

CO. CEDIDA

10 JUN. 1976

7486811

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KOLLMORGEN CORPORATION, de nacionalidad
estadounidense, domiciliada en 31 Sea -
Cliff Avenue, Glen Cove, N.Y. 11542, (USA)
por: "PROCEDIMIENTO PARA SENSIBILIZAR CA
TALITICAMENTE SUPERFICIES NO METALICAS -
PARA UNA SUBSIGUIENTE METALIZACION SIN -
APLICACION DE CORRIENTE".

Int. Cl.: C 23C 3/02
C 23C 3/02

-----oo000ooo-----

El invento concierne a un procedimiento para sensi-
bilizar catalíticamente superficies no metálicas para una sub-
siguiente metalización sin aplicación de corriente.

5 Es sabido tratar superficies que han de ser metali-
zadas para una subsiguiente metalización catalítica bien sea
con dispersiones coloidales de metales nobles bien sea con so-
luciones de un complejo de cloruro estannoso y metal noble o
someter a tratamiento las superficies a metalizar en primer -
10 término con una solución tal como, por ejemplo, de cloruro es-
tannoso y, a continuación, después de haber enjuagado cuidada-
mente, con una solución que contiene un cloruro de metal no
ble.

Una desventaja esencial en estos procedimientos conocidos ha de ser vista, por un lado, en que a causa del consumo de metal noble resultan considerables gastos y, por otro lado, tales sensibilizaciones con metal noble precisan vigilancias del trabajo que han de ser mantenidas de modo muy estricto, si no solamente se debe evitar pérdida de metal noble sino también se debe garantizar que no resulte sobre las superficies metálicas ninguna película de metal noble que perjudique a la adherencia de las capas metálicas posteriormente depositadas.

También se ha propuesto tratar las superficies sensibilizar, en primer término, con una solución de baño de una sal metálica reducible de la serie de sales de cobre, níquel, cobalto y hierro y, a continuación - de modo ventajoso después de haber secado - reducir la sal metálica aplicada mediante la acción de calor o mediante un agente reductor apropiado para la correspondiente sal metálica, con el fin de formar núcleos o gérmenes metálicos activos en sentido catalítico. A continuación, sobre la superficie sensibilizada catalíticamente de este modo se produce con soluciones de baño apropiadas una capa metálica depositada sin aplicación de corriente. Se ha manifestado en este caso como especialmente ventajoso el hecho de que las superficies sensibilizadas catalíticamente de acuerdo con este modo de procedimiento tienen una actividad catalítica relativamente pequeña, y de que para la sensibilización eficaz, es decir la formación de núcleos o gérmenes activos en sentido catalítico mediante agentes reduc

tores, se necesitan agentes reductoras extraordinariamente activos, cuya regeneración es complicada y cara, y para la que el control y el gobierno de las condiciones de trabajo resultan - costosos.

5 De acuerdo con el presente invento se evitan las desventajas descritas, correspondiéndole la misión de realizar la sensibilización catalítica de superficies de material sintético para la deposición de metales sin aplicación de corriente de un modo más sencillo, más seguro en funcionamiento y más rentable, y de proporcionar soluciones de sensibilización exentas de metal noble, con costos lo más escasos que sean posibles y con elevada actividad, así como de garantizar de forma satisfactoria la regeneración de las mismas.

10 La resolución de esta misión se logra de acuerdo con el invento para la solución de baño con el fin de efectuar la metalización de superficies de material sintético, por el hecho de que éstas, además de otros componentes apropiados, contienen como compuesto activo en sentido catalítico un compuesto de iones cobre monovalente (cuprosos).

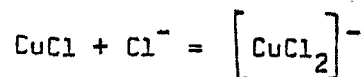
20 De acuerdo con el procedimiento del invento la superficie tratada con la solución que contiene iones cobre monovalente es enjuagada con agua, tanto con el fin de eliminar iones metálicos en exceso desde la superficie del material como también, - por hidrólisis - de transformar los iones cobre monovalente en un compuesto insoluble, que es adsorbido por la superficie no metálica. A continuación la superficie tratada previamente de este modo es introducida en una solución que es apro-

piada para reducir iones cobre monovalente a la forma de cobre elemental, con lo que se forman lugares de núcleo muy activos para la subsiguiente deposición de metal sin la ayuda de corriente.

5 De acuerdo con el invento, para esta etapa de reducción pueden utilizarse o bien agentes reductores especiales, tales como soluciones alcalinas de borenato de sodio, soluciones alcalinas de hidrato de hidrazina, soluciones ácidas de hipofosfito de sodio, soluciones alcalinas de formaldehído y similares, o también la reducción se puede lograr directamente en
10 los baños de metalización sin aplicación de corriente y mediante los agentes reductores contenidos en los mismos.

Para la solución de sensibilización catalítica de acuerdo con el invento son apropiados prácticamente todos los
15 compuestos de cobre monovalente que, por un lado, puedan ser disueltos en un disolvente en forma ionógena o compleja, y cuya solubilidad sea tan pequeña que sean lo más difícilmente insolubles en agua como sea posible o prácticamente insolubles en ella.

A modo de ejemplo se mencionará cloruro de cobre monovalente (cuproso), que es prácticamente insoluble en agua. Este
20 puede pasar a formar un complejo con iones cloruro y de este modo puede ser llevado a disolución.



25 Como ejemplo de tal solución servirá el siguiente Ejemplo I

EJEMPLO I

60 - 80 g/l de CuCl son disueltos en HCl al 10 - 15 %.

Tal como puede verse en la ecuación de reacción, no se necesita como catión del ión hidrógeno positivo del ácido clorhídrico, sino que el CuCl puede ser llevado a disolución, por ejemplo, con buen éxito mediante cloruro de sodio.

Las soluciones de baño de acuerdo con el invento no están limitadas a los cloruros. En lugar de ello pueden utilizarse otros halogenuros de cobre monovalente o compuestos de cobre monovalente, siempre que éstos solo puedan ser disueltos en forma ionógena o compleja en un disolvente apropiado, y tengan un producto de solubilidad que dé lugar a que estos compuestos sean difícilmente solubles o insolubles en agua.

Las soluciones de cloruro de cobre monovalente en HCl son oxidadas con relativa rapidez por oxígeno del aire. Con el fin de garantizar que la solución del baño de sensibilización permanezca activa de un modo inalterado, se propone de acuerdo con el invento poner en contacto la solución del compuesto de cobre monovalente con cobre elemental, por ejemplo bombearla sobre éste, con lo cual los iones cobre divalente que se forman de acuerdo con la ecuación $\text{CuCl}_2 + \text{Cu}^0 = 2\text{CuCl}$ se reducen de nuevo para formar iones cobre monovalente y al mismo tiempo se repone el contenido de $[\text{CuCl}_2]$ de acuerdo con $\text{CuCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{CuCl}_2]$; convenientemente, la solución que ha de ser regenerada puede ser puesta en contacto en estado caliente con el cobre metálico.

Por medio de este procedimiento de acuerdo con el in

vento para la regeneración de soluciones de baño de acuerdo con el invento para efectuar una sensibilización catalítica, éstas son hechas estables de manera prácticamente ilimitada de un modo sencillo y digno de confianza, de lo cual resultan un aumento esencial de la seguridad en trabajo y una disminución de los costos de trabajo.

Convenientemente, la solución de baño de sensibilización de acuerdo con el invento contiene además un agente tensioactivo y preferiblemente un hidrocarburo fluorado.

En lo que sigue se describirá primero, a modo de ejemplo, el procedimiento para la metalización de materiales sintéticos por medio de una solución de baño de acuerdo con el invento para efectuar la sensibilización catalítica.

EJEMPLO II

La superficie del objeto a metalizar, previamente tratada de manera en sí conocida y apropiada, es sumergida primero en ácido clorhídrico al 15% y a continuación es tratada en la solución de sensibilización I, que consta de:

60 - 80 g/l de CuCl

0,01 g/l de agente humectante FC 95 (hidrocarburo fluorado)

150 ml/l de ácido clorhídrico concentrado completado con agua hasta 1 litro,

durante 15 minutos a una temperatura del baño de 40°C, siendo movido los artículos y bombeándose la solución de sensibilización sobre virutas de cobre metálico.

A continuación la superficie es enjuagada durante -
aproximadamente 30 segundos con agua corriente y luego es in-
troducida durante 60 segundos en agua desionizada, con el fin
de producir la hidrólisis del compuesto de cobre monovalente
5 existente sobre la superficie.

Después de ello la superficie es tratada en la solu-
ción de agente reductor que consta, por ejemplo, de

1 g/l de NaBH_4

0,4 g/l de NaOH

10 1 ml/l de solución al 1% de agente humec-
tante,

durante 7 a 10 minutos a 30°C y con movimiento de los artículos,
y a continuación es enjuagada en agua desionizada. Seguidamente
la metalización sin aplicación de corriente, por ejemplo el co-
brado sin aplicación de corriente, se lleva a cabo de manera en
15 sí conocida sobre las superficies sensibilizadas catalíticamen-
te de acuerdo con el invento del modo que se ha descrito.

En lugar del tratamiento con una solución separada de
agente reductor, la superficie, después de la hidrólisis, puede
ser llevada también directamente dentro de un baño de metaliza-
20 ción sin aplicación de corriente apropiado, con el fin de dar
lugar así a la formación de núcleos activos mediante el agente
reductor allí presente.

Para efectuar el tratamiento previo de superficies
de material sintético a metalizar, éstas pueden ser atacadas -
25 químicamente de manera en sí conocida, por ejemplo mediante -
ácido cromosulfúrico, y pueden ser limpiadas por ejemplo me

dian­te ba­ños alca­li­nos de desengra­sa­do.

Para su­per­fi­cies que son ma­la­men­te ata­ca­bles por oxi­da­ción, ta­les como por ejem­plo su­per­fi­cies de re­si­nas e­po­xi­di­cas, se ha ma­ni­fes­ta­do como con­ve­nien­te ha­cer a és­tas po­la­res -
5 de un mo­do pro­vi­sio­nal, para lo que se pue­de uti­li­zar, por ejem­plo, una mez­cla de di­sol­ven­tes con­sti­tu­ida por me­ti­le­til­ce­to­na, me­ta­nol y un a­gen­te hu­me­c­tan­te.

EJEMPLO III

Indica una re­co­pi­la­ción de eta­pas del pro­ce­di­mien­to
10 apro­pia­das, a mo­do de ejem­plo, para la me­ta­li­za­ción de ma­te­ria­les sin­té­ti­cos.

Etapas de pro­ce­di­mien­to

A-1 A elec­ción: tra­ta­mien­to pre­vio de la su­per­fi­cie de ma­te­ri­al sin­té­ti­co con una so­lu­ción para ha­cer po­lar pro­vi­sio­nal­men­te a la su­per­fi­cie, por ejem­plo con una mez­cla de
15 me­ti­le­til­ce­to­na, me­ta­nol y un a­gen­te ten­si­oac­ti­vo.



A-2 A elec­ción: pro­duc­ción de una su­per­fi­cie po­lar y mi­cro­po­ro­sa, por ejem­plo me­di­ante ata­que quí­mi­co con una so­lu­ción de áci­do cro­mo­sul­fú­ri­co, sub­sig­uien­te re­duc­ción
20 del cro­mo y en­ju­a­ga­do.



A-3 A elec­ción: lim­pie­za alca­li­na de la su­per­fi­cie y en­ju­a­ga­do con a­gua.



1. Im­mer­sión en so­lu­ción de HCl al 15% du­ran­te 5 mi­nu­tos a la tem­pe­ra­tu­ra am­bie­n­te.

2. Inmersión en solución de iones cobre monovalente, por ejemplo en solución de 80 g/l de CuCl, 150 ml/l de HCl concentrado, 0,01 g/l de agente tensioactivo (hidrocarburo fluorado FC 95 de la 3M TM Company) en agua durante 15 minutos a 40°C y con movimiento de los artículos, siendo estabilizados y regenerados los iones cobre monovalente mediante bombeo de los mismos sobre cobre metálico.
 3. Enjuagado durante 30 segundos en agua corriente y tratamiento durante 60 segundos en agua desionizada, con el fin de hidrolizar el compuesto de cobre.
 4. Incorporación en solución de 1 g/l de NaBH₄, 1 g/l de NaOH y 1 ml/l de una solución al 1% de agente tensioactivo durante 7-10 minutos a 30°C y con movimiento de los artículos, con el fin de formar núcleos activos (+).
 5. Enjuagado durante 10 minutos en agua desionizada.
 6. Cobreado sin aplicación de corriente en baños conocidos.
- (+) En lugar de esta etapa, la superficie puede ser incorporada también directamente en un baño de cobreado apropiado, que trabaja sin aplicación de corriente, produciéndose la formación de núcleos activos mediante el agente reductor existente en el baño.

Las etapas A-1, A-2 y A-3 constituyen ejemplos de tratamientos previos en sí conocidos, que - caso de que sea necesario - pueden ser utilizados de modo individual o conjuntamente entre sí, dependiendo del material sintético de que se trate.

En lo que sigue se dan otros ejemplos de soluciones

Las soluciones pueden ser utilizadas a la temperatura ambiente o de modo preferible a temperatura elevada, aumentando la actividad al subir la temperatura. Para mejorar aún más la sensibilización, se ha manifestado como ventajoso llevar al objeto que ha de ser sensibilizado, en estado caliente, dentro de la solución de sensibilización.

La indicación de ejemplos con cloruro de cobre monovalente no debe significar que no puedan utilizarse otros compuestos de halogenuro de cobre monovalente o, de modo enteramente general, compuestos de cobre monovalente del modo de acuerdo con el invento. No obstante, para una mejor visión de conjunto se renuncia a dar ejemplos adicionales. Sólo se indicará además que se ha manifestado como especialmente apropiada una solución de hidruro de cobre en piridina. En una de tales soluciones es únicamente necesario secar la superficie tratada a una temperatura a la que el hidruro de cobre se descompone, con lo cual se forman inmediatamente núcleos de cobre elemental, activos en sentido catalítico.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para sensibilizar catalíticamente superficies no metálicas para una subsiguiente metalización sin aplicación de corriente, caracterizado porque la superficie que ha de ser metalizada es tratada con una solución de sensibilización que contiene un compuesto de iones cobre monovalente,

que se disuelve en el disolvente en forma ionógena, por ejemplo en forma compleja, y cuyo producto de solubilidad inherente - igual que el de sus productos de hidrólisis son tan pequeños - que dichos compuestos son difícilmente solubles en agua o insolubles en la misma; y porque a continuación el exceso de solución es eliminado por enjuagado y la superficie es tratada con agua, con el fin de hidrolizar el compuesto de cobre y fijarlo firmemente junto a la superficie o dentro de la misma; y porque después de ello la superficie es sometida a la acción de una solución que contiene un agente reductor, con el fin de formar de este modo, mediante reducción del compuesto de cobre, núcleos activos para la deposición de metal sin aplicación de corriente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de solución que contiene un agente reductor sirve la solución de baño utilizada para la deposición de metal sin aplicación de corriente, efectuándose la formación de los núcleos activos mediante el agente reductor de la solución de baño de metalización.

3.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de iones cobre monovalente, además de otros componentes, contiene un agente tensioactivo, preferiblemente un hidrocarburo fluorado.

4.- Procedimiento, según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de cobre monovalente, durante el uso o para la regeneración y para la reducción de cobre divalente formado es conducida sobre cobre metálico, preferiblemente con calentamiento.

5.- Procedimiento, según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de cobre monovalente forma en solución un compuesto complejo de halogeno y cobre monovalente, preferiblemente el compuesto clorado complejo (CuCl_2) o un compuesto del ácido $\text{H}(\text{CuCl}_2)$.

6.- Procedimiento, según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de cobre monovalente disuelto contiene el $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$.

7.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el anión del compuesto es cloro.

8.- Procedimiento, según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de compuesto de cobre monovalente se utiliza hidruro de cobre y en calidad de disolvente para éste se utiliza piridina.

9.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque después de la eliminación del exceso de solución, la superficie es secada a una temperatura que es suficiente para producir la descomposición del hidruro de cobre y, por consiguiente, la formación de núcleos activos.

10.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de agente reductor se escoge de la serie de soluciones alcalinas de boranato de metal alcalino, preferiblemente soluciones de boranato de sodio, soluciones alcalinas de hidrato de hidrazina, soluciones ácidas de hipofosfito de metal alcalino, preferiblemente soluciones de hipofosfito de sodio y soluciones alcalinas de formaldehído.

11.- Procedimiento, según las reivindicaciones ante-

riores, caracterizado porque el compuesto de cobre monovalente es calentado, preferiblemente a aproximadamente 40°C, para su uso.

5 12.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie del objeto que ha de ser metalizado sin aplicación de corriente es calentada antes de la incorporación en la solución que contiene iones cobre monovalente.

10 13.- "PROCEDIMIENTO PARA SENSIBILIZAR CATALITICAMENTE SUPERFICIES NO METALICAS PARA UNA SUBSIGUIENTE METALIZACION SIN APLICACION DE CORRIENTE".

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

Madrid, 19 FEB. 1975

CARLOS FERNÁNDEZ CANDELA
PP