

439589

P.- 60.794

File N° 8520 RSP

A1 439589 770216 C23C 3/00

20 AGO. 1975

MEMORIA DESCRIPTIVA

Clase	C23C
Subclase	
Grupo	
Subgrupo	
Clase	
Subclase	
Grupo	
Subgrupo	

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de AMF INCORPORATED

entidad m norteamericana

establecida en Eisenhower Boulevard, Harrisburg, Pensil-  
vania, Estados Unidos de América.

por: " METODO PARA FORMAR UNA CAPA METALICA SOBRE LA  
SUPERFICIE DE UN CUERPO DE UN POLIMERO "

24.7.75

La presente invención, debida a los señores Charles Roscoe Brummett, Ray Ned Shaak y Daniel Marshall Andrews, se refiere a la formación de una capa metálica sobre la superficie de un cuerpo de un polímero.

5                   Según esta invención se desengrasa la superficie, se forma sobre la superficie desengrasada una película de un complejo de paladio o platino que se puede descomponer térmicamente, que tiene la fórmula  $L_m PdX_n$  o  $L_m PtX_n$ , donde L es un ligando o grupo orgánico insaturado,  
10                   X es un halógeno, un grupo alcoholo o un ligando bidentado, m es un entero de 1 a 4, y n es cero o un entero de 1 a 3, se calienta la película sobre la superficie, para descomponer el complejo y dejar sobre la superficie un residuo catalítico para un baño de chapado no electrolítico con metal, y la superficie catalizada se trata luego con tal  
15                   baño.

                  El polímero y el complejo se han de emparejar de tal manera que el complejo se descomponga a una temperatura por debajo de aquella a la que el polímero pierde su estabilidad dimensional. Los autores de la presente invención han descubierto que algunos de tales complejos se descomponen a temperaturas relativamente bajas, y por tanto el polímero puede ser uno que no pueda resistir unas temperaturas relativamente altas. Por ejemplo, el polímero puede ser polietileno u otra poli- $\alpha$ -olefina, o un copolímero de una  $\alpha$ -olefina, un  
20                     
25

poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), una  
poliamida tal como nylon-6-6, poli(cloruro de vinilo)  
o un copolímero de cloruro de vinilo; el polímero pue-  
de ser también una polimida, que es dimensionalmente  
5 estable a temperaturas más altas. Las polimidas son  
capaces de resistir temperaturas de hasta 220° C, y  
por tanto se pueden usar como substrato para circuitos  
eléctricos impresos que subsiguientemente han de ser  
aplicados a ellos por soldadura con estaño. El políme-  
10 ro puede estar en forma de hoja, película, tocno, o  
en forma moldeada u otra forma, y se puede cargar pa-  
ra hacerle rígido o comunicarle otras propiedades desea-  
das.

Como se ha señalado antes, L es un ligando  
15 o grupo orgánico insaturado, por ejemplo un resto de  
fosfina o un resto de fosfito, cada uno de los cuales  
puede estar sustituido con sustituyentes tales como  
un grupo aromático mononuclear (por ejemplo fenilo) o  
polinuclear (por ejemplo naftilo); un grupo alcohol  
20 o grupo alcohol mixto de 1 a 10 átomos de carbono en  
el grupo alcohol; un nitrilo tal como un nitrilo aro-  
mático, por ejemplo benzonitrilo, un nitrilo alifático,  
por ejemplo acetonitrilo, generalmente que tenga hasta  
8 átomos de carbono en el resto nitrilo; un dieno tal  
25 como un dieno alifático con de 4 a 8 átomos de carbono,

por ejemplo 1,3-butadieno; un dieno alicíclico, por ejemplo un ciclooctadieno; o una amina, por ejemplo alcoholen-di- ó tetra-amina de 2 a 4 átomos de carbono en su porción de alcoholeno, tal como trietilente-  
5 tramina y etilendiamina; trietanolamina; o una dietanol-alcoholamina con 1 a 4 carbonos en el grupo alcoholo. Aunque se pueden usar complejos de tanto paladio como platino, se prefieren los primeros, principalmente a causa de su coste. X es un halógeno, un grupo  
10 alcoholo o un ligando bidentado. El ligando puede ser, por ejemplo, un oxalato o diamina. El grupo alcoholo contiene preferiblemente no más de 4 átomos de carbono. Son ejemplos de complejos que se pueden usar bis-  
15 -trifenilfosfina-dicloruro de paladio; bis-trifenilfosfina-dimetil-paladio; bis(trifenil-fosfina)di(butilo secundario)-paladio; bis-trifenilfosfina-oxalato de paladio; bis-trifenilfosfina-paladio-diamina; tris-  
20 -trifenilfosfina-cloruro de paladio; tetraquis-trifenilfosfina-paladio(O); bis-trietilfosfina cloruro de paladio y bis-tri-n-butil-fosfina cloruro de paladio, o los sustituyentes oxalato o borohidruro de dialcoholo, por ejemplo dimetilo o dibutilo, del complejo; bis-trimetilfosfita-dicloruro de paladio o las sustituciones de oxalato, succinato, citrato o borohidruro  
25 de dialcoholo, por ejemplo di-metilo o dibutilo secun-

dario; bis-benzonitrilo-dicloruro de paladio; bis-acetonitrilo-dicloruro de paladio; 1,3-butadieno-dicloruro de paladio; bis-trietilentetramina-dicloruro de paladio; y bis-trietilentetramina-oxalato de paladio.

5 Los complejos de coordinación paladio-fosforosos se pueden sintetizar específicamente añadiendo lentamente compuestos de organo-fosfina u organo-fosfito a una suspensión de dicloruro de paladio en disolvente orgánico, a temperatura reducida. Estos complejos se pueden purificar congelando los cristales puros de una solución saturada en un disolvente adecuado. El 10 bis-trimetilfosfito-dicloruro de paladio, por ejemplo, se produce añadiendo lentamente fosfito de trimetilo a una suspensión de dicloruro de paladio en acetona, a la temperatura del agua de hielo. Los cristales se pueden purificar en tetrahidrofurano por congelación 15 de la solución saturada. Los compuestos sustituidos con alcohol se preparan añadiendo litio-alcohol al complejo de organo-fósforo-cloruro metálico deseado, en solución etérea; los restos cloruro se reemplazan 20 por el correspondiente grupo o grupos alcohol. Las sustituciones con oxalato o borohidruro se realizan añadiendo oxalato sódico o borohidruro sódico a una solución en éter del complejo de cloruro deseado. Los 25 complejos tetraquis, de valencia cero (0), se sinteti-

zan añadiendo una cantidad adicional de compuesto de organo-fósforo a una solución orgánica del bis-organo-fósforo-dicloruro metálico, y añadiendo luego un agente reductor fuerte, tal como hidrazina. Se desplaza  
5 el resto cloruro, dejando un átomo de metal con cuatro ligandos de organo-fósforo coordinados con una valencia neta cero. Algunos ejemplos de estas síntesis son como sigue:

1) Bis-trifenilfosfina-dicloruro de paladio-  
10  $-(C_6H_5)_3P/2 PdCl_2$ . Temperatura de descomposición 295° C. Se disuelven 2 moles, más un 5 % de exceso, de trifenilfosfina en acetona. Se disuelve 1 mol de dicloruro de paladio en agua, con un ligero exceso de ión cloruro, ya sea de HCl o KCl. Se vierte lentamente la solución  
15 de fosfina en la solución de paladio, con agitación, hasta que se completa el precipitado amarillo limón (10 min). Se filtran los cristales y se lavan primero con agua y luego con acetona. Los cristales secos representan el 94 % del rendimiento teórico.

2) Tetraquis-trifenilfosfina-paladio de valencia cero-  
20  $-(C_6H_5)_3P/4 Pd^0$ . Temperatura de descomposición 98° C. Se suspende 1 mol de bis-trifenilfosfina-dicloruro de paladio y 2 moles, más un 5 % de exceso, de trifenilfosfina en etanol, bajo nitrógeno. Se añaden  
25 2-1/2 moles de hidrazina en etanol, gota a gota, a la

solución agitada. Se agita durante 1/2 hora. Se filtra, se lava con etanol y se seca bajo vacío.

5 3) Bis-trifenilfosfina-paladio dimetilo-  
- $\text{[(C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd(CH}_3)_2$ . Temperatura de descomposición  
272° C. Se pone 1 mol de bis-trifenilfosfina-dicloruro  
de paladio en una suspensión etérea. Se añaden 2 moles  
de metil-litio, más un exceso del 15 %, en solución  
etérea, y se agita durante 1 hora para asegurar el  
desplazamiento completo de los ligandos cloruro con  
10 alcoholo. Se filtra, se lava con agua y luego con éter,  
para eliminar todo el cloruro de litio y el litio alco-  
hilo sin usar. Se seca al aire.

15 4) Bis-tri-n-butilfosfina-dicloruro de pala-  
dio- $\text{[(C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ . Temperatura de descomposición  
155° C. Se disuelven 2 moles, más un exceso del 5 %, de  
tri-n-butilfosfina en metanol. Se suspende 1 mol  
de dicloruro de paladio anhidro en acetona. Se vierte  
lentamente la solución de fosfina en la suspensión de  
paladio, con agitación. Se obtienen cristales evaporan-  
do los disolventes. Evítase el contacto con agua, ya  
20 que este complejo forma hidratos inestables.

25 5) Bis-tri-n-butilfosfina-paladio-dimetilo-  
- $\text{[(C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2\text{Pd(CH}_3)_2$ . Temperatura de descomposición  
145° C. Se disuelve 1 mol de bis-tri-n-butilfosfina-di-  
cloruro de paladio en éter. Se añaden 2 moles, más un

exceso del 5 %, de metil-litio, lentamente, y se deja agitar durante 10 min. Se evapora a sequedad con aire. Los cristales funden a 60° C y se empiezan a evaporar si no se alcanza rápidamente la temperatura de descomposición. El material se descompone a la luz U. V.

6) Bis-trietilfosfina-dicloruro de paladio-  
 $-\text{[(C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ . Temperatura de descomposición 150° C. Se vierte lentamente una solución de 2 moles de trietilfosfina en alcohol, más un exceso del 5 %, en una suspensión de dicloruro de paladio anhidro en acetona, con agitación. Se evapora a sequedad. Evítese el contacto con agua, ya que este complejo forma hidratos muy inestables.

7) Bis-trietilfosfina-paladio-dimetil-  
 $-\text{[(C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd(CH}_3)_2$ . La temperatura de descomposición del material es muy baja; en estado cristalino, el material se descompone al aire y a la luz antes de que se pueda determinar la temperatura de descomposición. Se disuelve 1 mol de bis-trietilfosfina-cloruro de paladio en éter. Se añaden 2 moles, más un exceso del 5 %, de metil-litio, lentamente, y se deja agitar durante 10 min. Se evapora a sequedad con nitrógeno. El material se descompone al aire, y es extremadamente sensible al U. V.

8) Bis-trifenilfosfina-paladio-dibutilo se-

5 cundario-  $\text{[(C}_6\text{H}_5)_3\text{P]}_2\text{Pd[(CH}_3\text{)CHC}_2\text{H}_5\text{]}_2$ . Temperatura de descomposición 270° C. Se pone 1 mol de bis-trifenilfosfina dicloruro de paladio en suspensión en éter. Se añaden 2 moles de butilo secundario-litio, más un exceso del 5 %, y se deja agitar durante 1 hora. Se separan los cristales por filtración. Se lava con agua y luego con éter, y se seca al aire.

10 9) Bis-trifenilfosfina-oxalato de paladio-  
- $\text{[(C}_6\text{H}_5)_3\text{P]}_2\text{PdC}_2\text{O}_4$ . Temperatura de descomposición 293° C. Se disuelve 1 mol de bis-trifenilfosfina dicloruro de paladio en acetona. Se suspende 1 mol, más un exceso del 5 %, de oxalato sódico en agua. Se vierte la solución de fosfina en la suspensión de oxalato, y se agita durante 10 min. Se filtran los cristales y se seca.

15 10) Bis-trietilfosfina-oxalato de paladio-  
- $\text{[(C}_2\text{H}_5)_3\text{P]}_2\text{PdC}_2\text{O}_4$ . Temperatura de descomposición 275° C. Se disuelve 1 mol de bis-trietilfosfina-dicloruro de paladio en alcohol. Se suspende 1 mol, más un exceso del 5 %, de oxalato sódico en acetona. Se vierte la  
20 solución de fosfina en la suspensión de oxalato, y se agita durante 10 minutos. Los cristales se obtienen evaporando los disolventes.

25 11) Acetilacetonato de paladio -  $\text{Pd(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . Temperatura de descomposición 240° C. Se pone 1 mol de dicloruro de paladio en solución acuosa, con un ligero

exceso de ión cloruro, tal como de HCl. Se ponen 2 moles, más un exceso del 5 %, de acetilacetonato sódico en solución acuosa. Se mezclan las dos soluciones lentamente y con agitación, y se agita durante 20 min. Se filtran los cristales y se lava con agua.

5  
12) Bis-trifenilfosfina-borohidruro de paladio -  $\left[ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \right]_2 \text{Pd}(\text{BH}_4)_2$ . La estabilidad del complejo es aproximadamente la misma que para el complejo dado en el nº 7. Se pone 1 mol de bis-trifenilfosfina-dicloruro de paladio en suspensión en acetona. Se disuelven 2 moles de borohidruro sódico, más un exceso del 5 %, en un alcohol de alto peso molecular. Se vierte lentamente la solución de borohidruro sódico en la suspensión de fosfina enfriada, con agitación. Tras 5 minutos de agitación se evapora a sequedad, usando nitrógeno gaseoso. Se almacena en congelador a oscuras.

10  
15  
20  
25  
13) Bis-trimetilfosfito-dicloruro de paladio -  $\left[ (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} \right]_2 \text{PdCl}_2$ . Temperatura de descomposición 210°C. Se pone 1 mol de dicloruro de paladio en suspensión en acetona. Se añaden 2 moles de fosfito de trimetilo, gota a gota, con agitación, y se deja agitar durante 2 horas. Se evapora a asequedad y se redissuelve en tetrahidrofurano caliente. Tras agitar la solución caliente con cristales de cloruro cálcico, se filtra a través de un filtro de poros finos. El complejo recristaliza

por enfriamiento, y se puede filtrar y lavar con tetra-  
hidrofurano frío.

14) Bis-benzonitrilo-dicloruro de paladio -  
-  $(C_6H_5C\equiv N)_2PdCl_2$ . Temperatura de descomposición 85° C.  
5 Se ponen 2 g de dicloruro de paladio en 50 ml de benzo-  
nitrilo, y se calienta la mezcla a 100° C. Tras 30 min.  
de agitación a 100° C se disolverá el dicloruro de pa-  
ladio, dando una solución roja. Tras filtrar, la solu-  
ción, aún caliente, se vierte en 300 ml de éter de pe-  
tróleo, para separar los cristales por precipitación.  
10 Los cristales se separan por filtración y se lavan con  
éter de petróleo frío.

15) 1,3-butadieno-dicloruro de paladio -  
-  $C_4H_6PdCl_2$ . Temperatura de descomposición 95° C. Se  
ponen 2 g de bis-benzonitrilo-dicloruro de paladio en  
15 solución en benceno. Se burbujea 1,3-butadieno a tra-  
vés de la solución, hasta que el color se hace amari-  
llo. Se continúa burbujeando hasta que no precipitan  
más cristales. Se filtran los cristales.

20) 16) Bis-acetonitrilo-dicloruro de paladio -  
-  $(CH_3C\equiv N)_2PdCl_2$ . Temperatura de descomposición 130° C.  
Se ponen 2 g de dicloruro de paladio en 20 ml de aceto-  
nitrilo, y se calienta hasta que se disuelve todo el  
dicloruro de paladio. Se filtre bajo vacío cuando está  
25 aún caliente, y luego se enfría para precipitar crista-

les. Se filtra.

17) Bis-trietilentetraamina-oxalato de paladio -  $\left[ \text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \right]_2 \text{PaC}_2\text{O}_4$ . Se disuelve 1 mol de dicloruro de paladio en agua. Se disuelven 2 moles, exceso del 5 %, de trietilentetraamina en agua. Se mezclan las dos soluciones y se agita durante 30 min. Se añaden 2 moles de solución acuosa de nitrato de plata y se agita hasta que precipite todo el cloruro de plata. Se filtra de cloruro de plata y se añade 1 mol de oxalato sódico al filtrado. El material se ha de mantener en ambiente acuoso. Al secar se descompone inmediatamente por la luz, lo que hace imposible la determinación de la temperatura de descomposición.

En general, todos los complejos que se descomponen por debajo de 100° C cuando están disueltos en un disolvente adecuado son útiles para depositar el catalizador para el metal no electrolítico en un polímero tal como una poliolefina, poliamida, poliéster o policloruro de vinilo. Los complejos que se descomponen por encima de 100° C se han de elegir respecto a su estabilidad dimensional (no distorsión) del polímero que ha de ser catalizado para aceptación del metal no electrolítico. Así, como ejemplo, los complejos del grupo que se descomponen por debajo de 200° C son adecuados para poliésteres, especialmente aquellos

que se descomponen por debajo de 155° C. Se ha hallado que si el polímero es politereftalato de etileno o polipropileno, el complejo es preferiblemente bis-benzonitrilo-dicloruro de paladio, 1,3-butadieno-dicloruro de paladio o bis-acetonitrilo-dicloruro de paladio, y la película se calienta a una temperatura entre 50 y 150° C. Si el polímero es polietileno, el complejo es el mismo, y la película se calienta a una temperatura de hasta 98° C. Si el polímero es una poliimida, el complejo es preferiblemente bis-trimetilfosfito-dicloruro de paladio, y la película se calienta a una temperatura de hasta 210° C.

La película del complejo se forma preferiblemente aplicando el complejo en solución en un disolvente en el que el complejo de paladio sea muy soluble; el disolvente debe también humedecer e hinchar ligeramente al polímero, y tener una presión de vapor suficientemente alta, de manera que el disolvente se separe por evaporación instantánea rápida y uniformemente. Son ejemplos el tetrahidrofurano, benceno, sulfóxido de dimetilo, dimetilacetamida, formamida, dimetilformamida, acetona, metanol, tetracloruro de carbono, cloroformo, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, alcohol isopropílico, éter etílico, metil-etil-cetona, y mezclas de disolventes tales como 50 % benceno - 50 % tetrahidrofurano, 90 %

alcohol isopropílico - 10 % tetrahidrofurano, y 80 %  
benceno - 20 % metil-etil-cetona. La concentración del  
complejo en el disolvente debe ser de 6 g/l a 25 g/l,  
con una concentración de metal de 2,0 a 6,0 g/l de pa-  
5 ladio. El desengrasado de la superficie antes de la for-  
mación de la película se debe efectuar también por tra-  
tamiento con un disolvente que humedezca la superficie  
e hinche ligeramente al polímero.

La película del complejo sobre la superficie  
10 del polímero se debe calentar por exposición a un am-  
biente de aire caliente, y preferiblemente húmedo, en el  
que el complejo se descomponga térmicamente a residuo  
catalítico.

La superficie del cuerpo de polímero que lle-  
15 va el residuo catalítico se trata luego en un baño pa-  
ra chapado no electrolítico con metal, ejemplos del  
cual son:

Cobre no electrolítico

20	I	Sulfato de cobre	10 g/l
		Hidróxido sódico	10 g/l
		Formaldehido (37-41% peso/ volumen)*	10 ml/l
		Tartrato sódico potásico	50 g/l
	II	Oxido cúprico	3,0 g/l
25		Hipofosfito sódico	10 g/l

	Cloruro amónico	0,1 g/l
III	Sulfato de cobre	13,8 g/l
	Tartrato sódico potásico	69,2 g/l
	Hidróxido sódico	20 g/l
5	Formaldehido (36% peso/vol* 12,5% CH <sub>3</sub> OH)	40 ml/l
	2-mercaptobenzotiazol	0,003 %

\* Peso por volumen  
Temp. del baño: ambiente

10	<u>Níquel no electrolítico</u>	
	I Cloruro de níquel	80 g/l
	Citrato sódico	100 g/l
	Cloruro amónico	50 g/l
	Hipofosfito sódico	10 g/l
15	Temp. del baño: 82° C ± 11	
	II Cloruro de níquel hexahidrato	20 g/l
	Etilén-diamina (98 %)	45 g/l
	Hidróxido sódico	40 g/l
20	Borohidruro sódico	0,67 g/l

Temp. del baño: 82° C

Cobalto no electrolítico

	I Cloruro de cobalto hexahidrato	30 g/l
25	Citrato sódico pentahidrato	35 g/l

	Cloruro amónico	50 g/l
	Hipofosfito sódico monohi dratado	20 g/l
	Temp. del baño: 82° C	
5	II Sulfato de cobalto heptahi dratado	24 g/l
	Sulfato amónico	40 g/l
	Hipofosfito sódico	20 g/l
	Citrato sódico	80 g/l
	Laurilsulfato sódico	0,1 g/l

10

Temp. del baño: 82° C

Tras la formación de una capa de metal a partir del baño no electrolítico, se puede depositar más metal por métodos electrolíticos, por ejemplo usando los siguientes baños:

15

A	Sulfato de cobre	210 g/l
	Acido sulfúrico	52 g/l
	Baño a temp. ambiente	(15 a 25° C)
	ADC (amperios por decímetro cuadrado)	aprox. 1,1

20

B	Fluoborato de cobre	450 g/l
	Cobre (como metal)	120 g/l
	Temp. del baño - 49° C	

25

C	Cianuro de cobre	15-26 g/l
	Cianuro sódico	28-44 g/l
	Cianuro sódico libre	11-16 g/l
	Hidróxido sódico	0-4 g/l

Se darán a continuación algunos ejemplos de la invención.

#### EJEMPLO I

5                    Se prepara una solución de bis-benzonitrilo-  
-dicloruro de paladio disolviendo 3 g/l del complejo en  
tetrahidrofurano. Un trozo de película de poli(terefta-  
lato de etileno) fué empapado durante 1 min en una solu-  
ción de ácido sulfónico-fenol-hidróxido sódico a 80° C,  
10                   aclarado con agua, neutralizado en una solución de  
ácido cítrico al 20 % durante 1 min, aclarado con agua,  
aclarado con acetona y secado a 100° C durante 1 min.  
La película tratada se sumergió luego en la solución  
de catalizador de paladio durante 30 seg. A medida que  
15                   la tira de poliéster se retiraba uniformemente de la  
solución de catalizador, el tetrahidrofurano disolven-  
te se evaporaba instantáneamente, dejando una película  
monomolecular de bis-benzonitrilo-dicloruro de paladio.  
La película se coció luego en un horno con aire, a  
20                   100° C durante 1 min, para descomponer el complejo  
dejando un residuo catalítico. Cuando la película tra-  
tada se sumergió en un baño de cobre no electrolítico,  
antes identificado como Cobre no electrolítico I, se de-  
positaron uniformemente aproximadamente 0,127 milímetros  
25                   de cobre sobre la superficie de la película, en 2 min.

Después, la capa de cobre se llevó electrolíticamente a 1,27-2,54 milímetros en el Baño 4, antes descrito. Tras lavar y secar, la película metalizada fué revestida con una fotorreserva, impresa con una pauta de  
5 circuito, y se reveló y se lavó. Luego se volvió a poner la película en el baño de cobre electrolítico, y la pauta de circuito se llevó selectivamente a 0,013 milímetros, sobre los que se aplicaron como revestimiento 1,27-2,54 milímetros de estaño - plomo u otra  
10 aleación para soldar con estaño. Tras lavar, la fotorreserva se separó con disolvente, y la base de conductor de cobre expuesta, que no era del circuito, se eliminó con persulfato amónico. El producto final fué un circuito impreso flexible, sobre una base barata.

15

#### EJEMPLO 2

Se preparó una solución de bis-trimetilfosfito-dicloruro de paladio en tetrahidrofurano, disolviendo a una concentración de 2,1 a 3 g/l de paladio. Un  
20 trozo de película de poliimida que había sido empapado durante 1 min en una solución de hidróxido sódico al 20 %, aclarado con agua, neutralizado en HCl al 50 % durante 1 min, aclarado con agua, aclarado con acetona, y secado a 100° C durante 1 min, fué sumergido en la  
25 solución de complejo durante 30 seg. A medida que la

tira de poliimida se retiraba de la solución, el disolvente tetrahidrofurano se evaporaba instantáneamente, dejando una película monomolecular de complejo de bis-trimetilfosfito-dicloruro de paladio. Luego se coció la película en un horno con aire húmedo, a 210°C, para descomponer el complejo a una película adherente de paladio metal. Cuando la película tratada fué sumergida en un baño de cobre no electrolítico, conocido como Shipley 328Q, se depositaron uniformemente aproximadamente 0,127 milímetros de cobre sobre la superficie de la película, en 2 min. La capa de cobre se llevó luego electrolíticamente hasta 1,27 a 2,54 milímetros en un baño de sulfato de cobre-ácido sulfúrico. Tras lavar y secar, la película metalizada fué revestida con una fotorreserva impresa con una pauta de circuito, se reveló y se lavó. Luego se volvió a poner la película en el baño de cobre electrolítico, y la pauta de circuito se llevó selectivamente hasta 0,013 milímetros, sobre los cuales se aplicaron como revestimiento 1,27-2,54 milímetros de estaño - plomo u otra aleación para soldar con estaño. Tras lavar, la fotorreserva fué separada con disolvente, y el cobre de base expuesto, que no era del circuito, fué eliminado con persulfato amónico, dejando así un circuito impreso flexible listo para contacto con aleación para soldar con estaño.

Este ejemplo se repitió con la siguiente serie de variaciones:

- a) Bis-trifenilfosfina-paladio dimetilo como complejo.
- b) Bis-tri-n-butilfosfina-dicloruro de paladio como complejo.
- c) Bis-trifenilfosfina-paladio dimetilo como complejo, en solución en una mezcla 50:50 de benceno y tetrahydrofurano.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 22 de Julio de 1974, con el número 490.817, y el 8 de Noviembre de 1.974, con el número 521.999, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

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:

24.7.75

1<sup>a</sup>.- Método para formar una capa metálica sobre la superficie de un cuerpo de un polímero, que comprende desengrasar la superficie, formar sobre la superficie desengrasada una película de un complejo de paladio o platino, siendo la película catalítica para un baño de chapado no electrolítico con metal, y tratando luego la superficie catalizada con tal baño, caracterizado porque el complejo se puede descomponer térmicamente, y tiene la fórmula  $L_m FdX_n$  o  $L_m PtX_n$ , donde L es un ligando o grupo orgánico insaturado; X es un halógeno, un grupo alcohol o un ligando bidentado, m es un entero de 1 a 4, y n es cero o un entero de 1 a 3, y la película se calienta sobre la superficie para descomponer el complejo y dejar un residuo catalítico.

2<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el polímero es politereftalato de etileno o polipropileno, el complejo es bis-benzonitrilo-dicloruro de paladio, 1,3-butadieno-dicloruro de paladio o bis-acetonitrilo-dicloruro de paladio, y la película se calienta a una temperatura entre 50 y 150°C.

3<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el polímero es polietileno, el complejo es bis-benzonitrilo-dicloruro de paladio, 1,3-butadieno-dicloruro de paladio o bis-acetonitrilo-dicloruro de paladio.

ruro de paladio, y la película se calienta a una temperatura de hasta 98°C.

5 4ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero es una poliimida, el complejo es bis-trimetilfosfito-dicloruro de paladio, y la película se calienta a una temperatura de hasta 210°C.

10 5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la película del complejo se forma aplicando el complejo en solución en un disolvente que se evapore instantáneamente con facilidad.

15 6ª.- Método para formar una capa metálica sobre la superficie de un cuerpo de un polímero

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

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 AGO. 1975

F.A.

Fernando de Elizaburo  
Por Fidei