

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	486384	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	27 Noviembre 1979	

PATENTE DE INVENCION

**CADUCADO**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL H 05 K 3/06	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(24) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COBRE EN LA FABRICACION DE CIRCUITOS IMPRESOS"		
(71) SOLICITANTE (S) ELECTRONICA DE CONSUMO, S.A.- ELCOSA		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE c/ Vizconde de Matamala, 1.- MADRID		
(72) INVENTOR (ES) D. Brian G. Mellor		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. José Ibáñez Verdugo		

**POOR  
QUALITY**

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de una solución acuosa que contiene, mayoritariamente, los cationes cuprosos y cúpricos y el anión cloro.

5                   Se origina esta solución durante el ataque del metal cobre por medio de un ácido en presencia de un agente oxidante, por ejemplo una solución ácida de cloruro cúprico, que tiene lugar generalmente en una de las etapas de la fabricación de circuitos impresos.

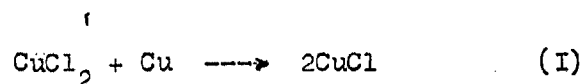
10                   En síntesis, el procedimiento consiste en oxidar una parte de los iones cuprosos a cúpricos, mientras que se reduce, a su vez, otra parte de los iones cuprosos a cobre elemental que se recupera de la solución.

15                   El creciente interés mantenido a escala internacional con el fin de reducir la contaminación ambiental, está llevando a una preocupación por tan acuciante problema que obliga, entre otras medidas, a mejorar o desarrollar los procesos industriales en el sentido de alcanzar la mínima degradación del medio ambiente. Esta tendencia ha  
20                   coincidió con el aumento registrado en los últimos años en la demanda y en el precio de determinadas materias primas, lo que ha motivado el general interés en torno a la

problemática de la recuperación y reciclado de materiales de naturaleza metálica.

25 Un método comúnmente empleado en la fabricación de placas de circuitos impresos es la eliminación, por disolución, de la parte del cobre de dicha placa que no se requiere. Esta disolución, o ataque, del cobre puede realizarse mediante ácido o álcali, siendo el uso de soluciones ácidas y oxidantes, tales como las de cloruro cúprico  
30 y cloruro férrico el más extendido.

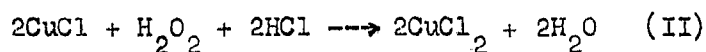
El ataque por cloruro cúprico tiene lugar según la reacción siguiente



35 es decir, se reduce el ión cúprico a cuproso y se oxida a la vez cobre elemental a ión cuproso. El cloruro cuproso así producido es soluble, en presencia de iones cloruro, formando complejos del tipo  $(\text{CuCl}_2)^-$  y  $(\text{CuCl}_3)^=$ .

Según la reacción (I), al formar cloruro cuproso, la reacción consume cloruro cúprico y así su concentración en la solución disminuye, con la correspondiente reducción en la velocidad de ataque. Por lo tanto, para mantener constante la velocidad de ataque es necesario ajustar la concentración de ión cúprico a su valor inicial. Dicho propósito se logra normalmente oxidando el ión cuproso  
45

a cúprico mediante agentes oxidantes, tales como el aire o el agua oxigenada, teniendo lugar la reacción siguiente:



Es importante notar que, mediante esta reacción, la concentración del cloruro cúprico llega a valores superiores a los iniciales. Es decir, durante el ataque, reacción I, según la estequiometría de la reacción, se consume un mol de cloruro cúprico para formar dos moles de cloruro cúprico.

La solución regenerada se recicla a la fase de ataque y se ajusta la concentración de cloruro cúprico a su valor inicial añadiendo agua. Dicha adición aumenta el volumen de la solución y, por lo tanto, se tendrá que retirar del sistema una parte de la solución para mantener constante el volumen de líquido. Esta retirada de solución puede tener lugar tanto antes como después de la etapa de regeneración, pero para disminuir el consumo de agente oxidante, normalmente se elimina la parte correspondiente de solución antes de regenerarla. Así, la solución eliminada tiene iones metálicos cuprosos y cúpricos, siendo la concentración total de dichos iones de 100 a 200 g/l. Teniendo en cuenta que sólo se pueden verter al alcantarillado concentraciones de cobre muy inferiores a la indicada, siendo la permitida de aproximadamente 1 ppm.,

70 es evidente que la parte de solución eliminada requiere un proceso de tratamiento.

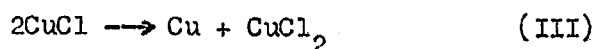
En principio existen varios procesos para tratar dicha solución, tales como evaporación, cristalización de cloruro de cobre, o formación de una sal doble, cementación del cobre con hierro, precipitación del cobre con un álcali (cal, sosa, carbonato sódico) o con otros agentes precipitantes. El proceso Lancy se emplea industrialmente para la precipitación de cobre en forma de  $\text{CuOH}$  o  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Sin embargo, no se recupera el cobre de una forma fácilmente aprovechable, ya que las tortas de hidróxido/óxido de cobre están asociadas con un exceso de álcali. La cementación de cobre con hierro produce un cobre impuro que precisa un afino posterior y, además, produce una solución con iones de hierro que se debe tratar previamente a su vertido. Por todo ello se apreciará que estos procesos de tratamiento presentan inconvenientes.

El procedimiento objeto de esta solicitud consiste en tratar la solución degenerada, procedente del ataque de las placas de circuitos impresos mediante una solución de cloruro cúprico. Dicho tratamiento se lleva a cabo de manera que se recupera cobre de la solución y, a la vez, se oxida una parte de los iones cuprosos a cú-

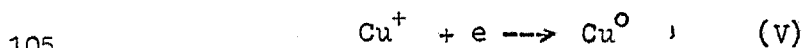
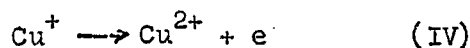
25 pricos. Así se regenera la solución para atacar de nuevo placas de circuitos impresos.

En síntesis, el proceso es el inverso al llevado a cabo durante el ataque de las placas según la reacción I, siendo la reacción global del proceso de tratamiento que se propone para la solución degenerada la siguiente:

100



Se logra dicha reacción global mediante una célula electroquímica donde tienen lugar las semi-reacciones:



en el ánodo y cátodo respectivamente.

Se opera con la célula a un potencial e intensidad de corriente convenientes para que no se desprenda mayoritariamente cloro en el ánodo. La naturaleza de las soluciones aconseja, normalmente, el empleo de una membrana semi-permeable para separar las soluciones.

115

Una ventaja de este procedimiento sobre los demás existentes para tratar dicha solución degenerada, es que no se produce una solución para verter, dado que las reacciones de la célula electroquímica solamente producen un mol de cloruro cúprico por cada mol de cobre disuelto,

120

que es precisamente lo que se ha empleado en el ataque del cobre.

125 Otra ventaja de este procedimiento es que no necesita el empleo de agua oxigenada u otro agente oxidante para la regeneración de la solución.

130 La solución idónea para el procedimiento es la que se origina durante el ataque de placas de circuitos impresos, mediante cloruro cúprico. Dicha solución debe contener una parte del cobre disuelto en forma de ión cuproso, y el ión cloruro con suficiente concentración para evitar la precipitación de cloruro cuproso. El ión cloruro puede ser obtenido de la disociación de cloruro cúprico, pero puede aumentarse la concentración por medio de la disociación de cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro de magnesio y otros cloruros de naturaleza parecida. La concentración del ión cuproso en la solución corresponderá, normalmente, a la de la solución de ataque cuando se considere dicha solución degenerada, es decir, 135 cuando la solución ataca al cobre a una velocidad por debajo de los límites requeridos corrientemente.

140 La solución degenerada se bombea desde la instalación de ataque de los circuitos impresos hasta un tanque de almacenamiento. El control de la concentración de la solución degenerada puede ser automático mediante 145

medidas de pH, potencial de oxidación-reducción, densidad, concentración de ión metálico, o de forma manual, basándose en la cantidad de cobre disuelto. El empleo de uno o más tanques de almacenamiento permite que se pueda utilizar independientemente tanto la unidad de regeneración de la solución como la instalación de ataque de los circuitos impresos, aunque se debe advertir que la invención no excluye la no utilización del tanque de almacenamiento.

Desde el tanque de almacenamiento la solución pasa mediante bombeo o por gravedad, a una célula electroquímica donde tiene lugar la recuperación según el esquema detallado anteriormente. En la célula electroquímica la solución anódica está en contacto con ánodos inertes, tales como grafito, carbón y otros materiales de la misma índole, en compartimentos anódicos, separados mediante una membrana semi-permeable, de la solución catódica, a su vez en contacto con cátodos de cobre en los compartimentos catódicos. No se excluye el empleo de cátodos de titanio u otros elementos o aleaciones inertes a la solución a tratar.

Las características requeridas para las membranas de separación son las siguientes:

- ser prácticamente inertes a la solución.
- resistir el flujo hidráulico de la solución

170

- tener una resistencia eléctrica mínima.

175

Hay varios materiales en el mercado que reúnen estas características, tales como el teflón, polipropileno, P.V.C. u otros de naturaleza parecida, todos con una textura adecuada. Otros materiales que se pueden usar son los constitutivos de los separadores que se emplean en los acumuladores de plomo-ácido.

180

Para proporcionar la agitación y desplazamiento de las soluciones en contacto con las superficies del cátodo y ánodo y, de esta manera, promover una electro-deposición más satisfactoria del cobre, -a la vez que se disminuye la polarización por concentración de la célula, permitiendo así el empleo de intensidades de corriente más elevadas- se establece una circulación por separado de las soluciones, mediante bombas de recirculación. Es de advertir que igualmente se podrá recurrir al empleo de una célula donde la agitación se haga mediante un sistema mecánico de desplazamiento de los ánodos y cátodos, o de agitación mediante otros procedimientos.

185

190

La célula electroquímica puede tener el número de ánodos y cátodos deseados para la producción requerida, siendo la superficie total de los ánodos y cátodos suficiente para mantener la intensidad de corriente en un valor adecuado. También se puede incorporar un filtro en el

circuito para clarificar las soluciones.

195                   La electrólisis llevada a cabo con el procedimiento descrito, logra preferentemente la reducción de los iones cuprosos a cobre elemental y, simultáneamente, se transfieren iones cloruro al ánodo donde tiene lugar, con igual preferencia, la oxidación del ión cuproso a cúprico.

200                   En el procedimiento de la invención se controla el proceso para que la cantidad de cobre depositado no sea mayor que aproximadamente la mitad del contenido de iones cuprosos de la solución. Este requisito se puede controlar mediante un electrodo para medir el potencial de oxidación-reducción u otro de los dispositivos de control mencionados anteriormente. De esta manera se evita el desprendimiento en forma mayoritaria del cloro en el ánodo.

205

                  Al final del proceso de electrólisis, se pueden retirar las soluciones anódicas y catódicas de la célula y enviarlas a un tanque de soluciones regeneradas donde se mezclan. También se puede bombear la solución anódica al tanque de soluciones regeneradas y pasar el catolito al anolito para que, de esta manera, se reduzca al mínimo el contenido de iones cuprosos en la solución regenerada.

210

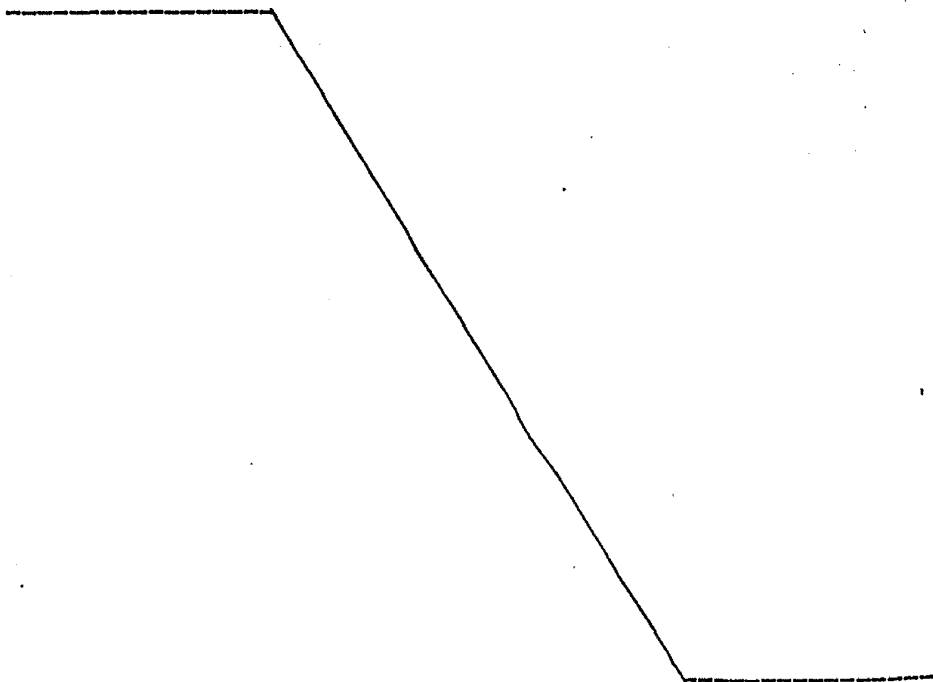
215                   De los tanques de solución regenerada, la solución pasa a la máquina de ataque de las placas de circuitos impresos, completándose así el circuito cerrado de ope-

220 ración. Para compensar las pérdidas, tanto durante el ataque de las placas como en la regeneración por electrólisis, puede ser necesario la adición de agua o de ácido clorhídrico.

225 Las modificaciones que puedan ser introducidas en el procedimiento descrito y no alteren su esencialidad característica, se entenderán incluidas en el marco de las reivindicaciones que siguen.

NOTA

1 Descrito suficientemente el objeto de esta solicitud de Patente de Invención se declaran de novedad y propiedad las siguientes:



230

REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para la recuperación de cobre en la fabricación de circuitos impresos, caracterizado porque la solución acuosa degenerada por la elevada concentración de iones cuprosos, obtenida al atacar mediante una solución ácida y oxidante de cloruro cúprico el cobre que se  
235 desea eliminar de la placa que contiene el circuito impreso, es conducida, con fines de regeneración, a una célula electroquímica en la que se obtiene durante el proceso electrolítico, cobre elemental en el cátodo y oxidación de los iones cuprosos a cúprico en el ánodo, utilizables ambos en  
240 la formación y ataque de nuevos circuitos impresos.

2ª.- Procedimiento para la recuperación de cobre en la fabricación de circuitos impresos, según la reivindicación anterior, caracterizado porque en dicha célula electroquímica, mediante membranas semipermeables, se separan en una pluralidad de compartimentos las respectivas  
245 soluciones anódicas y catódicas, existiendo además medios de recirculación o agitación de las soluciones para incrementar el flujo iónico, y de control del potencial e intensidad eléctricos para limitar el desprendimiento de cloro en el ánodo.

3ª.- Procedimiento para la recuperación de cobre en la fabricación de circuitos impresos, según la reivin-

255           dicación primera, caracterizado porque el proceso elec-  
trolítico es objeto de control, por ejemplo midiendo el  
potencial de oxidación-reducción, para que la cantidad  
de cobre depositada en el cátodo corresponda a aproxi-  
madamente la mitad del contenido de iones cuprosos de  
la solución, con lo cual se reduce el desprendimiento de  
260           cloro o la necesidad de reponerlo, por ejemplo en forma  
de ácido, en la solución.

4ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COBRE  
EN LA FABRICACION DE CIRCUITOS IMPRESOS.

Todo tal y como se describe y reivindica en la  
presente Memoria Descriptiva, que consta de doce hojas me-  
canografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, a veintisiete de Noviembre de mil nove-  
cientos setenta y nueve.

ELECTRONICA DE CONSUMO, S.A.- ELCOSA

p. a.

**JOSE IBÁÑEZ**

Agente Oficial

