuación, después de enjuagar con agua, poner en contacto dicho substrato con una segunda solución de una sal metálica catalítica tal como cloruro de paladio en ácido clorhídrico diluido. El agente reductor adsorbido reduce los iones del metal ca-

31.7.74

13 AGO 1974



5 talítico in situ sobre la superficie del substrato al me-
tal catalítico, con lo cual se proporcionan puntos cata-
líticos en la superficie, puntos que son susceptibles de
que se produzca sobre ellos una deposición no electrolí-
tica de metal. Este procedimiento se emplea con éxito en
un gran número de aplicaciones de chapado sobre material
plástico. No obstante, dicho procedimiento está sujeto a
diversas desventajas, entre las que se incluye una adhe-
sión deficiente entre una superficie de substrato metáli-
co tal como cobre y un depósito metálico aplicado subsi-
guientemente. Esto es particularmente cierto cuando ha
de depositarse cobre sobre cobre, como sucede en la fa-
bricación de cuadros para circuitos impresos, en cuyo ca-
so el cobre se deposita no sólo sobre un substrato de plás-
tico sino también sobre un revestimiento de cobre existen-
te sobre dicho substrato de plástico. Asimismo, los ar-
tículos obtenidos por el procedimiento de chapado en que
se utiliza el catalizador de dos etapas antes citado han
de ser re-agotados a continuación de la catálisis antes
de proceder a etapas adicionales en la secuencia del cha-
pado para evitar la contaminación del catalizador por ad-
herencia de solución de las etapas precedentes y para evi-
tar también el deterioro rápido del baño de chapado. El
chapado metálico para fines decorativos obtenido utilizan-
do el catalizador de dos etapas exhibe manchas como de

31.7.74

13 AGO 1974



polvo fino, es decir, pequeñas imperfecciones en la superficie de la chapa de metal.

5 Se conoce también un método alternativo para catalizar un substrato antes de la deposición no electro-
lítica, método que ha sido descrito y reivindicado en la
Patente de los EE. UU. Núm. 3.011.920, la cual se incorpo-
ra aquí como referencia. En este método, un substrato se
pone en contacto con una solución catalítica coloidal for-
mada por el mezclado en solución ácida de una sal de un
10 metal catalítico, una sal estannosa en un exceso molar re-
ferido a la sal del metal catalítico y un ácido halohidri-
co. El metal catalítico puede seleccionarse del grupo for-
mado por plata, oro y la familia de metales del platino.
El metal catalítico preferido es el paladio. El exceso de
15 sal estannosa es responsable de la estabilidad del coloide
y evita que el mismo se separe de su suspensión por preci-
pitación. El catalizador opera a un p^H inferior a aproxi-
madamente 1, y preferiblemente a un p^H apreciablemente in-
ferior a 0. La limitación del p^H es debida al hecho de
20 que la sal estannosa se hidroliza y precipita a un p^H de
aproximadamente 0,9.

Aun cuando este catalizador coloidal ha sido
aceptado ampliamente y se prefiere para la mayoría de las
aplicaciones, no deja de presentar algunos inconvenientes.
25 Uno de dichos inconvenientes es la pérdida gradual de ion

31.7.74



estannoso en solución fuertemente ácida por un procedimiento que se cree implica oxidación al aire con formación de ion estánnico, lo cual conduce a la inestabilidad del catalizador y a las pérdidas subsiguientes. Otro de tales inconvenientes es el ataque de la solución fuertemente ácida de diversos materiales substrato con los cuales se pone en contacto el catalizador, en especial materiales plásticos que incluyen los bastidores de plástico utilizados para transportar el substrato a lo largo de la secuencia de chapado. Otro inconveniente es la volatilización del ácido halohídrico, la cual es indeseable desde los puntos de vista de la salud, de la corrosión de los alrededores, y del control de calidad. Los dos últimos problemas citados podrían vencerse si la formulación del catalizador pudiera prepararse a un pH más alto que el pH de las formulaciones de catalizadores de la técnica anterior.

En la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.672.938, se describe un procedimiento para catalizar un substrato antes de la deposición no electrolítica de un metal con un catalizador formulado también por mezclado en solución ácida de una sal de un metal catalítico, una sal estannosa en un exceso molar referido a la sal del metal catalítico y un ácido halohídrico. Se dice que este catalizador difiere del catalizador de la Patente de los

31.7.74

13 AGO 1974

Estados Unidos Núm. 3.011.920 en su forma física, afirmándose que el catalizador de dicha patente es un "verdadero catalizador en solución", más bien que un catalizador coloidal como el utilizado en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.011.920, antes citada. Con indiferencia de su forma física, dicho catalizador es también fuertemente ácido y presenta las mismas desventajas que el catalizador de dicha Patente de los EE.UU. Núm. 3.011.920.

No se sabe que se hayan hecho intentos en la técnica anterior para impedir la pérdida de ion estannoso por oxidación al aire. Se han llevado a cabo intentos para formular un catalizador de baja acidez y pH elevado. Tales intentos han resultado infructuosos debido a que el catalizador de baja acidez se ha formulado por el artificio de reducir el contenido de ácido halohídrico. Tal reducción da como resultado la formación de un precipitado a un pH de aproximadamente 0,9 para un sistema de cloruros. Se cree que esta formación de precipitado es debida a la hidrólisis de los iones estannosos con la formación de productos de hidrólisis insolubles. Esto da como resultado pérdidas de catalizador. Un ejemplo de esto se muestra en la patente de EE.UU. Núm. 3.672.938, antes citada, Ejemplo V, donde se describe un catalizador que tiene un contenido de ácido total de un mililitro de ácido clorhídrico concentrado por litro de solución. Esta formulación no presen

31.7.74

13



ta valor comercial alguno, dado que tiene una acidez insuficiente para solubilizar la sal estannosa y por consiguiente no se puede preparar un catalizador coloidal estable o un catalizador estable en cualquier otra forma, en caso de que existiera ésta.

5

Definiciones

Las definiciones siguientes se dan con objeto de facilitar la comprensión del texto que sigue:

"Formulación de catalizador" es el producto resultante del mezclado de una sal soluble en ácido de un metal catalítico, una sal estannosa en un exceso molar, típicamente en un exceso sustancial, con respecto a la sal del metal catalítico, un ácido, urea y, preferiblemente, una fuente extraña de iones haluro.

10

"Componente del catalizador" se refiere a uno cualquiera o más de entre las sales del metal catalítico, la sal estannosa o el ácido utilizados en la preparación de la formulación del catalizador.

15

"Producto de adición" hace referencia al producto que se cree está formado por la mezcla de la sal estannosa, el ácido y la urea. Se da el nombre de producto de adición a esta mezcla porque existen pruebas empíricas, junto con las propiedades del catalizador, que sugieren la formación de un tal producto de adición. Sin embargo, es posible que sólo dos de los tres ingredientes antes cita-

20

25

31.7.74

13 AGO 1974

dos formen tal producto de adición o que, alternativamen-
te, no se forme en absoluto ningún producto de adición
existiendo independientemente en solución todos y cada uno
de los tres ingredientes. De acuerdo con ello, tal como
5 se utiliza en esta memoria, el término producto de adición
abarca los tres ingredientes utilizados para los fines in-
dicados en esta memoria sin limitación en cuanto al modo
en que interaccionen los mismos, si es que se produce al-
guna interacción entre ellos.

10 "Concentración real de iones haluro" es la
concentración de los iones haluro en la formulación del
catalizador, en el caso de que alguno de los componentes
del catalizador se utilice en forma de haluro. Esta con-
centración será cero si ninguno de los componentes antes
15 citados se utiliza en forma de haluro.

"Concentración máxima de iones haluro en los
componentes" es la concentración de iones haluro que exis-
tiría en la formulación del catalizador si todos los com-
ponentes del catalizador se utilizasen en forma de haluros.

20 "Concentración total de iones haluro" es la
cantidad requerida de iones haluro en la formulación del
catalizador de acuerdo con esta invención.

"Iones haluro extraños", y términos análogos,
significan una fuente de iones haluro además de los sumi-
nistrados por los componentes del catalizador. La concen-
25

31.7.74

13 ACO 1972

tración de los iones haluro extraños es igual a la diferencia entre la concentración total de iones haluro y la concentración real de iones haluro.

5 "Iones haluro en exceso" son los iones haluro existentes en el catalizador que exceden de la concentración máxima de iones haluro en los componentes, y la concentración de los iones haluro en exceso es igual a la diferencia entre la concentración total de iones haluro y la concentración máxima de iones haluro en los componentes. La concentración de los iones haluro en exceso es igual a la concentración de los iones haluro extraños cuando la totalidad de los componentes del catalizador utilizados para la fabricación del mismo se encuentran en forma de haluro.

15 "Punto de precipitación" es el pH al que se forma un precipitado en la formulación del catalizador que hace que éste resulte inadecuado para ser utilizado. Se cree que este precipitado está constituido por productos de hidrólisis, principalmente de la sal estannosa.

20 Resumen de la Invención

Los catalizadores descritos en esta memoria representan mejoras sobre catalizadores tales como los descritos y reivindicados en las Patentes de los EE.UU. Núms. 3.011.920 y 3.672.938, antes citadas, por el hecho de que exhiben una mayor estabilidad de disolución, una pérdida

25
31.7.74

13



do de (1) una sal soluble en ácido de un metal catalítico, (2) el producto de adición formado a partir de una sal estannosa soluble en solución acuosa que se encuentra en un exceso molar con respecto a la sal del metal catalítico, un ácido y urea, y preferiblemente (3) una fuente extraña de iones haluro en una cantidad suficiente para proporcionar un exceso de iones haluro en la formulación. Las formulaciones de catalizador de esta invención tienen un pH menor que aproximadamente 3,5, que depende del contenido en iones estannosos como se explicará con mayor detalle más adelante.

El producto resultante del mezclado de la sal estannosa, el ácido halohídrico y la urea (véase (2) arriba) tal como se ha indicado arriba, se cree que es el producto de adición que sufre sólo una disociación mínima en solución. De ello se deduce que, como resultado de esta disociación mínima, el ácido halohídrico no está disponible para sufrir pérdidas por formación de humos, y el ion estannoso no está disponible para sufrir pérdidas por oxidación. Es un descubrimiento inesperado de esta invención el hecho de que estos componentes puedan utilizarse en la forma de un producto de adición sin que se vean afectadas desfavorablemente las propiedades del catalizador, aun cuando el producto sufra sólo una disociación mínima.

Además de lo que antecede, la invención pre-

31.7.74

13 AGO 1972



5 senta otras ventajas secundarias inesperadas. Por ejemplo, como no se producen humos del ácido halohídrico, no está asociado esencialmente olor alguno al empleo del catalizador. Asimismo, el empleo del catalizador es menos costoso debido a una disminución en la necesidad de reposición, tanto de la sal estannosa como del ácido halohídrico. Esto significa también un menor aumento de volumen del catalizador debido a la reposición. Adicionalmente, al mantenerse sustancialmente constantes el contenido en iones estannosos y el contenido en ácido halohídrico de acuerdo con la invención, los resultados que pueden obtenerse como consecuencia del chapado --p.ej., la resistencia de adherencia, el despegado, el poder de recubrimiento, y características análogas, son más fiables y predecibles.

10

15

Descripción de los Dibujos

En los dibujos, la Figura 1 de los mismos es una comparación gráfica de la estabilidad de una solución de catalizador con y sin el empleo del producto de adición de esta invención;

20

la Figura 2 es una representación gráfica del contenido de urea en la formación del producto de adición en función de la estabilidad;

la Figura 3 representa gráficamente el punto de precipitación de una serie de catalizadores en fun-

25

31.7.74



ción del pH; y

la Figura 4 representa gráficamente el punto de precipitación de una serie de catalizadores en función de la concentración de ion estannoso.

5 Las magnitudes representadas en las figuras de los dibujos son las siguientes:

FIGURA 1:

En el eje de ordenadas se representa el contenido de Sn en gramos. En el eje de abscisas se representa el tiempo en horas.

FIGURA 2:

En el eje de ordenadas se representa el contenido de Sn en gramos. En el eje de abscisas se representa la relación urea: HCl.

15 FIGURAS 3 y 4

En el eje de ordenadas de la figura 3, se representa la concentración total de cloruros en moles. En el eje de ordenadas de la figura 4, se representa la concentración de iones estannosos en moles. En el eje de abscisas de ambas figuras se representa el pH.

20 Los valores que figuran a la derecha en la figura 3, corresponden a moles/litro para la concentración de estaño.

Descripción de las Realizaciones Preferidas

25 La invención descrita en esta memoria compren-



13 1900

de un catalizador que incluye (1) una sal soluble en ácidos de un metal catalítico, (2) el producto de adición de una sal estannosa soluble en soluciones acuosas que se encuentra en un exceso molar con respecto al metal catalítico, un ácido y urea, y preferiblemente, (3) una fuente extraña de iones haluro en cantidad suficiente para proporcionar un exceso de iones haluro en la formulación.

El catalizador puede formularse sustancialmente con materiales y en proporciones tales como los que se describen y reivindican en las Patentes de los EE.UU. antes citadas, Núms. 3.011.920 y 3.672.938. La sal soluble en ácido del metal catalítico es una sal de cualquiera de los metales que se sabe exhiben propiedades catalíticas en el chapado por vía química. Tales metales incluyen los metales preciosos, oro y plata y los miembros de la familia del platino. Por regla general, se ha encontrado que el paladio es el más satisfactorio de estos metales catalíticos para la activación de un substrato no conductor, en particular de un substrato de material plástico, y por consiguiente constituye la realización preferida de esta invención. Plata, oro y rodio constituyen realizaciones menos preferidas de la invención, debido a que se tropieza con algunas dificultades en la preparación del catalizador a consecuencia de la solubilidad limitada de las sales de plata y la inestabilidad de las sales de oro

13



y rodio en solución.

La sal particular del metal catalítico utilizada no es crítica y puede comprender los haluros tales como los descritos en la patente de EE.UU. 3.011.920 antes citada, así como otras sales tales como nitratos, sulfatos y análogas. Son menos preferidas las sales de fluoruro y yoduro. Las sales distintas de los haluros son adecuadas por el hecho de que los iones haluro pueden ser introducidos en la solución por la fuente extraña de iones haluro. Preferiblemente, la sal es el haluro que tenga un anión común con el de los otros componentes del catalizador. Debe observarse que cuando se utiliza la sal de haluro, se introduce cierta cantidad de haluro en la solución, pero debido a la baja concentración de la sal del metal catalítico utilizada, esta cantidad es por regla general despreciable.

La cantidad de la sal del metal catalítico no es crítica y viene determinada fundamentalmente por consideraciones de costes y consideraciones funcionales. Así, aun cuando es posible utilizar hasta 40 ó 50 gramos por litro, o más, de la sal del metal catalítico, es deseable mantener la cantidad de la sal lo más baja posible por consideraciones de costes sin sacrificar las propiedades funcionales de la formulación del catalizador. Típicamente, la cantidad de la sal del metal catalítico en la composi-

31.7.74



ción no excederá de 8 gramos por litro y, en un baño preparado, no excederá de 2 gramos por litro de solución, y más preferiblemente estará comprendida entre aproximadamente 0,1 y 1 gramo por litro de solución cuando se preparan formulaciones muy concentradas, tales como formulaciones que contienen 40 a 50 gramos por litro, entonces el pH de la formulación debería ser superior a aproximadamente 0,5 y la relación de los iones estannosos a los iones del metal noble debería ser al menos de 5 a 1.

Asimismo, la sal estannosa particular utilizada para formular el catalizador no es crítica y, además de un haluro estannoso, son adecuadas otras sales estannosas tales como nitrato estannoso y acetato estannoso. Al igual que sucede en el caso de la sal del metal catalítico, se prefiere el haluro estannoso que tenga un anión común con el de los otros constituyentes del catalizador. Cuando se utiliza un haluro estannoso, se introduce una fuente de iones haluro en la formulación del catalizador, aunque esta cantidad por sí misma no proporciona suficiente cantidad de iones haluro para los fines de la realización preferida de esta invención en la que se utilizan iones haluro en exceso.

La cantidad de sal estannosa utilizada no es crítica con tal que estén presentes iones estannosos en la formulación del catalizador en un exceso molar referi-

13 191



do a los iones del metal catalítico. A este respecto, como en la técnica anterior, la proporción molar del ion estannoso al ion del metal catalítico puede ser tan baja como 2:1, pero preferiblemente varía entre 10:1 y 40:1, pudiendo ser tan alta como 100:1.

Los ácidos halohídricos distintos del ácido yodhídrico se prefieren para los fines de esta invención. No obstante, los resultados en términos de estabilidad y actividad del catalizador con el ácido fluorhídrico son mínimos. El ácido bromhídrico se comporta mejor, y el ácido clorhídrico es el que da los mejores resultados. De acuerdo con ello, debe entenderse que el término ácido halohídrico, tal como se emplea en esta memoria, significa principalmente ácido clorhídrico, si bien incluye también otros ácidos halohídricos distintos del ácido yodhídrico, teniendo presente que estos otros ácidos proporcionan únicamente resultados marginales o de beneficio mínimo. Adicionalmente, debe tenerse en cuenta que el término ácido halohídrico significa la presencia de iones hidrógeno e iones haluro en solución aun cuando los iones hidrógeno pueden derivarse de cualquier otro ácido que no posea un anión perjudicial para la formulación del catalizador. Así, el ácido sulfúrico, el ácido fluobórico y diversos ácidos orgánicos tales como el ácido maleico, por ejemplo, pueden utilizarse como fuente de iones hidrógeno,



13

siendo suministrada la totalidad de los iones haluro por la fuente extraña de iones haluro. No debe utilizarse el ácido nítrico, dado que forma productos de adición insolubles con la urea. Análogamente, deben evitarse otros ácidos que formen productos de adición insolubles con la urea.

La cantidad de ácido utilizada puede ser sustancialmente menor que en las formulaciones comercialmente aceptables de la técnica anterior. En dicha técnica anterior, la concentración del ácido tenía que ser lo suficientemente alta a fin de proporcionar un catalizador que tuviese un pH menor de 1, y típicamente era tan alta como para proporcionar un catalizador que tuviese un pH inferior a 0. Utilizando ácido clorhídrico, por ejemplo, se utilizaban cantidades tan altas como 12 moles por litro de solución. De acuerdo con esta invención, aun cuando pueden utilizarse tales concentraciones elevadas de ácido, la concentración de ácido se puede reducir a un nivel tal que el pH del catalizador sea tan alto como 3,5. De acuerdo con ello, para los fines de esta invención, se utiliza una cantidad de ácido tal que dé como resultado un pH de la solución no mayor que 3,5, y en la realización preferida de la invención se utiliza el ácido en una cantidad suficiente para proporcionar un pH comprendido entre 0,9 y 2,5. Debe observarse que, aun cuando pueden formularse los catalizadores con un pH tan alto como 3,5, esto es

31.7.74



cierto principalmente cuando la concentración de ion estannoso es relativamente baja y la concentración del ion haluro es relativamente alta. Por consiguiente, la estabilidad de los catalizadores a este pH elevado no es enteramente satisfactoria para el almacenamiento del catalizador durante períodos de tiempo largos.

El producto de adición de la sal estannosa, el ácido y la urea puede obtenerse por mezclado de los ingredientes entre sí cuando se prepara la formulación del catalizador siguiendo los procedimientos de la Patente de EE.UU. antes citada Núm. 3.011.920, o bien puede formarse un producto de adición del ácido halohídrico y la urea y mezclarse después con la sal estannosa para formar el producto de adición de los tres componentes. No obstante, si se desea, todos los ingredientes pueden mezclarse entre sí en un solo recipiente que contiene también los restantes componentes de la formulación del catalizador, creyéndose entonces que el producto de adición se forma in situ. No son necesarias condiciones de reacción especiales, tales como calentamiento, y similares.

Se cree que el producto de adición es un aducto de urea que utiliza una molécula del ácido y el compuesto estannoso. En consecuencia, se prefiere un exceso con respecto a las cantidades equimoleculares de urea con relación a los otros constituyentes, aun cuando cantidades



inferiores a las equimoleculares proporcionan también algunas ventajas. La proporción de urea al ácido halohídrico puede variar entre 1:10 y 100:1, pero preferiblemente varía entre 1:1 y 10:1. Desde el punto de vista de volumen solamente, puede utilizarse más urea a medida que aumenta el pH de la solución y el volumen de ácido requerido disminuye consiguientemente.

Aunque no se desea quedar ligado a ninguna teoría, se cree que el producto de adición utilizado en la formación del catalizador de esta invención se ajusta a la estructura $(\text{H}_2\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{CN}^+\text{H}_3)\text{SnX}_3^-$, en la que X es el ion haluro. Cuando se utiliza un exceso de urea, lo cual se prefiere para los fines de esta invención, el ion uronio desplazará la reacción correspondiente a la formación del producto de adición hacia la derecha, impidiendo así la disociación en la solución del catalizador. Como resultado de ello, tanto el haluro de hidrógeno como los iones estannosos quedan unidos, de tal manera que el ácido halohídrico no producirá humos y los iones estannosos ya no podrán oxidarse a la forma estánnica.

La disminución de la oxidación del ion estannoso al ion estánnico debida a la acción de la urea en función del tiempo puede verse observando la Figura 1 de los dibujos, la cual es una representación gráfica del contenido en ion estannoso en función del tiempo para una

13.190



5 formulación que contiene urea (curva A) y una exenta de urea (curva B). Las formulaciones de los ejemplos 1 y 2 siguientes se utilizaron para preparar la Figura 1, haciéndose borbotear aire a través de dichas formulaciones en un vaso abierto para acelerar la oxidación. Se determinó periódicamente el contenido en ion estannoso. Como se puede ver en el gráfico, la oxidación del ion estannoso se ve retardada sustancialmente por la presencia de la urea. Debe observarse que las curvas representadas en esta Figura son únicamente ilustrativas y sólo definen específicamente los sistemas de los ejemplos 1 y 2, teniendo otras formulaciones curvas diferentes aunque semejantes. Por ejemplo, las pérdidas de ion estannoso en solución débilmente ácida resultarían reducidas incluso en ausencia de urea.

10 La concentración de urea con relación a la concentración de ácido es más importante para formulaciones de pH más bajo (inferior a aproximadamente 0,9 para un sistema de cloruros) que para formulaciones de pH más alto, debido a que la tendencia del ion estannoso a sufrir oxidación por la acción del aire es más acusada en solución fuertemente ácida. La Figura 2 representa gráficamente el contenido en ion estannoso de un catalizador fuertemente ácido (el del ejemplo 1) en función de la relación de urea a ácido clorhídrico. Se llevaron a cabo las determinaciones después que el catalizador hubo permanecido en reposo

25 31.7.74



en un vaso abierto borboteando aire a su través durante un período de cuarenta horas. Puede verse que cuanto mayor es la proporción de urea a ácido, tanto mayor es la concentración de ion estannoso que queda en la formulación.

5 Aun cuando la descripción antes citada se ha referido exclusivamente a urea, debe entenderse que se pueden utilizar también haluros de urea, si bien estos materiales son menos deseables por el hecho de que son higroscópicos y por tanto presentan dificultades en términos de almacenamiento de las materias primas. No obstante, tales
10 materiales están comprendidos dentro del alcance de la invención, y el término urea tal como se utiliza en esta memoria se refiere tanto a la urea como a sus haluros.

 De la descripción que antecede, puede deducirse que la totalidad de los componentes del catalizador--
15 a saber, la sal del metal catalítico, la urea, la sal estannosa y el ácido-- pueden utilizarse o no en la forma de sus respectivos haluros, aunque en una realización preferida de la invención todos ellos son haluros que tienen un anión común, siendo el anión más preferible el cloruro.
20 Con referencia a las definiciones dadas arriba, si la totalidad de los componentes del catalizador se encontrasen en la forma del haluro, la concentración de haluro resultante, a la que se hace referencia como la concentración
25 máxima de iones haluro en los componentes, no sería sufi-

31.7.74

13 130



cientemente alta para obtener las mejoras en las propiedades de estabilidad y de adsorción y el punto de precipitación retardado. Evidentemente, si uno o más de los componentes del catalizador se utilizasen en una forma distinta del haluro, entonces la concentración real de iones haluro sería todavía insuficiente para obtener las mejoras arriba indicadas.

De acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención que se describen en esta memoria, se proporciona un exceso de iones haluro en la formulación del catalizador, por encima de la concentración máxima de iones haluro en los componentes, por medio de la adición de una fuente extraña de iones haluro. La cantidad de los iones haluro extraños añadida es igual al menos a la diferencia entre la concentración real de iones haluro y la concentración total de iones haluro requerida.

En la determinación de la concentración total de iones haluro requerida, se aplican consideraciones distintas dependiendo de si el pH del catalizador es inferior o superior al punto de precipitación, el pH al que se forma un precipitado, precipitado que se cree está constituido por productos insolubles de hidrólisis de estaño.

Con respecto, primeramente, a las formulaciones del catalizador que tienen un pH inferior al punto de precipitación en ausencia de los iones haluro extraños,

31.7.74



la concentración total de iones haluro requerida no es crítica, entendiéndose que cuanto mayor sea la concentración total de iones haluro tanto más notables serán las propiedades de estabilidad y adsorción del catalizador, aun cuando las mejoras en estas propiedades son a veces difíciles de determinar, en especial con aquellos catalizadores que tienen una alta concentración de iones hidrógeno --p. ej., una concentración tal que el pH del catalizador es inferior a 0. En general, a un pH inferior al punto de precipitación, la concentración total de iones haluro de acuerdo con la realización preferida que se describe aquí es al menos de 0,2 moles en exceso con relación a la concentración máxima potencial de iones haluro, y preferiblemente, al menos de 0,5 moles en exceso. La concentración máxima no es crítica y la concentración total de iones haluro puede ser la de saturación. De acuerdo con ello, la concentración de iones haluro es al menos de 0,2 moles en exceso con respecto a la concentración máxima potencial de iones haluro en condiciones de saturación, y preferiblemente es al menos de 0,5 moles en exceso en condiciones de saturación. La concentración de la fuente extraña de iones haluro es la cantidad necesaria para aumentar la concentración real de los iones haluro hasta la concentración total de iones haluro requerida como se ha descrito arriba. Evidentemente, se requerirá una mayor

31.7.74



4
cantidad de iones haluro extraños cuando uno o más de los componentes del catalizador tales como la sal del metal catalítico, la sal estannosa o el ácido, no se encuentran en la forma de haluro.

5
Con respecto a las formulaciones del catalizador que tienen un pH superior al punto de precipitación (en ausencia de una fuente extraña de iones haluro), la cantidad de iones haluro en exceso es más difícil de definir, dado que la misma depende del pH del catalizador y
10 de la concentración de iones estannosos. La relación entre concentración total de iones haluro, pH y contenido en iones estannosos se representa en las Figuras 3 y 4 de los dibujos para el sistema constituido por cloruro de paladio (1 gramo por litro de solución), urea (50 gramos por
15 litro), cloruro estannoso, ácido clorhídrico y cloruro de litio como la fuente de iones extraños. Debe entenderse que otros sistemas son similares a este sistema, aun cuando las limitaciones numéricas que definen las curvas podrían diferir.

20
En la Figura 3 de los dibujos, se representan dos familias de curvas. La primera familia comprende las curvas A, B, C y D, que representan el cambio en el punto de precipitación del catalizador (pH) en función de la concentración total de iones cloruro para varias concentraciones diferentes de iones estannosos. La segunda familia de
25

18 OCT 1974



curvas, A', B', C' y D', representan la concentración real de iones cloruro derivada del total de los componentes del catalizador --cloruro estannoso, cloruro de paladio y ácido clorhídrico, pero no el cloruro de litio. Las curvas

5 A y A' corresponden a un contenido de iones estannosos de 0,05 moles por litro de solución, B y B' a 0,13 moles por litro de solución, C y C' a 0,26 moles por litro de solución, y D y D' a 0,39 moles por litro de solución. El punto de precipitación para este sistema de catalizador en

10 ausencia de iones haluro extraños (cloruro de litio) se halla a un pH de aproximadamente 0,9. A medida que se introducen iones cloruro extraños en el sistema y la concentración total de iones cloruro aumenta, el punto de precipitación (pH) se eleva también, pero no tan rápidamente para

15 las formulaciones que tienen una alta concentración de iones estannosos (curva D) como para las formulaciones que tienen una concentración baja de iones estannosos (curva A). Así, se puede ver que el pH más alto (aproximadamente 3,5) puede alcanzarse únicamente con la concentración más

20 baja de iones estannosos y con la concentración total más alta de iones cloruro. A medida que decrece la concentración total de iones cloruro o aumenta la concentración de iones estannosos, disminuye el pH máximo posible.

Las curvas de la Figura 3 representan el punto de precipitación. Por consiguiente, el área sobre cualquier curva dada representa un catalizador estable, mien-

25



tras que el área situada por debajo de la curva representa un catalizador que contiene un precipitado que carece de valor comercial en absoluto.

5 La Figura 3 puede utilizarse para determinar la cantidad de iones haluro extraños requerida para la formulación del catalizador. Esta se determina a partir de la diferencia de concentración entre las curvas para cualquier pareja de valores dados de pH y concentración de iones estannosos. Por ejemplo, para un pH de 2 y una concentración de iones estannosos de 0,26 moles por litro de solución (curvas C y C'), la diferencia de concentración entre las curvas C y C' es aproximadamente 4,5, por lo que la concentración de iones cloruro extraños requerida para que se alcance el punto de precipitación es de 4,5 moles por litro de solución. Así pues, se añadirán 4,5 moles de cloruro de litio a la formulación para proporcionar una concentración total de iones cloruro de aproximadamente 5 moles por litro de solución. Sin embargo, esta concentración de iones cloruro es sólo suficiente para alcanzar el punto de precipitación del catalizador, y la concentración total de iones cloruro debería exceder de esta cantidad para proporcionar un catalizador estable. En general, para este sistema de catalizador y otros sistemas comprendidos dentro del alcance de la invención, la concentración total de iones haluro debería ser al menos aproximadamente 0,2

31.7.74



13 AGO. 1974

moles por litro de solución mayor que la concentración de iones haluro en el punto de precipitación del catalizador, y preferiblemente al menos 0,5 moles por litro de solución mayor que la concentración requerida en el punto de precipitación. El límite superior no es crítico y puede ser el punto de saturación de los iones haluro en solución. Aplicando estas líneas de orientación generales a la formulación específica que se representa en la Figura 3, y haciendo de nuevo referencia al ejemplo de un pH 2 y una concentración de iones estannosos de 0,26 moles por litro de solución, la concentración total de iones cloruro en el punto de precipitación es de 5 moles por litro de solución, pero para garantizar la estabilidad, la concentración total de iones cloruro debería ser al menos de 5,2 moles por litro de solución, y preferiblemente al menos de 5,5 moles por litro de solución. De acuerdo con ello, la concentración de los iones cloruro extraños --el cloruro de litio-- añadidos a la formulación debería ser mayor que 4,5 moles por litro de solución, debiendo ser preferiblemente al menos de 4,7 moles por litro de solución, y más preferiblemente, al menos de 5,0 moles por litro de solución.

Con respecto a la Figura 3 arriba descrita, se seleccionó el cloruro de litio como fuente de los iones cloruro extraños debido a su solubilidad muy elevada en

25
31.7.74



solución. Otras sales de haluros no son tan solubles. Por ejemplo, cuando se selecciona el cloruro de sodio como fuente de los iones cloruro extraños, la solución llega a saturarse cuando la concentración total es aproximadamente de 6,0 moles por litro. Esto establece una limitación práctica en cuanto al pH máximo que puede alcanzarse, dado que la Figura 3 indica que cuando la formulación contiene 0,39 moles por litro de solución de iones estannosos, el pH máximo alcanzable con 4,5 moles de iones cloruro totales es aproximadamente 1,65. Cuando la solución contiene sólo 0,05 moles por litro de solución de iones estannosos, el pH máximo posible es aproximadamente 2,5 con 4,5 moles totales de iones cloruro.

Con respecto a la fuente de los iones haluro extraños, es adecuada cualquier sal de haluro que posea las propiedades de solubilidad requeridas con tal que aquella no tenga un catión que pueda interferir con la acción del catalizador. A este respecto, como ejemplos ilustrativos de sales de haluro adecuadas se pueden citar cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de magnesio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, y análogas. Se prefieren los haluros de litio debido a su solubilidad, y los menos preferidos son los haluros de aluminio porque tales sales tienden a interferir con la acción



del catalizador.

En la Figura 4 de los dibujos, se representa gráficamente una familia de curvas que muestran el punto de precipitación del sistema de catalizador antes citado constituido por cloruro de paladio, cloruro estannoso, urea y ácido clorhídrico, en función de la concentración de iones estannosos para diferentes concentraciones totales de iones haluro. De nuevo, la fuente de la concentración de haluro extraña necesaria para aumentar la concentración real de iones haluro hasta la concentración total de iones haluro, es cloruro de litio. Cada curva de la familia de curvas está numerada, yendo los números de 1 a 8. Cada número de las curvas es la concentración total de iones haluro para la curva de que se trate. Cada curva representa el punto de precipitación del catalizador considerado, y debe entenderse que la región situada a la izquierda de cualquier curva dada representa un catalizador utilizable, y la región situada a la derecha de cualquier curva dada representa un catalizador que no tiene un pH superior al punto de precipitación, es decir un catalizador en el que se ha formado un precipitado.

De la Figura 4, puede deducirse que, a medida que aumenta la concentración total de iones cloruro, cuando se pasa desde la curva número 1 a la curva número 8, aumenta también el máximo pH posible. Se puede ver tam



5 bién que la concentración del ion estannoso se hace más importante a los niveles de pH más altos. Por ejemplo, cuando la concentración total de iones cloruro es de 8 moles por litro de solución, el pH máximo que puede alcanzarse con 0,4 moles por litro de iones estannosos es 2,4, mientras que con sólo 0,5 moles por litro de iones estannosos el pH máximo es mayor de 3,5. Como las curvas de la Figura 4 representan el punto de precipitación, se requiere un ligero exceso de concentración total de iones cloruro por encima de la representada en la curva, a fin de obtener un catalizador exento de precipitado.

10 Debe observarse que, a los valores altos de pH, la función de la urea es menos crítica que en las composiciones fuertemente ácidas. La urea proporciona una cierta mejora a los valores altos de pH, pero dicha mejora es menos acusada.

15 Los catalizadores pueden formularse utilizando procedimientos de la técnica anterior, empleándose los iones haluro extraños disueltos en solución ácida para disolver los restantes componentes del catalizador, con la adición de urea en cualquier punto del procedimiento. Un método preferido para formular un catalizador de acuerdo con la invención comprendería primeramente preparar un concentrado del catalizador utilizando una mezcla previa de urea y cloruro estannoso junto con ácido clorhídrico, y

25
31.7.74

diluyendo luego el concentrado, con lo que quedaría dis-
puesto para ser utilizado. De este modo, el concentrado
puede hacerse lo suficientemente ácido para asegurar la
disolución correcta de los componentes del catalizador,
5 y luego puede aumentarse el pH hasta el valor deseado por
dilución. El concentrado podría prepararse disolviendo
en primer lugar la sal del metal catalítico en solución
ácida, añadiendo a continuación el producto de adición de
cloruro estannoso, urea y ácido, y dejando envejecer la
10 formulación. Durante el procedimiento de envejecimiento,
el catalizador pasará de un color azul oscuro a verde,
luego a pardo y finalmente a negro pardusco, evidencián-
dose así la formación del coloide. Después del envejeci-
miento, el catalizador puede, si se desea, diluirse con
15 una solución de cloruro de sodio, con lo cual el pH se ele
va y la concentración de cloruros aumenta. En el caso de
que se desee un catalizador que tenga un pH superior al
punto de precipitación, está implicado el mismo procedi-
miento, pero como etapa final, algo del ácido puede neu-
20 tralizarse con un agente neutralizante adecuado, preferi-
blemente una base débil tal como bicarbonato de sodio.

Como se describe también en la Patente de
los EE.UU. arriba mencionada, Núm. 3.011.920, puede añ-
dirse también a la composición del catalizador un estan-
25 nato tal como un estannato de metal alcalino. El efecto

13 AGO 1974



de una sal de estannato consiste en mejorar las propiedades de los componentes de aquélla y obtener una adsorción más rápida del metal catalítico en el substrato. La manera en la que el estannato permite lograr este resultado no está totalmente esclarecida, pero se cree que ello es debido a la presencia de iones estánnicos (Sn^{+4}) en la formulación. Otras fuentes de iones estánnicos, tales como cloruro estánnico, compuestos de poli(ácido estánnico), y análogos, pueden emplearse en sustitución del estannato, con resultados semejantes.

La invención se ilustrará ulteriormente por las realizaciones siguientes a modo de ejemplos:

Ejemplo 1

Se prepara una solución de cloruro de paladio al 1% en peso por adición de 1 gramo de cloruro de paladio a 100 mililitros de ácido clorhídrico 0,5 N. Se añade una segunda solución (que contiene 27,86 g de iones estánnicos) a la primera, junto con 0,4 g de estannato de sodio. Se añaden a lo anterior 610 ml de una tercera solución preparada por mezcla de 330 ml de ácido clorhídrico 12,4 N con 350 gramos de urea. La mezcla contiene así aproximadamente 1,4 moles de urea por mol de ácido clorhídrico. Se agita la mezcla, se diluye a 1 litro con agua y se deja en reposo durante aproximadamente 24 horas. La formulación del catalizador resultante tiene una coloración par-

31.7.74



da oscura. No pueden detectarse en absoluto humos de ácido clorhídrico.

Ejemplo 2

5 Para fines de comparación, se compara la formulación del Ejemplo 1 con la del Ejemplo 2 de la Patente de los EE.UU. Núm. 3.011.920, la cual se reproduce a continuación:

	Cloruro de paladio	1 gramo por litro
	Agua	600 ml
10	Acido clorhídrico (12 N)	300 ml
	Estannato de sodio	1,5 gramos
	Cloruro estannoso (1)	37,5 gramos
	(1) 23,5 gramos de estaño por litro	

15 Los ingredientes anteriores se mezclan entre sí en el orden indicado, y se dejan en reposo durante 24 horas a aproximadamente 27°C.

20 Se ponen 200 ml de cada una de las soluciones arriba indicadas en un vaso de precipitados abierto y se borbotea aire a través de cada solución a un caudal de 283 litros por hora. Periódicamente, se extrae una pequeña muestra de cada solución y se valora en cuanto a contenido de estaño. Los resultados se representan gráficamente en la Figura 1 de los dibujos, la cual es un gráfico de contenido en iones estannosos en función del tiempo como se ha descrito arriba. Como puede verse en el dibujo,

25 31.7.74



13

la formulación del Ejemplo 1 indicado en esta memoria tuvo una duración superior a 200 horas, en cuyo momento se interrumpió el ensayo, mientras que la formulación del Ejemplo 2 de la Patente de los EE.UU. Núm. 3.011.920 acusó ya inestabilidad al cabo de aproximadamente 48 horas, momento en que quedaba en solución aproximadamente 1/2 gramo de iones estannosos.

Como se ha indicado arriba, el empleo de iones haluro en exceso permite obtener soluciones de catalizador estables a cierto pH que tienen concentraciones de iones estannosos más bajas que las que podían obtenerse previamente. El producto de adición con urea es también efectivo en la estabilización de tales soluciones, como se muestra por el ejemplo siguiente:

Ejemplo 3

a. Se repite el procedimiento del ejemplo 1, con reducción en la cantidad de cloruro estannoso a 32 gramos por litro de solución (19,2 gramos por litro de estaño). En la valoración inicial, se encontró que había 19,0 gramos por litro de iones estannosos, y al cabo de 45 horas de aireación se encontró que había 11,3 gramos por litro de solución.

b. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero la cantidad de cloruro estannoso se redujo a 6,5 gramos por litro (4,9 gramos por litro de estaño). El cata-



13 400 1974

lizador acusó inestabilidad y se formó un precipitado al cabo de aproximadamente 10 horas.

5 c. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero el contenido de cloruro estannoso se redujo a aproximadamente 3 gramos por litro (1,8 gramos por litro de estaño). El catalizador acusó inestabilidad al cabo de aproximadamente 8 horas.

10 d. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, pero el contenido de cloruro estannoso se redujo a aproximadamente 15 gramos (9,0 gramos por litro de estaño). El catalizador acusó inestabilidad y se formó un precipitado al cabo de aproximadamente 6 horas.

15 e. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, pero se redujo el contenido de cloruro estannoso a 6,5 gramos por litro (4,9 gramos por litro de estaño). El catalizador acusó inestabilidad al cabo de aproximadamente dos horas después de su preparación.

20 f. Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, pero se redujo el contenido de cloruro estannoso a 3 gramos por litro (1,8 gramos por litro de estaño). El catalizador acusó inestabilidad prácticamente desde el mismo momento de su preparación.

25 Se ha encontrado que es preferible utilizar la urea en un exceso molar relativamente grande con respecto al ácido halohídrico. Se cree que la razón de esto

31.7.74

13 APO



es que con ello se impide la disociación del producto de adición. Las ventajas se ilustran en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 4

5 Se prepararon seis formulaciones de catalizador de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el contenido de urea (y por consiguiente la proporción de urea a ácido clorhídrico) se varió a fin de mostrar el efecto de la urea sobre la estabilidad de la solución. La proporción molar de urea a ácido clorhídrico, y la variación del contenido en iones estannosos como consecuencia de la exposición al aire, se indican en la tabla siguiente:

10

Proporción Urea:HCl	Contenido en iones estannosos (gramos/litros)				
	0 horas	20 horas	40 horas	60 horas	140 horas
0:1	24,0	12,0	3,5	inestable(1)	inestable
0,5:1	20,4	13,5	8,6	3,2	inestable
1:1	19,6	14,0	11,2	9,4	inestable
2:1	19,9	14,2	14,2	12,3	3,8
3:1	20,8	17,1	16,1	14,2	10,4
4:1	20,8	17,1	17,1	16,1	10,4

(1)Inestable: El catalizador acusa inestabilidad cuando el contenido de iones estannosos desciende por debajo de 1 gramo por litro.

25

31.7.74

18 OCT 1974

5 Para ilustrar la correlación entre la proporción de urea a hidrácido halogenado y el contenido en iones estannosos, en la tabla anterior, se ha representado en la Figura 2 dicha proporción en función del contenido en iones estannosos al cabo de 40 horas. Como puede verse en el dibujo, cuanto mayor es la proporción de urea a ácido clorhídrico, tanto mayor es el contenido de iones estannosos al cabo de 40 horas de aireación de la solución.

10 De lo que antecede, puede deducirse que los resultados óptimos se obtienen para las proporciones mayores de urea a ácido clorhídrico, si bien cuando el contenido de urea excede de tres moles por mol de ácido clorhídrico se obtiene poca o ninguna mejora.

Ejemplo 5

15	Cloruro de paladio	0,25 gramos por litro
	Cloruro estannoso	3,2 gramos por litro
	Acido clorhídrico (12 N)	2,5 ml
	Cloruro de sodio	250 gramos por litro
	Estannato de sodio	0,5 gramos por litro
20	Urea	50 gramos por litro
	Agua	hasta 1 litro de solución

25 La solución anterior tenía un pH de 1,2. Se mantuvo estable durante más de 150 horas con exposición al aire del mismo modo que en el ejemplo 1. La comparación



de este ejemplo con el ejemplo 3, párrafo c, arriba indicado, muestra los resultados sustancialmente mejorados que se logran utilizando el pH más alto.

5 Una ventaja principal de una solución diluida tal como la de este ejemplo 5 es la ventaja económica, en especial por lo que se refiere al chapado sobre plásticos, donde las pérdidas por escurriduras constituyen un problema. Asimismo, tales soluciones pueden reponerse con soluciones moderadamente concentradas sin un aumento sustancial de volumen.

10

Las formulaciones de esta invención encuentran sustancialmente las mismas aplicaciones que las formulaciones de catalizadores de la técnica anterior, tales como las que se han descrito en la Patente de los EE.UU. Núm. 3.011.920, antes citada. Como un ejemplo específico de un procedimiento de fabricación completo de acuerdo con esta invención, se da el siguiente, que corresponde a un sustrato estratificado de plástico chapado de cobre, provisto de agujeros pasantes en puntos deseados:

15

20

Ejemplo 6

(1) Limpieza previa del sustrato de cobre:

a. Limpiar el sustrato por inmersión en un decapante alcalino caliente, y enjuagar en agua limpia.

25

b. Decapar en un baño ácido con un mordiente para cobre, por ejemplo, un baño de cloruro cúprico-ácido

31.7.74



clorhídrico, y enjuagar.

c. Sumergir en una solución de ácido clorhídrico al 10% en volumen para eliminar los residuos, y enjuagar.

5

(2) Catálisis:

Sumergir el sustrato limpio durante 30 segundos o más en la solución del catalizador de acuerdo con el ejemplo 1, con lo que se catalizan tanto las superficies de cobre como la superficie del plástico expuesta en las paredes de los agujeros pasantes. Enjuagar.

10

(3) Aceleración (opcional):

Sumergir en una solución de aceleración ácida, por ejemplo, solución de ácido fluobórico al 10%, durante un minuto o más, y enjuagar.

15

(4) Deposición del metal:

Sumergir la superficie catalizada en la solución de deposición del metal deseado, por ejemplo, un baño de cobre tal como el del ejemplo 1 de la Patente de los EE.UU. Núm. 3.329.512, que se incluye aquí como referencia, durante un tiempo suficiente para que se forme el espesor deseado de revestimiento metálico. Enjuagar a fondo, y secar.

20

(5) Galvanoplastia:

Sumergir el sustrato revestido en una solución al 10% de ácido clorhídrico para garantizar un re-

25



vestimiento de cobre limpio, enjuagar y depositar cobre galvánicamente sobre el revestimiento no electrolítico hasta que se obtiene un espesor deseado.

5 Con este procedimiento, se proporcionan revestimientos uniformes y resistentes de metal conductor sobre el sustrato, tanto sobre la superficie de plástico expuesta en los agujeros pasantes como sobre las superficies de metal, sin necesidad de retirar el revestimiento de metal procedente de la operación de chapado antes de
10 someter aquél a la galvanoplastia.

Ejemplo 7

Se repite el procedimiento del ejemplo 6, empleando la formulación catalítica del ejemplo 5 en sustitución de la del ejemplo 1, con resultados semejantes.

15 Para la deposición sobre superficies no chapadas, de naturaleza no metálica, se puede emplear el procedimiento siguiente.

Ejemplo 8

(1) Catálisis:

20 Sumergir el sustrato durante 30 segundos o más en la formulación catalítica del ejemplo 1 arriba indicado, y enjuagar.

(2) Aceleración:

25 Sumergir el sustrato catalizado en un acelerador alcalino, por ejemplo carbonato de sodio al 5%,



durante 1 minuto o más, y enjuagar.

(3) Deposición del metal:

Sumergir el substrato catalizado en la solución de deposición del metal deseado, por ejemplo, en la formulación del ejemplo 1 de la Patente de los EE.UU. Núm. 3.424.597 que se incorpora aquí como referencia, durante un tiempo suficiente para que se forme el espesor deseado de revestimiento metálico. Enjuagar concienzudamente y secar.

10

Ejemplos 9 a 26

15

20

25

Se preparan soluciones de catalizador que contienen 0,25 g/l de cloruro de paladio, 10 g/l de cloruro estannoso y 0,5 g/l de cloruro estánnico, y las cantidades de los restantes materiales abajo indicadas, en cantidad suficiente de agua para completar 1 litro. Varias placas de acrilonitrilo-butadieno-estireno se lavan por frotado a cepillo, se enjuagan, se limpian con un detergente para separar la grasa y el aceite, se enjuagan de nuevo, se sumergen en ácido clorhídrico al 10% en volumen, se sumergen luego directamente en las diversas composiciones de catalizador durante 30 segundos, se vuelven a enjuagar, se sumergen durante 1 minuto en una solución de Acelerador 19, que puede adquirirse de Shipley Company, se enjuagan una vez más, se sumergen en un baño de chapa-do no electrolítico como en el ejemplo 6 y se someten a

31.7.74



Ejemplos 27 a 30

5 Estos ejemplos ilustran la preparación del catalizador utilizado para la obtención de las Figuras 3 y 4 de los dibujos. Se prepararon cuatro soluciones madre y se etiquetaron sucesivamente del 1 al 4. Las soluciones tenían las composiciones siguientes:

Solución Núm.	1	2	3	4
Cloruro de paladio (g)	1	1	1	1
Cloruro estannoso (g)	10	25	50	75
10 Urea (g)	50	50	50	50
Acido clorhídrico (37%; ml)	80,6	80,6	80,6	80,6
Agua	Hasta 1 litro			

15 Las formulaciones se prepararon disolviendo el cloruro de paladio en el ácido clorhídrico y en la mitad del agua. Se añadió luego el cloruro estannoso muy lentamente con agitación, y se dejó envejecer la solución resultante hasta que se obtuvo una coloración parda oscura. Se añadió entonces el resto del agua. El pH de la solución resultante era 0.

20 Cada una de las formulaciones arriba indicadas se dividió en diez porciones iguales (de 100 ml cada una) y se añadió cloruro de litio a todas y cada una de ellas para llevar la concentración total a una cantidad deseada. Todos y cada uno de los catalizadores así formados se valoraron luego con bicarbonato de sodio para neu-

25
31.7.74

13



5 tralizar el ácido hasta un punto en el que se apreció tur-
 bidez. Se consideró que éste era el punto de precipita-
 ción. Los cloruros introducidos procedentes de cada uno
 de los componentes ácido clorhídrico, cloruro estannoso
 y cloruro de litio, así como los cloruros totales y el
 punto de precipitación se indican en la tabla siguiente.
 Con referencia a la tabla, debe entenderse que las concen-
 10 traciones de cloruros se dan en moles por 100 ml de solu-
 ción, aunque en la Figura 3 de los dibujos dichos valores
 se han convertido en moles por litro. Además, con referen-
 cia a la Figura 3, el primer punto de la curva representa
 un punto de precipitación conocido para un catalizador
 que tiene un pH de 0,9, y se obtuvo a partir de una formu-
 lación que tenía una concentración inicial mayor de ácido
 15 clorhídrico.

Identifica- ción de la Solución.	(Cl ⁻) HCl	(Cl ⁻) _s SnCl ₂	(Cl ⁻) LiCl	(Cl ⁻) T	Punto de precipita- ción (pH)
20 1-1	0,100	0,010	0	0,110	1,3
1-2	0,100	0,010	0,090	0,200	1,7
1-3	0,100	0,010	0,190	0,300	1,9
1-4	0,100	0,010	0,290	0,400	2,3
1-5	0,100	0,010	0,390	0,500	2,7
25 1-6	0,100	0,010	0,490	0,600	3,0

31.7.74

13 AGO. 1974



Identificación de la Solución.	(Cl ⁻) HCl	(Cl ⁻) SnCl ₂	(Cl ⁻) LiCl	(Cl ⁻) T	Punto de precipitación (pH)	
5	1-7	0,100	0,010	0,590	0,700	3,3
	1-8	0,100	0,010	0,690	0,800	3,5
	2-1	0,100	0,026	0	0,126	1,1
	2-2	0,100	0,026	0,074	0,200	1,4
	2-3	0,100	0,026	0,174	0,300	1,4
	2-4	0,100	0,026	0,274	0,400	2,1
20	2-5	0,100	0,026	0,374	0,500	2,3
	2-6	0,100	0,026	0,474	0,600	2,5
	2-7	0,100	0,026	0,574	0,700	2,8
	2-8	0,100	0,026	0,674	0,800	3,1
	3-1	0,100	0,052	0	0,152	1,1
15	3-2	0,100	0,052	0,048	0,200	1,3
	3-3	0,100	0,052	0,148	0,300	1,6
	3-4	0,100	0,052	0,248	0,400	1,9
	3-5	0,100	0,052	0,348	0,500	2,0
	3-6	0,100	0,052	0,448	0,600	2,3
20	3-7	0,100	0,052	0,548	0,700	2,5
	3-8	0,100	0,052	0,648	0,800	2,7
	4-1	0,100	0,078	0	0,178	1,2
	4-2	0,100	0,078	0,022	0,200	1,2
	4-3	0,100	0,078	0,122	0,300	1,2
25	4-4	0,100	0,078	0,222	0,400	1,6

31.7.74



Identificación de la Solución.	(Cl ⁻) HCl	(Cl ⁻) SnCl ₂	(Cl ⁻) LiCl	(Cl ⁻) T	Punto de precipitación (pH)
4-5	0,100	0,078	0,322	0,500	1,7
4-6	0,100	0,078	0,422	0,600	1,9
4-7	0,100	0,078	0,522	0,700	2,0
4-8	0,100	0,078	0,622	0,800	2,3

Las curvas de la Figura 3 son aproximaciones, dado que el punto de precipitación se observó a simple vista y está sujeto a los errores experimentales. La explicación de los resultados de esta serie de experimentos se ha indicado arriba y no se repetirá aquí.

Algunas de las formulaciones anteriores se prepararon otra vez, aun cuando la concentración total de iones cloruro se incrementó en 0,1 moles por 100 ml, de tal modo que la concentración total de iones cloruro excediese a la concentración de iones cloruro en el punto de precipitación. La estabilidad de estas formulaciones se determinó vertiendo una porción de la formulación en una cápsula petri y dejando la cápsula petri expuesta al aire durante un período de tiempo prolongado. De esta manera, la formulación del catalizador tenía un área superficial expuesta relativamente grande. El catalizador se dejó expuesto al aire de este modo hasta que hubo transcurrido



el tiempo necesario para que se formase un precipitado. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla siguiente:

	Identificación de la solución	Tiempo transcurrido hasta la precipitación (horas)	Película plateada
5	1-1	170	No
	1-4	50	No
10	1-8	5	Si
	2-1	200	No
	2-4	200	No
	2-8	25	No
	3-1	200	No
15	3-4	165	No
	3-8	15	No
	4-1	200	No
	4-4	200	No
	4-8	200	No

20

Los catalizadores que tienen números de identificación de la solución que comienzan con 1 eran menos estables que los restantes catalizadores, a causa de su baja concentración de iones estannosos. Sólo uno de los catalizadores exhibió una película plateada caracte-

25

31.7.74



13

AGO

1974

rística de un catalizador dejado expuesto al aire durante un período de tiempo largo.

5 Para demostrar las propiedades funcionales del catalizador de estos ejemplos, se adoptó la secuencia de chapado del Ejemplo 6 anterior para el chapado de un material base epoxídico para un cuadro de circuito chapado en cobre, provisto de un conjunto desordenado de agujeros pasantes. Los catalizadores utilizados fueron los descritos en la tabla inmediatamente anterior. Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 6, todas y cada una de las formulaciones de catalizadores ensayadas proporcionaron un revestimiento uniforme y resistente de metal conductor sobre la superficie de plástico expuesta en los agujeros pasantes y sobre el revés del material base para el cuadro del circuito, así como sobre el revestimiento de cobre. No hubo necesidad alguna de eliminar el revestimiento de metal depositado sobre el chapado de cobre antes de proceder a la galvanoplastia, dado que la unión entre el chapado de cobre y el depósito de cobre no electrolítico era muy fuerte.

10

15

20

Debe observarse que los resultados obtenidos aquí son muy similares a los resultados obtenidos con formulaciones exentas de urea, debido a que, al p^H relativamente alto utilizado, la función de la urea es de menor importancia.

25

13 A27



Ejemplos 31 a 34

	Solución Núm.	31	32	33	34
	Cloruro de paladio (g)	3	3	3	3
	Cloruro estannoso (g)	30	75	150	225
5	Acido clorhídrico (12 N, ml)	24,2	24,2	24,2	24,2
	Urea	100	100	100	100
	Cloruro de sodio (g)	174	174	174	174
	Agua	Hasta 3 litros			

10 Las formulaciones anteriores se prepararon disolviendo el cloruro de paladio y el cloruro de sodio en la mitad del volumen de agua. Se mezcló después la urea con el cloruro estannoso y se añadió en una cantidad inicial tal que hubiese un exceso, y el resto se añadió

15 lentamente con agitación. Se dejaron luego envejecer las soluciones hasta que se obtuvo una coloración parda. Se dividieron después las soluciones en tres porciones iguales de 1 litro y se añadió luego cloruro de sodio adicional en una cantidad dada a cada una de las soluciones se

20 paradas. Los catalizadores se valoraron después con bicarbonato de sodio para aumentar el pH y determinar el punto de precipitación del catalizador. La tabla siguiente da la identificación de la solución, el contenido de cloruros de cada uno de los componentes ácido clorhídrico, cloruro estannoso y cloruro de sodio, el contenido total de cloru

25

31.7.74

13 JUN 1974

ros y los puntos de precipitación del catalizador.

	Identifi cación de la solución	(Cl ⁻) _{HCl}	(Cl ⁻) _{SnCl₂}	(Cl ⁻) _{NaCl}	(Cl ⁻) _T	Punto de pre cipita ción (pH)
5	31-1	0,1	0,10	1,00	1,20	1,4
	31-2	0,1	0,10	1,80	2,00	1,7
	31-3	0,1	0,10	3,80	4,00	2,3
	32-1	0,1	0,26	1,00	1,36	1,3
	32-2	0,1	0,26	1,64	2,00	1,6
10	32-3	0,1	0,52	3,64	4,00	2,1
	33-1	0,1	0,52	1,00	1,62	1,3
	33-2	0,1	0,52	1,38	2,00	1,5
	33-3	0,1	0,52	3,38	4,00	1,9
	34-1	0,1	0,78	1,00	1,88	0,9
15	34-2	0,1	0,78	1,12	2,00	0,9
	34-3	0,1	0,78	3,12	4,00	1,3

De lo que antecede, puede deducirse que los resultados obtenidos son similares a los obtenidos en los Ejemplos 1 a 4. Además, todos y cada uno de los catalizadores indicados en la tabla inmediatamente anterior eran altamente efectivos en cuanto a catalizar un substrato en el procedimiento de metalización arriba descrito.

En los Ejemplos 31 a 34 antes citados, la concentración máxima de iones cloruro extraños es aproximada

31.7.74



mente de 4,5 moles por litro de solución, debido a la solubilidad limitada del cloruro de sodio. De acuerdo con ello, utilizando cloruro de sodio, el máximo pH posible que puede alcanzarse con 10 gramos de cloruro estannoso por litro de solución es aproximadamente 2,5.

Como en los ejemplos antes citados, la presencia de urea produce un efecto menos acusado sobre la estabilidad de la formulación debido al pH relativamente alto empleado.

A continuación se dan ejemplos de formulaciones comprendidas dentro del alcance de la invención. Todas ellas son capaces de catalizar un substrato siguiendo el procedimiento arriba descrito.

Ejemplo 35

15	Nitrato de paladio (g)	1
	Nitrato estannoso (g)	25
	Acido fluobórico (48%; ml)	50
	Cloruro de calcio (g)	100
	Urea (g)	200
20	Agua	Hasta 1 litro

Ejemplo 36

	Sulfato de paladio (g)	1
	Sulfato estannoso (g)	25
25	Acido sulfúrico (ml)	20

31.7.74

13 AGO.



Bromuro de calcio (g)	100
Urea	200
Agua	Hasta 1 litro

Ejemplo 37

5	Cloruro de paladio (g)	0,5
	Fluoborato estannoso (g)	50
	Acido fluobórico (48%; ml)	50
	Cloruro de calcio (g)	200
	Urea	100
10	Agua	Hasta 1 litro

Ejemplo 38

	Bromuro de paladio (g)	0,50
	Bromuro estannoso (g)	25
	Acido bromhídrico (48%; ml)	100
15	Bromuro de sodio (g)	150
	Urea	50
	Agua	Hasta 1 litro

Ejemplo 39

	Bromuro de paladio (g)	0,50
20	Sulfato estannoso (g)	50
	Acido fluobórico (48%; ml)	35
	Bromuro de magnesio	250
	Urea	250
	Agua	Hasta 1 litro

25

31.7.74

Ejemplo 40

	Cloruro de oro (g)	1
	Cloruro estannoso	25
	Acido clorhidrico (37%; ml)	10
5	Cloruro de sodio (g)	200
	Urea	100
	Agua	Hasta 1 litro

Ejemplo 41

	Cloruro de platino (g)	1
10	Cloruro estannoso (g)	25
	Acido clorhidrico (37%; ml)	10
	Cloruro de sodio (g)	200
	Urea	100
	Agua	Hasta 1 litro

15 Ejemplo 42

	Sulfato de rodio (g)	1
	Sulfato estannoso (g)	25
	Acido sulfúrico (96%; ml)	3
	Cloruro de sodio (g)	200
20	Urea	100
	Agua	Hasta 1 litro

Ejemplo 43

	Cloruro de paladio (g)	0,5
	Cloruro de platino (g)	0,5
25	Cloruro estannoso (g)	25

31.7.74



Acido clorhídrico (37%; ml)	25
Cloruro de sodio (g)	100
Urea	250
Agua	Hasta 1 litro

5

Ejemplos 44 a 46

Los ejemplos siguientes ilustran un catalizador con una concentración muy baja de iones estannosos:

	<u>44</u>	<u>45</u>	<u>46</u>
Cloruro de paladio (g)	0,25	0,25	0,25
10 Cloruro estannoso (g)	3,2	3,2	3,2
Acido clorhídrico (37%; ml)	2,0	10	80
Cloruro de sodio (g)	200	200	200
Urea	100	100	100
Agua	Hasta 1 litro		

15

Todos los catalizadores anteriores se prepararon de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 37. La formulación del Ejemplo 44 permaneció estable en una cápsula petri expuesta al aire durante un período de 105 horas; la formulación del Ejemplo 45 permaneció estable durante un período de 83 horas, y la del Ejemplo 46 durante un período de 72 horas.

20

Si bien se han mostrado y descrito las realizaciones particulares de la presente invención, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse cambios y modificaciones sin apartarse de la invención en

25



sus aspectos más amplios. Por consiguiente, se pretende que la memoria descriptiva sea interpretada como ilustrativa únicamente, y no en ningún sentido limitativo.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el día 14 de Noviembre de 1973, bajo el Nº 415.526 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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

20

1ª.- Procedimiento para estabilizar un catalizador para catalizar un substrato antes de la deposición no electrolítica de un metal, comprendiendo dicho catalizador el producto de (1) iones de un metal catalítico, (2) iones estannosos en una cantidad en exceso molar con respecto a dichos iones de un metal catalítico, (3) iones de

25

haluro, y (4) iones hidrógeno en una cantidad suficiente

22.1.76

Rz



para proporcionar una formulación que tiene un pH menor que aproximadamente 3,5, comprendiendo dicho procedimiento añadir urea a dicha composición de catalizador, siendo la concentración de urea tal que la proporción molar de urea a iones hidrógeno sea al menos de 1 a 10.

5

2^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a, en el que los iones del metal catalítico son iones de paladio en una concentración que no excede de 8 gramos por litro.

10

3^a.- El procedimiento de la reivindicación 2^a, en el que los iones estannosos proceden de cloruro estannoso y la proporción molar de iones estannosos a iones de paladio varía entre 2:1 y 100:1.

15

4^a.- El procedimiento de la reivindicación 3^a, en el que la proporción varía entre 10:1 y 40:1.

5^a.- El procedimiento de la reivindicación 1^a, en el que los iones hidrógeno proceden de ácido clorhídrico.

20

6^a.- El procedimiento de la reivindicación 5^a, en el que el pH varía entre aproximadamente 0,9 y 3,5.

7^a.- El procedimiento de la reivindicación 5^a, en el que el pH varía entre aproximadamente 0,9 y 2,5.

25

8^a.- El procedimiento de la reivindicación 5^a, en el que el pH es inferior al punto de precipitación del catalizador y la concentración total de iones cloruro es-



tá comprendida entre 0,2 moles en exceso con respecto a la concentración de iones cloruro proporcionada por todos los restantes componentes del catalizador y la concentración de saturación.

5 9ª.- El procedimiento de la reivindicación 8ª, en el que la concentración total de iones cloruro está comprendida entre 0,5 moles en exceso con respecto a la concentración de iones cloruro proporcionada por todos los restantes componentes del catalizador y la concentración
10 de saturación.

10ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en el que la concentración total de iones cloruro está comprendida entre al menos 0,2 moles en exceso con respecto a la requerida para evitar la formación de un precipitado, y la concentración de saturación.
15

11ª.- El procedimiento de la reivindicación 7ª, en el que la concentración total de iones cloruro está comprendida entre al menos 0,5 moles en exceso con respecto a la requerida para evitar la formación de un precipitado, y la concentración de saturación.
20

12ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que la concentración de urea es tal que la proporción molar de urea a ácido varía entre 1:1 y 10:1.

25 13ª.- PROCEDIMIENTO PARA ESTABILIZAR UN CATALIZADOR.

22.1.76

PS



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de cincuenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -6 FEB. 1970
P.A.

Oscar de Lizaburu
Por Poder

22.1.76
ACM.

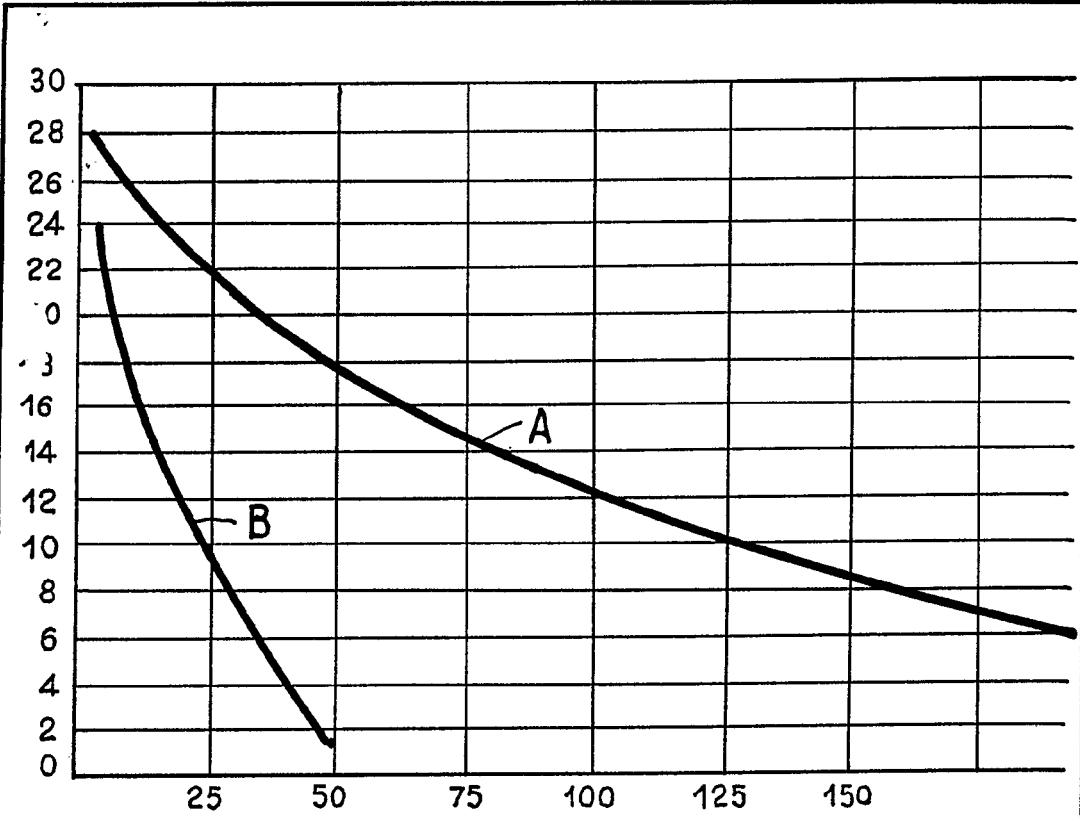


Fig: 1

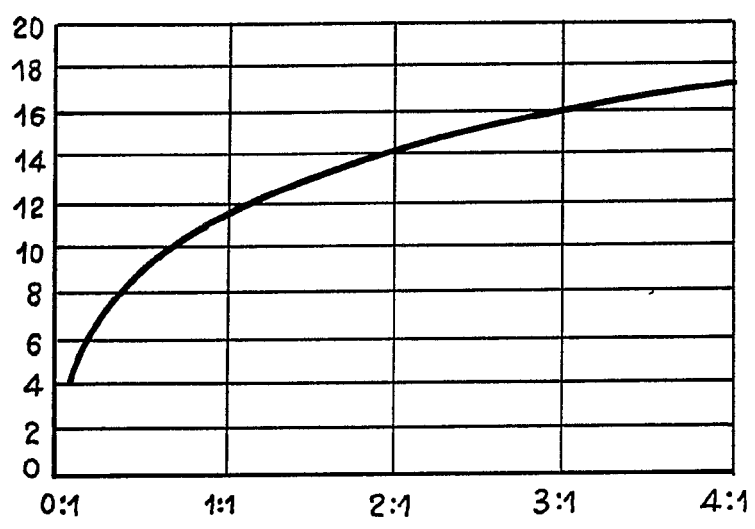


Fig: 2

Oscar de Rizzabury
Por P. 57840

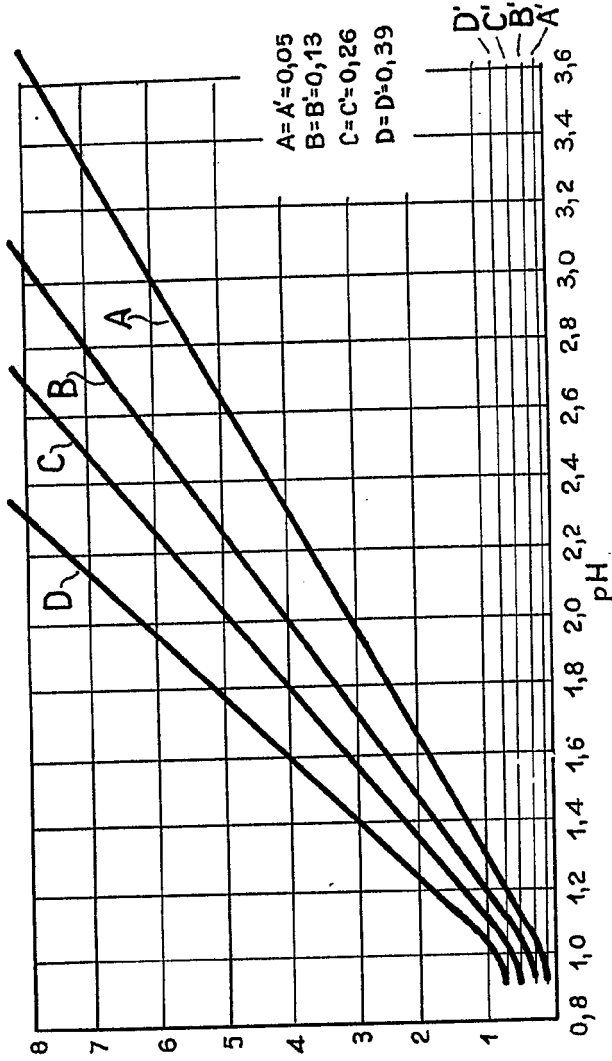


Fig: 3

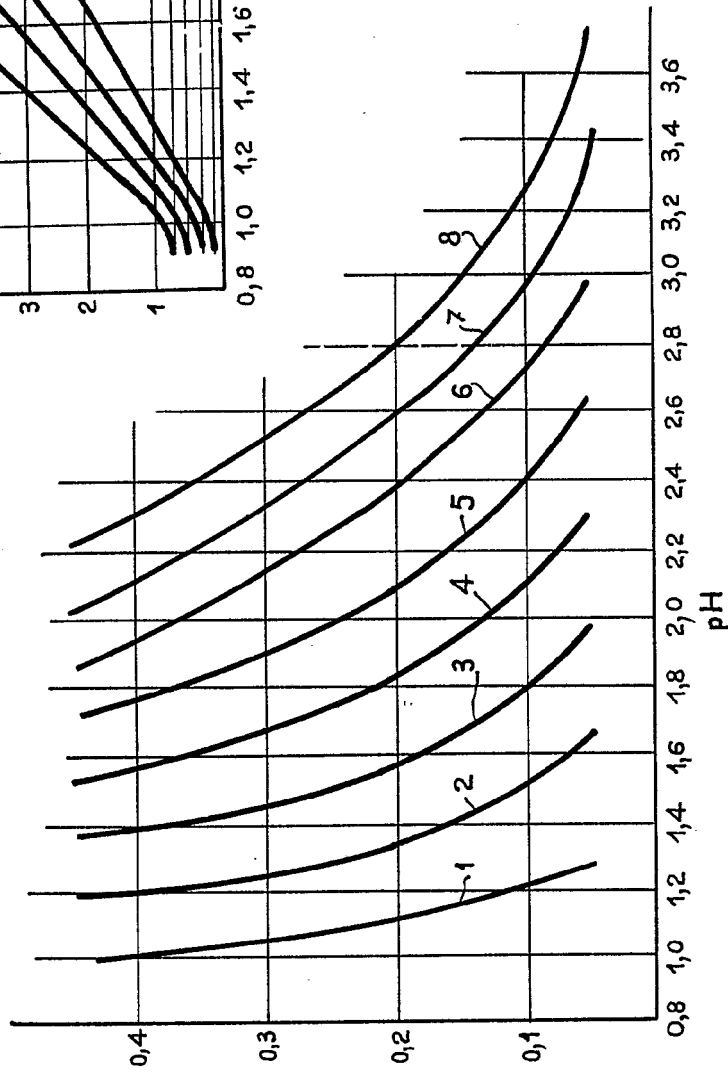


Fig: 4

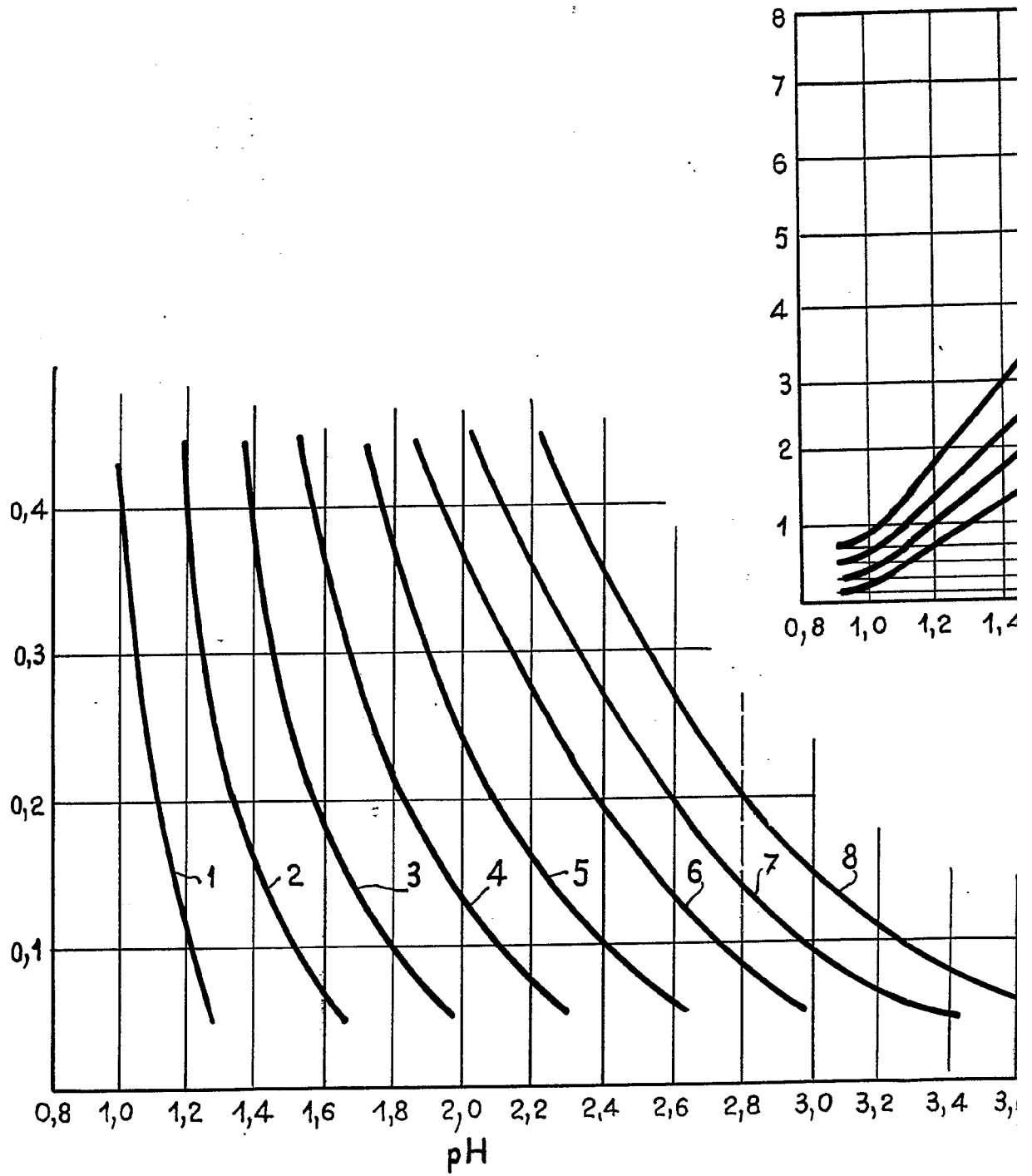


Fig: 4

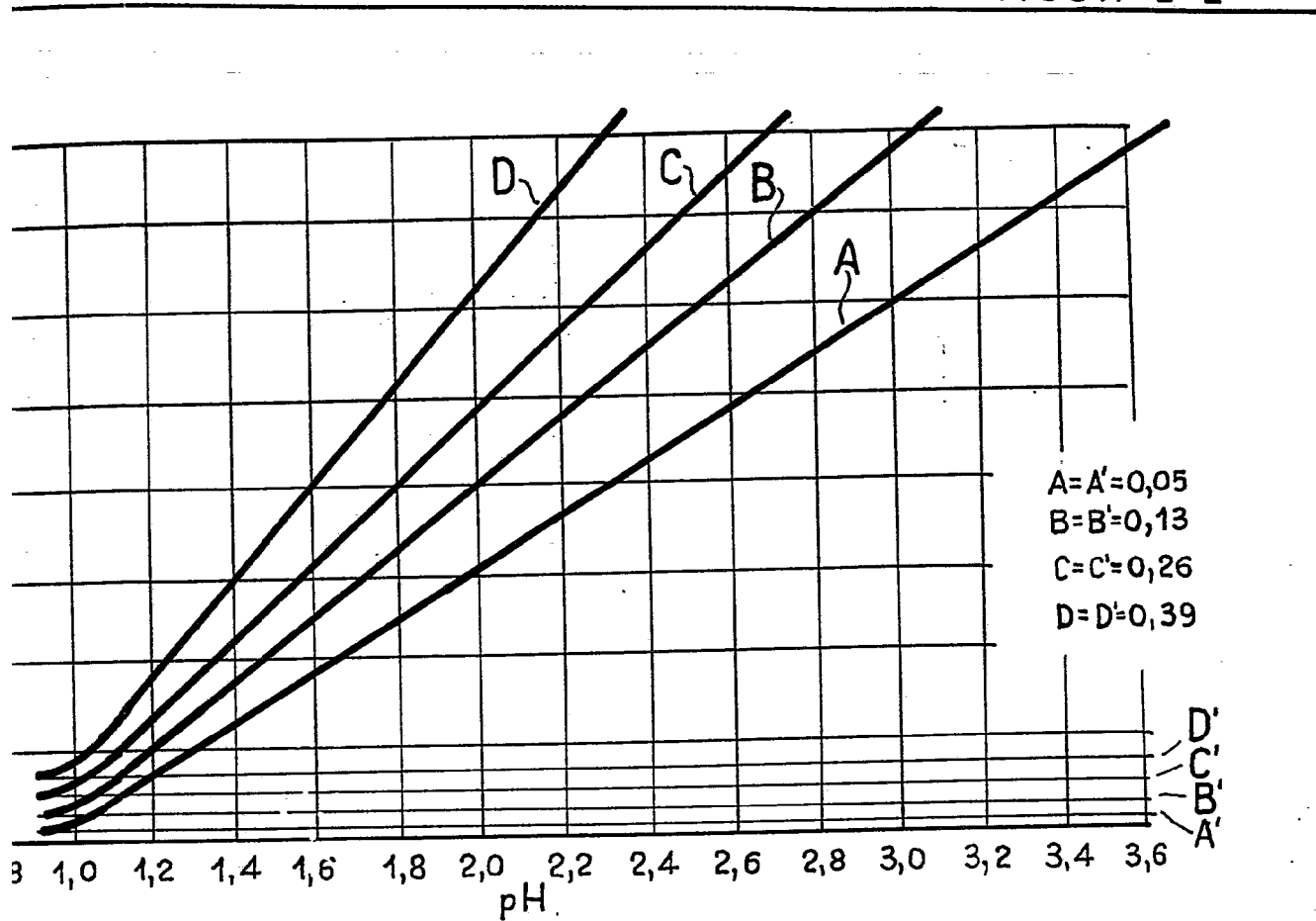
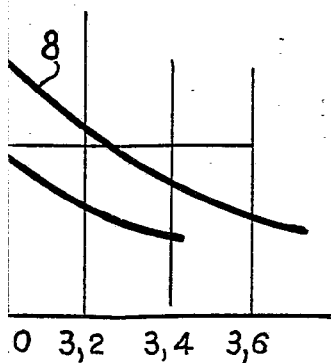


Fig: 3



Óscar A. Elizabur
Per Fed