



10 ES	11 NUMERO	10 A 1
	21 448.692	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
584.869	9 de Junio de 1975	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23C	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DISPOSITIVOS ELECTRICOS CON SUPERFICIE METALICA PORTADORA DE UN INHIBIDOR DE CORROSION.

71 SOLICITANTE (S)
WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
195 Broadway, New York 10007, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
EDWIN ARTHUR CHANDROSS y CORALIE ANNE PRYDE.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo.

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de dispositivos eléctricos con superficie metálica portadora de un inhibidor de corrosión.

5 La corrosión de las superficies metálicas ha sido un asunto de preocupación para la industria de la electrónica durante muchos años. Desgraciadamente, los metales que se emplean mas comúnmente en aplicaciones electrónicas, sea el cobre y sus aleaciones, tienden hacia la inestabilidad por influencia del calor y la humedad, dando por resultado la for-
10 mación de una superficie nada atractiva y oxidada de una forma desigual. Además, los óxidos así formados aumentan las dificultades para hacer conexiones de estaño-soldadura aceptables a superficies metálicas.

En el pasado, se ha empleado una amplia variedad de composiciones químicas como protectores de dichos meta-
15 les contra la atmósfera ambiente. La mayoría de dichas composiciones han demostrado ser insatisfactorias aún durante cortos períodos de exposición y, por lo tanto, no son idóneas para las exposiciones relativamente largas exigidas a muchas
20 aplicaciones tradicionales. Por consiguiente, el procedimiento empleado mas comúnmente para conseguir la finalidad perseguida ha comprendido chapar las superficies metálicas con un metal noble o estañosoldadura, pero ninguno de los procedimientos ha demostrado ser ideal.

25 Mas recientemente ha aparecido una técnica para evitar dichas limitaciones, cuya técnica se caracteriza porque una delgada capa de un prepolímero de siloxano formado por hidrólisis y condensación parcial de un aminoalquiltrialcoxisilano acilado se deposita sobre la superficie metálica en cuestión. El

recubrimiento así depositado ha demostrado retardar con eficacia la corrosión manteniendo satisfactoriamente las características de soldabilidad. Aunque parece que este sistema parece ser satisfactorio, los expertos en la materia han continuado sus investigaciones para hallar variantes idóneas.

Según el presente invento, este fin se consigue mediante el empleo de un miembro de una serie de polímeros orgánicos. Expuesto brevemente, la técnica de invención comprende depositar una delgada capa de un homopolímero de metacrilato o copolímero de metacrilato sobre la superficie metálica en cuestión, cuyo polímero no se tiene que eliminar antes de efectuar la soldadura. Los estudios realizados han demostrado que las capas depositadas de este modo pueden proteger eficazmente cobre limpio y sus aleaciones contra la corrosión atmosférica sin perjudicar la capacidad de soldadura. Aunque estas películas, por sí solas, no pueden siempre proteger el cobre contra la descoloración inducida por contaminantes presentes sobre la superficie antes de efectuarse el recubrimiento o que se introducen durante el procedimiento de aplicación, se ha averiguado que dichas limitaciones se pueden evitar eficazmente aclarando la superficie que se desea recubrir con una solución acuosa de benzotriazol antes del recubrimiento. La combinación del polímero de metacrilato y benzotriazol ha demostrado producir un efecto sinérgico y, por lo tanto, se considera el aclarado un factor crítico.

El invento se comprenderá mejor tomando como referencia el dibujo adjunto, en el que:

La figura es una vista en perspectiva de un componente eléctrico normal que tiene superficies de cobre destinadas a una ulterior soldadura.

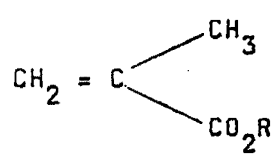
Tomando ahora como referencia de un modo más parti

cular la figura, se ilustra un componente encapsulado 11 que comprende una pluralidad de uñetas que contienen cobre 12 destinadas a soldadura. Sobre la superficie de las uñetas 12 se representa depositada una delgada capa 13 del polímero descrito en la presente memoria.

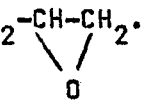
5

Según se indica, el polímero descrito se forma polimerizando un monómero de metacrilato o mezcla de por lo menos dos monómeros de metacrilato. Los metacrilatos empleados en la práctica del presente invento tienen la fórmula general:

10



donde R se elige del grupo consistente en: (a) radicales alquilo de la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es un entero de 1 - 6, y (b) radicales glicidilos de la fórmula $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$.



15

El metacrilato empleado con el invento se puede polimerizar solo o en combinación con otros metacrilatos por cualquier procedimiento conocido. Una técnica conveniente para conseguirlo comprende disolver los monómeros en cuestión en un disolvente apropiado y poner la solución resultante en reflujo en presencia de un gas inerte. Entonces, se añade un iniciador de polimerización a la solución y se continúa refluendo, La solución se puede añadir entonces a un disolvente apropiado del cual se precipita el polímero deseado al enfriarse. Los estudios realizados han revelado que los polímeros de interés pueden comprender mezclas de cualesquiera elementos del grupo citado en proporciones variables dependiendo de la dureza y de la flexibilidad de la

20

25

tiva deseadas. No obstante, se emplea el glicidilmetacrilato en cantidades que alcanzan hasta el 10 % en peso basado en el peso del polímero, estando gobernado dicho límite por consideraciones de reticulación basado dicho punto, que aten la película demasiado estable para que se pueda efectuar la soldadura en las condiciones de soldeo suave empleadas.

Según se indica, el invento comprende recubrir las superficies metálicas elegidas entre cobre y aleaciones del cobre, que son los materiales empleados mas comúnmente en la fabricación de componentes electrónicos. Antes de recubrir la superficie en cuestión, se emplea una técnica de limpieza de tipo normal con el fin de eliminar los contaminantes superficiales. Después, la superficie limpia se aclara en agua e inmediatamente se deposita en etanol si no se emplea el tratamiento de benzotriazol o si se emplea algo después, o se deposita por espacio de 2 a 5 minutos en una solución acuosa de benzotriazol, y después se aclara y se conserva en etanol. Cuando se ha de recubrir la muestra, el etanol se elimina y la muestra se recubre por inmersión en la solución de polímero, se seca al aire y se calienta a una temperatura del orden de 85 a 115° C. durante un período de tiempo que oscila entre 15 y 30 minutos, correspondiendo la temperatura inferior al período de tiempo mayor, dando por resultado de este modo una eficaz adherencia del polímero a la superficie metálica. Aunque la gama de temperaturas no es absoluta, se comprenderá que el empleo de temperaturas sensiblemente superiores a 115° C. puede producir oxidación térmica de la superficie, mientras que las temperaturas inferiores a 85° C. puede no produzcan una adherencia eficaz de la película de polímero a la superficie metálica. El espesor del recubrimiento así depositado se considera crítico, siendo una gama práctica de espesores la

comprendida entre los límites de 1 a 2 micras. Después del recubrimiento, se efectúan pruebas para valorar en cuanto se retarda la degradación oxidativa y la degradación que tiene lugar en las condiciones encontradas normalmente durante el almacenamiento antes de efectuarse operaciones de soldeo.

Las modalidades siguientes de los ejemplos sirven para ilustrar el invento pero no se pretende que limiten su alcance.

EJEMPLO 1

Se disolvieron 8 g. (0,08 moles) de metilmetacrilato, 2 g. (0,014 moles) de glicidimetacrilato y 10 g. (0,07 moles) de butilmetacrilato en una mezcla que comprendía 80 cc. de benceno y 20 cc. de tolueno. La solución resultante se puso a reflujo en atmósfera de nitrógeno y se añadieron 150 cc. de peróxido de benzoilo en 15 cc. de benceno. Al cabo de 3 horas, se añadieron 100 mg. de peróxido de benzoilo a la mezcla y se continuó refluendo durante 3 horas más. Entonces, la solución se vertió en hexano caliente agitado y, al enfriarse, el copolímero de metacrilato deseado se precipitó como un sólido blando vítreo del disolvente y se decantó. El polímero resultante se disolvió entonces en cloruro de metileno caliente y se repitió la precipitación en hexano. Después de la decantación, el polímero se mantuvo al vacío hasta la mañana siguiente a una temperatura del orden de 40 a 45° C. para eliminar los últimos rastros de disolvente. Se obtuvieron 15 g. de copolímero de metacrilato sólido.

EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 a excepción de que se eliminó de la mezcla el glicidimetacrilato. Se obtuvieron 14 g. de copolímero metacrilato sólido seco.

Los polímeros así obtenidos son solubles en disolventes orgánicos como, por ejemplo, hidrocarburos halogenados como son el tricloroetileno, dicloroetano y similares. Después de la recuperación, los polímeros se disuelven en un disolvente en cantidad suficiente para obtener películas del espesor deseado.

Se realizaron pruebas de envejecimiento empleando tiras de cobre exentas de oxígeno de alta conductividad. Las tiras se limpiaron inicialmente sumergiéndolas en una mezcla 1 : 1 de ácido nítrico y agua que contenía trazas de ión de cloruro que deja una superficie lustrosa. Después de la limpieza, las tiras de cobre se aclararon en agua del grifo corriente y se depositaron en etanol para almacenamiento hasta el momento de utilizarse o en solución de benzotriazol que contenía de 150 a 300 miligramos por 100 cc. de agua destilada. Una inmersión en la solución de benzotriazol por espacio de 2 a 5 minutos a 20° C. es suficiente para conseguir protección adecuada para las muestras que posteriormente se recubren con el polímero. Después del aclarado en benzotriazol, las tiras se someten a aclarado acuoso y se conservan en etanol hasta el momento de recubrimiento.

Inmediatamente antes de recubrirlas, las muestras se sacan del etanol y se secan con un chorro de nitrógeno. Después la superficie se recubre por inmersión en la solución de polímero, se mantiene verticalmente para que escurra y, después de evaporarse la mayor parte del disolvente, se calienta a una temperatura del orden de 85 a 115° C. durante un período de tiempo que oscila entre 30 y 15 minutos. Correspondiendo los períodos mas cortos a las temperaturas elevadas. Según se indica, la gama de temperaturas no es absoluta. No obstante, las temperaturas sensiblemente por encima de 115° C. tienden a producir degradación de la película de polímero.

Las pruebas de capacidad de soldadura se realizaron como sigue: Después de sumergir primero en agua y después en resina de trementina blanca en alcohol isopropílico, las superficies se sumergieron por espacio de 10 segundos en estañosoldadura a 235º C.

Además, se emplearon condiciones de envejecimiento acelerado para probar las pruebas tratadas empleando: (a) calor seco a 80 - 90º C. y humedad ambiente, (b) atmósfera humedad (38º C. y 100 % humedad), y (c) atmósfera humedad (40 - 42º C., 100 % humedad relativa) en una atmósfera saturada de azufre elemental.

Otras pruebas realizadas comprendían cloruro sódico, polisulfuro y pruebas de amina, inspeccionándose las muestras visualmente para hallar evidencia de descoloración al final de la prueba.

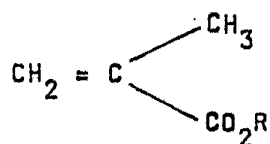
Los estudios de los resultados obtenidos con las pruebas anteriores han revelado que las muestras protegidas en la forma descrita evidencian características de envejecimiento excelentes y buena capacidad de soldadura después de varias semanas en el ambiente de humedad relativa del 100 % en atmósfera de azufre. Además, las muestras protegidas según se ha descrito demostraron ser muy resistentes al ataque del cloruro sódico. Los estudios realizados han revelado también que los tratamientos de benzotriazol solo no dan resultado satisfactorios pero que la combinación sinérgica de polímero metacrilato y benzotriazol da por resultado una mayor capacidad de retención de la soldabilidad. Además, los polímeros de metacrilato por sí solos dan lugar a resultados erráticos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-

se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1a.- Procedimiento para la producción de dispositivos eléctricos con superficie metálica portadora de un inhibidor de corrosión, y dispositivo obtenido por dicho procedimiento que comprende limpiar una superficie metálica elegida entre cobre y sus aleaciones, y aplicar un recubrimiento sobre la superficie
10 que la protege contra el deterioro superficial que tendería a hacer la soldadura difícil pero que debido a dicho recubrimiento, se puede efectuar la soldadura, caracterizándose el procedimiento porque comprende: (a) recubrir la superficie limpiada con una película superficial de un complejo de benzotriazol-cobre,
15 sumergiendo la superficie en una solución acuosa de benzotriazol; (b) depositar sobre dicha superficie una delgada capa de un polímero elegido del grupo consistente en homopolímeros formados por polimerización de un monómero de metacrilato, de fórmula general:



20 donde R se elige del grupo consistente en radicales alquilos de fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ donde n es un entero de 1 a 6, y copolímeros formados por copolimerización de por lo menos un monómero de metacrilato de dicha fórmula general, donde R se elige del grupo consistente en radicales alquilos de la fórmula general
25 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, donde n es un entero de 1 a 6, y un radical glicidilo,

encontrándose presente dicho monómero glicidilo en el copolí-
mero en una cantidad que alcanza hasta el 10 % en peso; y (c)
recocer el conjunto resultante.

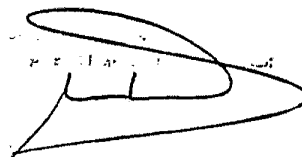
5 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el recocido se efectúa a una temperatura
entre 85 y 115a C.

10 3a.- Procedimiento para la producción de dispo-
sitivos eléctricos con superficie metálica portadora de un
inhibidor de corrosión, tal y como queda sustancialmente des-
crito en la presente Memoria.

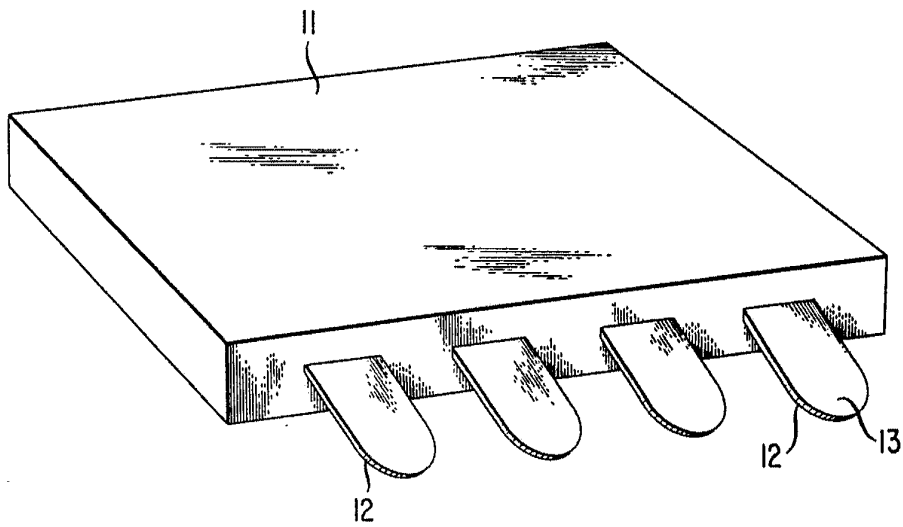
Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid 29 JUN 1977

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED.

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke at the end, positioned below the company name.

ESCALA VARIABLE



Madrid 9 JUN. 1976

GOMEZ ACEBA Y MADRIGAL

p. Firmado: L. Gato Ferrández