

428.820



CO9K//C23C

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KOLLMORGEN CORPORATION, de nacionalidad
estadounidense, domiciliada en Glen Cove,
New York, USA; por : "PROCEDIMIENTO PARA
LA PREPARACION DE SENSIBILIZADORES PARA
DEPOSICION NO ELECTROLITICA DE METALES".

Este invento se refiere a un procedimiento para la
preparación de soluciones sensibilizadoras que comprenden com-
puestos de metal noble estabilizados. Estas soluciones se uti-
lizan para hacer a las superficies de un substrato catalíticas
5 con respecto a la recepción de un metal depositado por medios
no electrolíticos.

La deposición no electrolítica de un metal sobre un
substrato metálico o sobre un substrato no metálico requiere
usualmente tratar de modo previo al substrato para hacerlo cata-
lítico con respecto a la recepción de dicho depósito. Se han
10 desarrollado a lo largo de los años diversos métodos que emplean
composiciones sensibilizadoras particulares.

Una de las primeras innovaciones empleaba una plura-



5 lidad de baños en que el substrato era sometido a un procedi-
miento que entrañaba primero la inmersión en una solución de
cloruro estannoso, seguida por una segunda inmersión en una so-
lución ácida de cloruro de paladio. Más recientemente, se ha
propuesto un procedimiento unitario de tratamiento que emplea
una dispersión coloidal de partículas metálicas de metal noble,
por ejemplo partículas de paladio metálico y un metal poliva-
lente del grupo IV, por ejemplo estaño, véase Shipley, patente
de los Estados Unidos 3.001.920. Se proporcionó una mejora sus-
10 tancial con el desarrollo de soluciones verdaderas, ópticamente
transparentes, de complejos de un metal noble y de metales del
grupo IV. (Véanse, por ejemplo, los productos de reacción de
 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{SnCl}_2$ y sensibilizadores afines descritos en Zablisky,
patente de los Estados Unidos 3.672.938. Estos últimos se pro-
15 porcionan tanto en forma concentrada, véase Zablisky, patente
de los Estados Unidos 3.682.671 como en una forma de polvo seco
que puede ser disuelto para formar una solución sensibilizadora,
véase Zablisky, patente de los Estados Unidos 3.672.923. Todas
estas patentes se incorporan aquí como referencia para ahorrar
20 una descripción innecesariamente detallada de componentes, pro-
porciones, métodos para utilizarlos y similares.

El antiguo procedimiento de baños múltiples, si bien
efectúa con facilidad la sensibilización, deposita un recubri-
miento por evaporación rápida del metal noble sobre substratos
25 metálicos. El metal noble aplicado de este modo como recubri-
miento por evaporación rápida a partir del baño de sensibiliza-
ción, constituye la causa de una pérdida de estabilidad y de
un cambio de concentración de la sal de metal noble. Con el fin



de mantener la actividad catalítica, se requiere la frecuente
adición a dichos baños de la solución portadora de metal noble.
Es evidente que esto aumenta el costo del procedimiento de ba-
ños múltiples. Además, cualquier recubrimiento por evaporación
5 rápida de metal noble conduce normalmente a un bajo grado de
adherencia, afectando materialmente de este modo a la resisten-
cia de unión y de exfoliación de cualquier depósito metálico
subsiguiente, formado por medios no electrolíticos.

El procedimiento de baño coloidal de la patente de
10 Shipley, por otro lado, si bien supera con frecuencia el proble-
ma del recubrimiento por evaporación rápida, tiene una reactivi-
dad disminuída en el sentido de que se necesitan mayores concen-
traciones de metal noble y de que el baño requiere períodos de
tiempo más largos para su sensibilización. Además, se necesitan
15 coloides metálicos dobles para mejorar la estabilidad. Además
de ello, a causa de que el metal noble está presente en forma
coloidal, no pueden prepararse dispersiones diluibles con altas
concentraciones del coloide, ni se pueden transportar ni alma-
cenar debido a la destrucción de la dispersión coloidal por flo-
20 culación. Tal como se explica en las patentes 3.682.671 y
3.672.923 arriba mencionadas, formas concentradas o secas de
los sensibilizadores unitarios del baño son útiles de modo úni-
co en su género ya que se hacen mínimos los costos de transporte
y de almacenamiento; asimismo, las soluciones del procedimiento
25 son mantenidas y conservadas de manera más simple. Una desven-
taja principal de dichas soluciones consiste en que tienden a
ser inestables, especialmente al ser expuestas al aire. Después
de unas pocas semanas, en dichas condiciones, el metal noble



tiende a separarse desde la solución en forma de una película metálica sobre la superficie de la solución y algunas veces en forma de un precipitado granular. Si la solución, en este estado, es utilizada para sensibilizar superficies para subsiguiente chapado no electrolítico por inmersión de las superficies en la solución, después de su retirada la superficie es recubierta con una capa del metal noble que no puede ser eliminada con facilidad por enjuagado. Si el chapado no electrolítico se efectúa sin eliminar el recubrimiento de metal noble, el metal chapado tiene mala adherencia a la superficie situada debajo.

En la patente británica 1.174.851, se proporcionan soluciones sensibilizadoras del tipo unitario que tienen estabilidad mejorada, meramente añadiendo un compuesto orgánico que comprende el grupo hidroxilo, soluble en agua, en calidad de estabilizador, por ejemplo un alcohol, glicerina, un azúcar, y similares. De acuerdo con dicha patente británica, los mejores estabilizadores comprenden compuestos aromáticos que comprenden el grupo hidroxilo, tales como resorcina, catequina, quinol y similares, ya que éstos se pueden utilizar en concentraciones algo más bajas que los alcoholes, azúcares, etc. Estos compuestos aromáticos que contienen hidroxilo, solubles en agua, igual que los otros, han de ser meramente añadidos a la solución sensibilizadora después de que ésta haya sido preparada, y se dice que esta solución estabilizadora ha sido hecha estable para por lo menos cinco meses. En la patente británica mencionada no hay ninguna sugerencia acerca de ninguna necesidad de reunir los ingredientes de cualquier manera específica, y dicha patente calla acerca del aspecto y especialmente del color de las soluciones sensibilizadoras estabilizadas.



374

Incluso aunque la patente británica mencionada proporciona una solución sensibilizadora activa y estable, si el compuesto que contiene el grupo hidroxilo es meramente añadido a la solución sensibilizadora en las concentraciones especificadas, las soluciones son bastante lentas en su actividad sensibilizadora, requiriéndose usualmente tiempos de inmersión de 15 a 20 minutos. Además, después de un almacenamiento prolongado, todavía hay una cierta tendencia a que precipite metal noble desde la solución y provoque las desventajas arriba enumeradas.

Se ha descubierto ahora que si un compuesto aromático que contiene el grupo hidroxilo, del tipo descrito en la patente británica, es añadido de una manera nueva y en el momento apropiado mientras se prepara un sensibilizador de complejo de metal soluble del tipo descrito y reivindicado, en las patentes antedichas de Zeblicky, se produce un producto de reacción que aparentemente incluye el compuesto aromático que contiene el grupo hidroxilo. Dichas soluciones poseen inesperadamente un aumento sustancial en la velocidad de sensibilización que es, en algunos casos, el doble de rápida que la mejor de las descritas en la técnica anterior. Además, y particularmente con respecto al sensibilizador estabilizado de la patente británica 1.174.851, hay una mejora sustancial en la estabilidad y se forma un producto con propiedades superiores. Se forma en el presente caso un producto diferente a causa de las diferencias de color que seguidamente se describirán, y éstas son debidas presumiblemente a la presencia de un complejo que comprende el metal noble y el compuesto aromático que contiene el grupo hidroxilo. En el caso de paladio y resorcina, por ejemplo, puede formarse un complejo



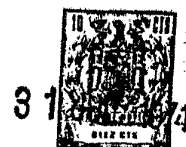
rojo, y este color no ha sido observado hasta ahora con estos componentes.

5 A la vista de la mencionada patente británica es sorprendente que no sean activos todos los compuestos que contienen hidroxilo. Por ejemplo, el isopropanol especificado como un estabilizador preferido en el caso mencionado no producirá el nuevo producto de reacción descubierto por los solicitantes de la presente patente.

10 Correspondientemente, un objeto principal del presente invento es proporcionar una nueva composición sensibilizadora que es altamente activa y estable, así como procedimientos que utilicen dicha composición para efectuar la sensibilización de un substrato con el fin de hacerlo catalítico con respecto a la recepción de un depósito no electrolítico de metal. Entra en
15 consideración también proporcionar dichos sensibilizadores en la forma de concentrados y sólidos diluibles secos, tal como se describe generalmente en las oportunas patentes de Zeblysky arriba mencionadas.

20 Objeto del presente invento es asimismo proporcionar nuevas y útiles composiciones estabilizadas que tienen mayor actividad como sensibilizadoras y que son muy resistentes con relación a los efectos de la contaminación. Dichas composiciones proporcionan sensibilizadores más estables con mayor economía en la utilización de materiales.

25 De acuerdo con el presente invento se proporcionan soluciones sensibilizadoras para sensibilizar una superficie con respecto a la deposición de una capa metálica adherente formada por medios no electrolíticos, disolviendo en un medio lí-



quido una cantidad catalítica y eficaz de un producto de reacción de la fórmula general:



5 en que A es un ión de un metal noble seleccionado de los de los periodos quinto y sexto de los Grupos VIII y IB de la Tabla Periódica de los Elementos; D es un metal del Grupo IV de la Tabla Periódica de los Elementos que es capaz de tener dos estados de valencia; E es un anión capaz de formar un complejo estable con los componentes A y D; y G es un compuesto orgánico aromático
10 que contiene el grupo hidroxilo, capaz de formar un complejo soluble y estable con el ión de metal noble A, o con el metal D del Grupo IV.

Una característica especial de este invento es un procedimiento para sensibilizar un substrato que ha de ser chapado
15 con una capa adherente de metal depositado por medios no electrolíticos, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el substrato con una solución sensibilizadora tal como arriba se define,

La solución sensibilizadora comprenderá un medio líquido
20 que contenga el producto de reacción en forma disuelta. El medio líquido puede variar dentro de amplios límites, pero deberá ser inerte con respecto a los ingredientes. Preferiblemente, será agua o un líquido orgánico que contenga oxígeno. Ilustrativos de estos últimos son alcoholes, por ejemplo metanol,
25 cetonas, por ejemplo ciclohexanona, éteres, por ejemplo dibutil-éter, y compuestos similares.

Entre los metales nobles que pueden utilizarse como componente A están los de los períodos quinto y sexto de los



Grupos IB y VII de la Tabla Periódica de los Elementos. Se hace
mención especial a paladio, platino, oro, rodio, osmio o iridio.
Los metales nobles preferidos son paladio y platino. El metal
del Grupo IV preferido es estaño, especialmente en forma de es-
5 taño estannoso.

Si el medio líquido es agua, se prefiere que el pH de
la solución sea mantenido por debajo de alrededor de 1,0. Si se
utilizan medios no acuosos, en que las mediciones de pH no son
dignas de confianza, entonces se prefieren, en cualquier caso,
10 condiciones fuertemente ácidas.

En formas de realización preferidas, los iones de me-
tal noble estarán presentes en la forma de un producto de reac-
ción con los componentes D y E, y entonces habrá un exceso este-
quiométrico de componentes D y E. En sus aspectos más amplios,
15 las composiciones preferidas de este invento contienen un pro-
ducto de reacción soluble de ión de metal noble, el ión del me-
tal del Grupo IV y el compuesto orgánico aromático que contiene
el grupo hidroxilo y un anión apropiado; y la solución conten-
drá, además, un exceso sobre una cantidad estequiométrica de
20 ión estaño estannoso, y un hidrácido halogenado, por ejemplo
HCl o HBr, en una cantidad suficiente para proporcionar una can-
tidad en exceso del anión, si esto se necesita.

Se ha de entender que tanto la precedente descripción
general como la descripción detallada que sigue son ilustrati-
vas y explicatorias y no son restrictivas del invento. Por ejem-
25 plo, si bien se describe de modo más completo la deposición de
cobre, las enseñanzas del invento son aplicables también a la
deposición de níquel, de paladio, de cobalto, de plata y de oro.



Las composiciones estabilizadas de este invento harán que materiales conductores y no conductores sean sensibilizados simultáneamente de manera tal que se pueda efectuar con rapidez una deposición eficaz y uniforme sobre ellos de una capa metálica adherente formada por medios no electrolíticos. Esto permite, a título de ilustración, el chapado con cobre de superficies no metálicas, por ejemplo de paredes laterales en orificios existentes en un material de base plástico, así como la conjunta y simultánea deposición no electrolítica y adherente de cobre sobre superficies de cobre previamente formadas sobre la base. Ilustrativas de las superficies que pueden ser chapadas uniformemente son hierro-níquel, cobalto, plata, oro y aleaciones de los mismos, tales como acero inoxidable, latón, plata Sterling (plata de 925 milésimas de ley), y similares.

Las soluciones sensibilizadoras comprenderán una solución en un medio líquido de un producto de reacción de un metal noble, un metal del Grupo IV, un anión y el compuesto orgánico aromático que contiene el grupo hidroxilo, que forma, por ejemplo, una solución ópticamente transparente y no coloidal. Tal como se ha mencionado arriba, los metales nobles incluirán paladio, platino, oro, rodio, osmio, iridio y mezclas de estos metales. Las sales de ácidos inorgánicos y orgánicos de estos metales y de los metales del Grupo IV, tales como los cloruros, bromuros, fluoruros, fluoboratos, yoduros, nitratos, sulfatos y acetatos de estaño estannoso, titanio y germanio, entre otras, pueden ser utilizadas para formar los componentes A, D y E. Otras sales y compuestos de los metales nobles y de los metales del Grupo IV se les ocurrirán con facilidad a los técnicos en la



materia. Por razones de conveniencia, las sales y los compues-
tos son preferiblemente solubles en agua, o en soluciones acu-
sas de ácidos orgánicos o inorgánicos. Entre el anión E, se pre-
fiere el cloruro, tanto para el metal noble como para el compues-
to de metal del Grupo IV. Los metales nobles preferidos son pa-
ladio o platino y el metal preferido del Grupo IV es estaño, pre-
feriblemente en forma de estaño estannoso.

En el baño de solución sensibilizadora la concentra-
ción de ión de metal noble deberá ser desde al menos alrededor
de 0,0003 hasta aproximadamente 10 gramos por litro, preferible-
mente de 0,01 a 5,0 gramos por litro de solución. Si bien el ex-
tremo superior de este margen hace que la sensibilización sea
completada en períodos de tiempo muy abreviados, por ejemplo de
diez segundos, el extremo inferior de este margen es normalmente
más económico. El baño puede ser preparado de modo directo o di-
luyendo un concentrado, por ejemplo uno en el que la concentra-
ción de ión de metal noble oscile entre 4 y 8 g/l o un valor
superior. Evidentemente, concentrados secos pueden también ser
disueltos de nuevo y diluídos hasta concentraciones normalmente
utilizadas.

En un modo de proceder, los concentrados o los sólidos
secos son diluídos con agua, con un líquido apropiado, por ejem-
plo metanol o ciclohexanona, o con una solución acuosa de un
ácido apropiado. Las composiciones son preparadas haciendo reac-
cionar los metales nobles y un metal del Grupo IV, en la forma
de sales de un medio líquido, por ejemplo una solución acuosa
de un ácido apropiado, tal como se describirá en lo que sigue.
Entre los ácidos que pueden utilizarse se encuentran ácido



clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido fluobórico, ácido yodhídrico, ácido sulfúrico y ácido acético. Preferiblemente, el anión del ácido inorgánico corresponde al anión de la sal de los metales nobles, o al anión de la sal de metal del Grupo IV. Cuando
5 los aniones de la sal de metal noble y de la sal de metal del Grupo IV son los mismos, el anión de cualquier ácido utilizado en la solución sensibilizadora deberá corresponderse preferiblemente al anión común para las dos sales. Sin embargo, cuando el anión del metal noble difiere del anión de la sal de metal del
10 Grupo IV, el anión de cualquier ácido utilizado se corresponderá preferiblemente con el anión de la sal de metal noble. Ha de entenderse que pueden utilizarse también ácidos que tengan aniones que difieran de los aniones de las sales de metal noble o de las sales de metal del Grupo IV. En cualquier caso, los aniones preferidos con Cl^- , SnCl_3^- o mezclas de los mismos.
15

En las formas de realización que son ácidas, la concentración del ácido en las soluciones sensibilizadoras y en los concentrados depende de la concentración y fuerza del ácido empleado. Para obtener los mejores resultados, la concentración
20 de cualquier ácido en la solución final deberá ser por lo menos 0,001 Normal. En el extremo superior, y especialmente en un concentrado, la concentración de ácido puede ser tan elevada como 15, Normal, o incluso superior. Cuando se utilizan ácidos fuertes, la concentración del ácido en la solución sensibilizadora se
25 aproxima al límite superior que anteriormente se ha mencionado. La concentración de ácido en la solución sensibilizadora deberá ser, desde luego, lo suficientemente elevada para solubilizar a las sales de los metales nobles y del metal del Grupo IV, y



lo también suficientemente elevada para hacer a la solución apropiada para utilizarse como sensibilizador para el metal que está siendo sometido a tratamiento. Deberá tenerse cuidado al seleccionar la concentración de ácido con el fin de asegurar que la muestra que esté siendo tratada no sea atacada ni corroída desfavorablemente por la solución de tratamiento.

La concentración de ión de metal del Grupo IV puede variar ampliamente, pero debe ser mantenida en exceso con respecto a una cantidad estequiométrica basada en la cantidad de iones de metal noble presentes en la solución sensibilizadora. Aunque normalmente se mantiene un gran exceso, por ejemplo, de cloruro estannoso, para permitir la oxidación con aire del ión estannoso, cuando el metal noble está formando complejo con el compuesto orgánico aromático que contiene el grupo hidroxilo, no se necesitan dichos grandes excesos. A título ilustrativo, concentraciones tan elevadas como de 60 gramos por litro, o mayores, de ión de metal del Grupo IV no son perjudiciales para la eficacia de la actividad sensibilizadora de las soluciones diluídas.

La utilización de compuestos orgánicos aromáticos que contienen el grupo hidroxilo como componentes en las soluciones sensibilizadoras de este invento es responsable de la notable estabilidad de las soluciones, de su aptitud de sensibilización rápida, y de evitar la formación de residuos de metal noble sobre superficies, por ejemplo superficies metálicas, expuestas a dichas soluciones. La naturaleza química del compuesto aromático que contiene el grupo hidroxilo no es particularmente crítica. Este compuesto puede ser simple o complejo, pero por lo



menos uno de los grupos hidroxilo debe estar unido al anillo aromático. Pueden estar presentes también otros grupos, por ejemplo grupos sulfonato, nitrato, alcoholilo, halogenuro y similares. Se observa con facilidad la evidencia de una sensibilización eficaz, en comparación con baños testigo, es decir los que carecen de un componente aromático que contiene el grupo hidroxilo. Se verá que estos últimos baños, durante un período de una semana o similar, depositan una película metálica de metal noble o depositan un precipitado de metal noble. Por otro lado, baños que contienen el complejo A · D · E · G aquí descrito permanecerán transparentes y serán estables y almacenables durante extensos períodos de tiempo.

El componente G será preferiblemente un derivado de benceno o naftaleno que contenga uno o más grupos hidroxilo como sustituyentes en el núcleo. Apropriados entre estos compuestos son resorcina, catequina, hidroquinona, floroglucina, fenol, pirogalol, antraquinona, fenoles sulfonados y similares. Preferiblemente se utilizará resorcina.

Cuando se preparan las soluciones sensibilizadoras de acuerdo con el presente invento, es importante añadir los componentes conjuntamente y hacerlos reaccionar en un orden racional de manera que los componentes de las soluciones no reaccionen para formar una dispersión coloidal, aglomerados coloidales ni complejos mezclados, en lugar del producto de reacción de cuatro componentes.

En general, las composiciones de este invento son preparadas mezclando una solución de la sal de metal noble con el compuesto orgánico que contiene el grupo hidroxilo para formar



lo que se cree que es un producto de reacción o complejo soluble. Véanse, por ejemplo, las consideraciones químicas descritas en Chemical and Engineering News, 21 de Abril de 1969, páginas 48 - 52. Luego, esta solución es mezclada con una solución de catión de metal del Grupo IV. Una o, preferiblemente, ambas soluciones contendrán el anión E requerido. En general, una solución de A, E y G será mezclada con una solución de D y E y será hecha reaccionar para formar A·D·E·G. Es importante, para obtener los mejores resultados, acelerar la formación del complejo A·D·E·G. mediante calentamiento y se puede vigilar el avance de la reacción, por ejemplo, vigilando los cambios de color que se producen. Estos serán descritos en lo que sigue. Se ha encontrado que el calentamiento a una temperatura situada, por ejemplo, entre aproximadamente 65°C, preferiblemente aproximadamente 85°C, y el punto de ebullición de la solución, proporciona el complejo con una velocidad conveniente. Usualmente, se emplea un período de calentamiento de desde 20 minutos hasta aproximadamente 6 horas. Típicamente, son más que adecuadas aproximadamente 2 a 3 horas de calentamiento al punto de ebullición.

Una solución apropiada para utilizarse de modo directo y de manera rentable contendrá los siguientes componentes (sobre una base sin reaccionar): A, desde 0,001 a 5 y, preferiblemente, desde 0,2 a 2 g/l; D, desde 15 a 60 g/l; E, desde 5 a 20 g/l y G, desde 1 a 25 g/l. Por otro lado, un concentrado diluible conveniente contendrá, sobre la misma base, A, por ejemplo ión paladio o platino, desde 4 hasta 10 g/l; D, por ejemplo ión estannoso, desde 400 a 600 g/l; E, ión cloruro,



desde 150 a 400 g/l; G, por ejemplo resorcina, catequina, hidroquinona, antraquinona, fenol, floroglucina, etc., desde 25 g/l hasta saturación. Límites superiores típicos serán, por ejemplo, de 200 g/l, 175 g/l o 75 g/l y similares, en agua, metanol, 5 ciclohexanona, y similares. Los concentrados pueden ser evaporados hasta sequedad en vacío para producir un sólido seco y desmenuzable, tal como se describe en la patente de los Estados Unidos 3.672.923. Tanto el concentrado como el sólido seco pueden ser diluídos justamente antes de la utilización con agua, 10 con un ácido acuoso o con un medio no acuoso, tal como se describe en las patentes que arriba se han identificado.

Ya que la limpieza de los substratos y la deposición no electrolítica de metal sobre ellos, son tan bien conocidas para los técnicos en la materia, con el fin de ahorrar una explicación detallada, se hace referencia a las patentes arriba 15 mencionadas. La operación de sensibilizar un substrato limpio será descrita con detalle en lo que sigue.

En una forma de realización preferida, y de acuerdo con la práctica convencional, se incluirá un agente humectante 20 en la composición sensibilizadora. Se prefieren para este fin agentes tensioactivos fluorados, tales como ácido perfluorodecanoico, y compuestos comerciales tales como el producto designado por F C-95 por su suministrador, la 3M Company. Se utilizarán cantidades pequeñas y eficaces, del orden de 0,25 a 2,5 g/l.

25 Descripción de las formas de realización preferidas.

Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la composición y el procedimiento de este invento.



Ejemplo 1.

Se prepara una primera solución disolviendo 160 g de resorcina en 170 ml de agua destilada. Esta solución es de color amarillo pálido. Un moderado calentamiento ayudará a la disolución de la resorcina, ya que la reacción es endotérmica.

Se prepara una segunda solución disolviendo 8,0 g de PdCl_2 en 80 ml de ácido clorhídrico al 37% (proporcionando suficiente tiempo para que se disuelva la totalidad del PdCl_2). Esta solución es de color pardo.

Luego, la primera solución es añadida a la segunda solución y la mezcla es mantenida durante una media hasta una hora. Esta solución es de color pardo oscuro.

Se prepara una tercera solución mezclando 65 ml de agua desionizada con 441 ml de ácido clorhídrico al 37% y disolviendo allí 560 g de cloruro estannoso anhidro y una pequeña cantidad de sólidos precipitados y residuos eliminados por filtración.

A 720 ml de la tercera solución se añaden lentamente 360 ml de las soluciones primera y segunda previamente mezcladas. La mezcla es primeramente, de manera transitoria, de color azulado oscuro, cambiando a un verde azul y finalmente a verde. En este punto, la mezcla es calentada a aproximadamente 100°C , y luego es cronometrada durante un tiempo transcurrido total de 2 a 3 horas, manteniendo una temperatura entre 100 y 110°C . El producto de reacción concentrado es dejado enfriarse hasta la temperatura ambiente, en cuyo momento tiene un color pardo purpúreo y es analizado en cuanto a iones de paladio y estannosos. La dilución con ácido clorhídrico 4 N proporciona un color



pardo rojo. Se efectuarán ajustes de los iones en exceso añadiendo ácido clorhídrico, agua y cloruro estannoso. Opcionalmente, se pueden añadir también 0,8 g de agente humectante e hidrocarburo fluorado, FC-95.

5 Este procedimiento proporciona una composición con una concentración de 8 g/l de PdCl_2 , 500-560 g/l de SnCl_2 , 540-580 ml/l de HCl y 45-50 g/l de resorcina.

Esta es estable durante meses y, cuando es diluída a las concentraciones de trabajo, sensibiliza a todos los substratos convencionales con mucha rapidez y eficacia.

Ejemplo 2.

Este es una modificación del Ejemplo 1, en que parte del compuesto orgánico que contiene el grupo hidroxilo es primero hecho formar complejo con paladio y el resto es añadido al ión estannoso. Las temperaturas y los tiempos son generalmente los mismos.

Se prepara una primera solución disolviendo 160 g de resorcina en 140 ml de agua.

Se prepara una segunda solución disolviendo 8 g de PdCl_2 en 80 ml de ácido clorhídrico al 37%.

Parte de la primera solución, 150 ml, es diluída con 26 ml de agua y ésta es añadida a la segunda solución.

Se prepara una tercera solución disolviendo 560 g de SnCl_2 en 475 ml de agua.

El resto de la primera solución, 130 ml, se añade luego a la tercera solución, y esto da como resultado una solución de color amarillo claro.

Finalmente, la mezcla de la porción diluída de la



primera solución y de la segunda solución es añadida luego lentamente a la mezcla de la tercera solución y de la porción no diluída de la primera solución, y se hacen reaccionar como en el Ejemplo 1. Los cambios de color son sustancialmente los mismos y se obtiene un concentrado de solución sensibilizadora estable y altamente eficaz.

Ejemplo 3.

Este es una modificación de los Ejemplos primero y segundo en que todo el compuesto aromático que contiene el grupo hidroxilo es hecho reaccionar con el ión estannoso y luego es mezclado con el ión paladio.

Se prepara una primera solución disolviendo 160 g de resorcina en 140 ml de agua.

Se prepara una segunda solución disolviendo 8 g de PdCl_2 en una mezcla de 80 ml de ácido clorhídrico al 37% y 70 ml de agua.

Se prepara una tercera solución disolviendo 560 g de SnCl_2 en 475 ml de ácido clorhídrico al 37% y 26 ml de agua.

Doscientos ochenta mililitros de la primera solución son añadidos a la tercera solución. Después de permitir un completo mezclado, la segunda solución es añadida a esta mezcla, y se hace reaccionar como en el Ejemplo 1. Se produce un concentrado activo y estable, pero éste no es tan estable como los producidos en los Ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4.

El concentrado del Ejemplo 1, en cantidad de 63 ml, es diluído con una mezcla de 620 ml de agua y 320 ml de ácido clorhídrico de calidad para reactivo (al 37%) hasta un contenido



de concentración de cloruro de paladio correspondiente a 0,5 g/l. Un panel limpio es sumergido en el baño sensibilizador durante un período de tiempo apropiado, por ejemplo desde 3 hasta 15 minutos. Las superficies del panel, incluyendo cualesquiera paredes laterales de los orificios definidos en él, son después de 5
ello enjuagadas a fondo con agua para eliminar totalmente la solución sensibilizadora desde ellas. Luego el panel es hecho pasar dentro de un baño de ácido fluobórico diluído, por ejemplo aproximadamente al 10%, requiriendo la inmersión alrededor de 10
30 a 10 segundos, y luego el panel es enjuagado de nuevo con agua.

Después, el panel sensibilizado puede ser sumergido en un baño convencional de metal a depositar de modo no electro-
lítico que comprende una solución acuosa de una sal soluble en 15
agua del metal que ha de ser aplicado por chapado, un agente reductor soluble en agua para la sal, y diversos aditivos solubles en agua para mejorar la estabilidad de las soluciones.

La deposición no electrolítica de metal puede ser seguida por un chapado electrolítico con cobre o con otros meta-
20 les hasta acumular espesores de metal desde 0,25 hasta 0,05 mm o mayores.

Ejemplo 5.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 sustituyendo el PdCl_2 por 4,35 g de PtCl_2 . Se obtiene de acuerdo con este 25
invento una solución sensibilizadora estabilizada que contiene ión platino.

Ejemplo 6.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, sustituyendo



los 8 g de cloruro de paladio por 8 g de cloruro de osmio. Se obtiene de acuerdo con este invento una solución sensibilizadora estabilizada que contiene ión osmio.

Ejemplo 7.

5 Se prepara una primera solución disolviendo 64 g de catequina en 200 ml de agua.

Se prepara una segunda solución disolviendo 8,0 g de PdCl₂ en 80 ml de ácido clorhídrico al 37% (proporcionando tiempo suficiente y calentamiento moderado para disolver la totalidad del PdCl₂).

Luego la primera solución es añadida a la segunda solución y la mezcla es mantenida durante media hasta 1 hora.

Se prepara una tercera solución mezclando 65 ml de agua desionizada con 441 ml de ácido clorhídrico al 37% y disolviendo allí 560 g de cloruro estannoso anhidro, y se elimina por filtración una pequeña cantidad de sólidos precipitados y de residuos.

A 720 ml de la tercera solución se añaden lentamente 360 ml de las soluciones primera y segunda previamente mezcladas. La mezcla es calentada luego a aproximadamente 100°C, y después es cronometrada durante un tiempo transcurrido total de 2 a 3 horas, manteniendo una temperatura entre 100 y 110°C. El producto de reacción concentrado es dejado luego enfriarse a la temperatura ambiente y es ajustado a cualquier concentración deseada con ácido clorhídrico 4 N. Se obtiene una solución sensibilizadora activa y estable.

Ejemplo 8.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 7, sustituyendo



la primera solución por una solución de 68 g de pirogalol en 200 ml de agua. Se obtiene una solución sensibilizadora activa y estable.

Ejemplo 9.

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, sustituyendo la primera solución por una solución de 24 g de hidroquinona en 200 ml de agua. Se obtiene una solución sensibilizadora activa y estable.

10 Si bien el invento ha sido descrito e ilustrado con referencia a formas particulares de realización del mismo, se entenderá que en sus aspectos más amplios el invento no está limitado a dichas formas de realización y que puede recurrirse a variaciones y sustituciones de dichos equivalentes dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

15

-- N O T A --

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para la preparación de sensibilizadores para deposición no electrolítica de metales, caracterizado porque en un medio líquido se disuelve una cantidad sensibilizadora de un producto de reacción de la fórmula general $A \cdot D \cdot E \cdot G$, en que A es un ión de un metal noble seleccionado de los periodos quinto y sexto de los Grupos VIII y IB de la Tabla Periódica de los Elementos; D es un metal del Grupo IV de la Tabla Periódica de los Elementos que es capaz de tener dos estados de valencia; E es un anión capaz de formar un compuesto complejo estable con los componentes A y D; y G es un compuesto orgánico

20

25



aromático que contiene el grupo hidroxilo, capaz de formar un complejo soluble estable con el ión de metal noble A o con el ión de metal D del Grupo IV.

5 2. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del componente A está comprendida entre 0,001 a 5 g/l, conteniendo la solución un exceso estequiométrico de componentes D y E no reaccionados, y el componente G está presente en un exceso con respecto al requerido para formar un complejo soluble con el componente A o con el componente
10 D, estando previsto que el componente A sea ión paladio o ión platino, el componente D ión estannoso, el componente E Cl^- , SnCl_3^- o una mezcla de los mismos, y el componente G resorcina, catequina, hidroquinona, antraquinona, fenol, floroglucina o una mezcla de los mismos, siendo el medio líquido de reacción
15 agua, un compuesto orgánico que contiene oxígeno, tales como metanol o ciclohexanona, o una mezcla de los mismos.

20 3. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto de reacción A · D · E · G se prepara mezclando la solución de componentes A, E y G con una disolución de componentes D y E o D, E y G, estando también prevista la solución de componentes A y E con una disolución de componentes D, E y G, y calentando la mezcla hasta la formación del producto de reacción, desde una temperatura de aproximadamente 65°C hasta alrededor del punto de ebullición de dicha mezcla.

25 4. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del componente A es de 0,001 a 5 g/l



y la solución contiene un exceso estequiométrico de componentes D y E no reaccionados estando previsto que el componente G esté presente en un exceso con respecto al requerido para formar un complejo soluble con el componente A o con el componente D.

5 5. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del componente A es desde 0,2 a 2 g/l, la del componente D es desde 15 a 60 g/l, la del componente E es desde 5 a 20 g/l y la del componente G es desde 1,0 a 25 g/l.

10 6. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SENSIBILIZADORES PARA DEPOSICION NO ELECTROLITICA DE METALES.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 JUL 1974
CARLOS FERNANDEZ BANDELAS
P.P.