

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 736**

51 Int. Cl.:

C25D 5/54 (2006.01)

C25D 5/56 (2006.01)

C23C 18/18 (2006.01)

C23C 18/28 (2006.01)

C23C 18/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2007 E 07008950 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 1988192**

54 Título: **Procedimiento para aplicar un revestimiento metálico a un sustrato no conductor**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2013

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
ERASMUSSTRASSE 20
10553 BERLIN, DE**

72 Inventor/es:

**SCHADOW, SIGRID;
DYRBUSCH, BRIGITTE y
FELS, CARL CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 395 736 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para aplicar un revestimiento metálico a un sustrato no conductor

Campo de la divulgación

5 El invento se refiere a un procedimiento para aplicar un revestimiento metálico a un sustrato no conductor y a una composición usada en este procedimiento.

Antecedentes del invento

10 Se conocen diversos métodos para revestir superficies no conductoras. En unos métodos químicos en húmedo, las superficies que se han de metalizar, después de un apropiado tratamiento preliminar, o bien son primeramente catalizadas y luego metalizadas de una manera no electrolítica y después de esto, si es necesario, son metalizadas electrolíticamente, o directamente son metalizadas electrolíticamente.

Sin embargo, los métodos de acuerdo con la primera variante con una metalización no electrolítica han demostrado ser desventajosos, puesto que es difícil la administración durante el proceso del baño de metalización no electrolítica, el tratamiento del agua residual procedente de este baño es complejo y caro, y el proceso es largo y por consiguiente similarmente costoso debido a la baja velocidad de deposición del baño de metalización.

15 Especialmente para el revestimiento con metales de piezas de materiales plásticos, por ejemplo, para accesorios sanitarios y para la industria del automóvil, y de las piezas que se usan para accesorios eléctricos que están apantallados contra la radiación electromagnética, los métodos de metalización no electrolítica son problemáticos. En el tratamiento de dichas piezas moldeadas, generalmente unos volúmenes relativamente grandes de las soluciones de tratamiento son llevados desde uno de los baños de tratamiento al siguiente, puesto que éstos tienen una forma por medio de la cual la solución de tratamiento es transportada fuera de los baños cuando las piezas son levantadas. Puesto que los baños de metalización no electrolítica contienen considerables cantidades del tóxico formaldehído y compuestos formadores de complejos que son eliminables solo con dificultades, en su tratamiento grandes cantidades de estos baños se pierden y se deben de evacuar a vertederos de una manera complicada.

20 Por este motivo se desarrollaron una serie de métodos de metalización, por medio de los cuales las superficies no conductoras podrían ser revestidas directamente con un metal sin ninguna metalización no electrolítica (véanse, por ejemplo, los documentos de solicitud de patente europea EP 0 298 298 A2, de patente de los EE.UU. US 4.919.768, EP 0 320 601 A2, US 3.984.290, EP 0 456 982 A1 y de solicitud de patente internacional WO 89/08375 A1).

30 En el documento EP 0 616 053 A1 se describe un método para la metalización directa de superficies no conductoras, en el cual las superficies son primeramente tratadas con una solución de un agente limpiador / acondicionador, después de esto con una solución de un agente activador, por ejemplo una solución coloidal de paladio, estabilizada con compuestos de estaño, y luego son tratadas con una solución que contiene unos compuestos de un metal que es más noble que el estaño, así como un hidróxido de metal alcalino y un agente formador de complejos. Después de esto, las superficies pueden ser tratadas en una solución que contiene un agente de reducción, y finalmente pueden ser metalizadas electrolíticamente.

35 El documento WO 96/29452 concierne a un procedimiento para la metalización electrolítica selectiva o parcial de superficies de sustratos hechos de materiales no conductores de la electricidad, que para la finalidad del procedimiento de revestimiento son sujetas a unos elementos de sostén revestidos con un material plástico. El procedimiento propuesto implica las siguientes etapas: a) un tratamiento preliminar de las superficies con una solución de ataque químico que contiene óxido de cromo (VI), seguido inmediatamente por b) un tratamiento de las superficies con una solución coloidal de carácter ácido de compuestos de paladio / estaño, teniéndose cuidado de impedir un contacto previo con unas soluciones de adsorción y activación; c) un tratamiento de las superficies con una solución que contiene un compuesto metálico soluble capaz de ser reducido por compuestos de estaño (II), un hidróxido de metal alcalino o alcalino térreo, y un agente formador de complejos para el metal en una cantidad suficiente por lo menos para impedir una precipitación de hidróxidos metálicos; y d) un tratamiento de las superficies con una solución de metalización electrolítica.

Los procedimientos descritos en los documentos EP 0 616 053 A1 y WO 96/29452 son desventajosos puesto que ellos requieren el uso de un metal noble, tal como paladio, que es un metal muy caro.

50 Por lo tanto, el objeto que subyace al presente invento es proporcionar un procedimiento que requiera una cantidad reducida de un metal noble, tal como paladio, con el fin de activar la superficie del sustrato no conductor que ha de ser revestido con un metal.

Sumario de la divulgación

Este objeto se consigue mediante un procedimiento para aplicar un revestimiento metálico a un sustrato no conductor, que comprende las etapas de

(a) poner en contacto el sustrato con un agente activador que comprende un sol de un metal noble / un metal del Grupo IVA para obtener un sustrato tratado, en donde el metal del Grupo IVA se selecciona entre el conjunto que consiste en Ge, Sn, Pb y mezclas de ellos,

(b) poner en contacto dicho sustrato tratado con una composición que comprende una solución de:

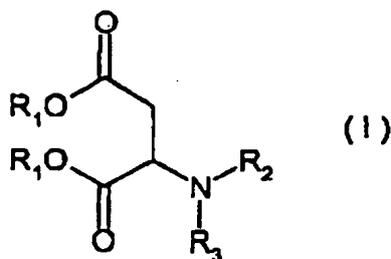
- 5 (i) una sal metálica soluble de Cu(II), Ag, Au o Ni o mezclas de ellas,
 (ii) de 0,05 a 5 mol/l de un hidróxido de metal del Grupo IA, y
 (iii) un agente formador de complejos para un ion del metal de dicha sal metálica,

en donde como dicho agente formador de complejos se usa el ácido iminosuccínico o un derivado del mismo que tiene la fórmula (I) mostrada más adelante.

10 **Descripción detallada del invento**

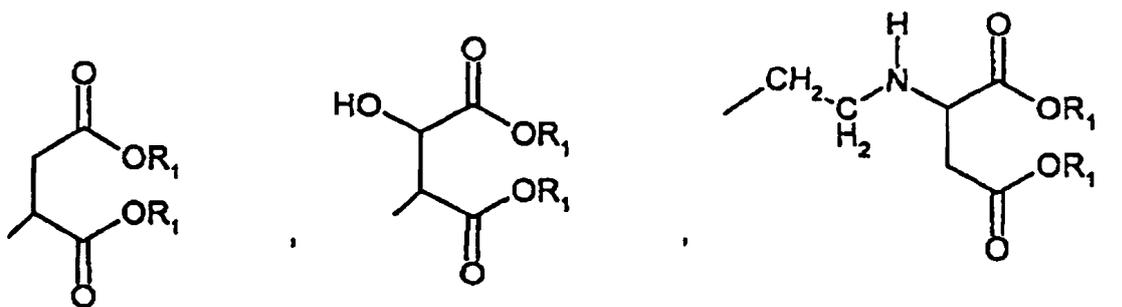
Se ha encontrado con sorpresa que el uso del ácido iminosuccínico o de un derivado del mismo hace posible reducir sustancialmente la cantidad del metal noble tal como paladio en el agente activador.

El ácido iminosuccínico o un derivado del mismo, destinado a usarse en el presente invento, tiene la fórmula (I) mostrada seguidamente:



15 en donde R₁ se selecciona entre el conjunto que consiste en H, Na, K, NH₄, Ca, Mg, Li y Fe,

R₂ se selecciona entre el conjunto que consiste en

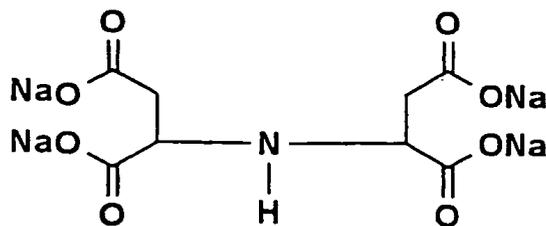


-CH₂-COOR₁, -CH₂-CH₂-COOR₁, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CHOH-CH₃ y -CH₂-CHOH-CH₂OH, y

20 R₃ se selecciona entre el conjunto que consiste en H, -CH₂-COOR₁, -CH₂-CH₂-COOR₁, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CHOH-CH₃ y -CH₂-CHOH-CH₂OH.

Los compuestos antes mencionados se describen en el documento de solicitud de patente alemana DE 198 50 359 A1. El documento WO 00/26398 describe un método de producir compuestos de fórmula (I) y sus mezclas sobre la base de hidratos de carbono por fermentación en la presencia de microorganismos.

25 Preferiblemente, el derivado de ácido iminosuccínico es la sal de sodio del ácido iminosuccínico que tiene la siguiente fórmula estructural:



Los sustratos no conductores que han de ser revestidos de acuerdo con el procedimiento del presente invento no están limitados particularmente. Estos sustratos incluyen unas piezas de material plástico que están intensamente estructuradas, tales como por ejemplo peines o artículos diseñados con una extensión sustancial en la tercera dimensión, p.ej. cafeteras, microteléfonos, accesorios para tuberías de agua, etc. Sin embargo, también se pueden revestir de acuerdo con el presente invento otros sustratos no conductores, tales como unos sustratos cerámicos u otros sustratos no conductores a base de óxidos metálicos. Por lo demás, se pueden revestir pequeñas superficies, tales como paredes con agujeros pasantes de paneles de circuitos impresos.

El sustrato puede ser luego opcionalmente microatacado con un agente de ataque químico, en donde el sustrato comprende un material no conductor que tiene una capa metálica sobre él, tal como un sustrato forrado de cobre que se emplea en la fabricación de paneles de circuitos. Un ejemplo de dicho agente de ataque químico incluye agentes de ataque clásicos que contienen una mezcla de los ácidos crómico y sulfúrico. La etapa de microataque se emplea con el fin de preparar a la capa metálica, tal como la parte de cobre del sustrato, para el subsiguiente chapado electroquímico. Se pueden incluir después de haber atacado unas operaciones de inmersión en un ácido y de enjuague con agua.

Antes de tratar el sustrato con un agente activador, aquél puede ser sumergido en un baño para antes de la inmersión comercial, que contiene NaCl, SnCl₂ y HCl, cuyo pH está situado por debajo de aproximadamente 0,5.

El sustrato es tratado luego con un agente activador que comprende un sol de un metal noble / un metal del Grupo IVA. Los metales nobles comprenden Ag o Au o metales nobles del Grupo VIII que incluyen Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt o diversas mezclas de dichos metales nobles. Los metales nobles preferidos son los metales nobles del Grupo VIII y especialmente un metal que comprende paladio.

El agente activador del presente invento es preparado de una manera tal que esté presente un exceso del agente de reducción a base de un compuesto del metal del Grupo IVA, es decir un exceso estequiométrico de un agente de reducción (p.ej. estaño divalente) comparado con el compuesto de metal noble (p.ej. Pd divalente) a base del que está hecho el agente activador. De esta manera, el agente activador, tal como el sol de Pd/Sn, tiene Sn divalente residual que puede funcionar como un agente de reducción.

Los metales del Grupo IVA son Ge, Sn y Pb, o mezclas de ellos, siendo preferido el Sn.

El agente activador contendrá preferiblemente un exceso estequiométrico del metal del Grupo IVA comparado con el metal noble. El metal del Grupo IVA está sustancialmente en su estado de oxidación más bajo, de manera tal que él estará disponible para reducir las sales de metales más nobles que se emplean para formar el agente activador. Puesto que él se emplea también en un exceso estequiométrico basado en las sales del metal noble que se emplean para formar el agente activador, el exceso del metal del Grupo IVA en combinación con el agente activador estará también sustancialmente en su estado de oxidación más bajo. El agente activador preparado de esta manera con el exceso del metal del Grupo IVA en su estado de oxidación más bajo, estará disponible también para reducir a las sales de metales del Grupo IB u otros metales más nobles que se ponen subsiguientemente en contacto con el agente activador, tales como las sales de cobre que aquí se describen. El metal del Grupo IVA es empleado preferiblemente en forma de una sal, tal como un halogenuro y especialmente un cloruro, pero, en cualquier caso, estará presente en una cantidad tal que la relación molar del metal del Grupo IVA al metal noble del agente activador sea de 4:1 a 95:1, especialmente de 10:1 a 55:1 y preferiblemente de 15:1 a 50:1. Algunas sales específicas de metales del Grupo IVA, que se pueden usar en este contexto, comprenden PbCl₂, SnCl₂ o una mezcla de GeCl₂ y GeCl₄ disueltos en ácido clorhídrico diluido. El preferido metal del Grupo IVA comprende estaño y especialmente estaño en la forma del cloruro estannoso.

La preparación del agente activador es convencional y se describe en la Patente de los Estados Unidos n° 3.011.920 y en la Patente de los Estados Unidos n° 3.682.671.

El sustrato tratado, después de que hubo sido aplicada la solución del agente activador, es enjuagado y luego tratado con la composición antes mencionada que comprende la sal metálica soluble de Cu(II), Ag, Au o Ni, el hidróxido del metal del Grupo IA y el (derivado del) ácido iminosuccínico como un agente formador de complejos para los iones del metal de las sales metálicas antes mencionadas, que comprenden sales de Ag⁺, Ag²⁺, Au⁺, Au²⁺ y Ni²⁺. Preferiblemente, la sal metálica es una sal de Cu(II).

En cualquier lugar se puede emplear de 0,0002 a 0,2 moles/l y especialmente de 0,004 a 0,01 moles/l de dicha sal metálica en el baño, en donde el disolvente comprende preferiblemente agua.

5 El baño incluye un hidróxido de metal del Grupo IA en una cantidad de 0,05 a 5 mol/l, preferiblemente de 1 a 3 mol/l y de modo sumamente preferido de 1,5 a 2 mol/l. Los metales del Grupo IA en este contexto comprenden Li, Na, K, Rb, Cs o mezclas de ellos, especialmente Li, Na, K y mezclas de ellos, y preferiblemente un metal que comprende Li.

La composición usada en el procedimiento para aplicar un revestimiento metálico a un sustrato no conductor incluye además el ácido iminosuccínico o una sal del mismo o un derivado del mismo de acuerdo con la fórmula (I) anterior como un agente formador de complejos.

10 La sal de sodio del ácido iminosuccínico puede formar complejos pentacoordinados. El complejo se forma a través del átomo de nitrógeno y los cuatro grupos carboxílicos. Algunas constantes de formación de complejos para diversos iones de metales se muestran en la tabla siguiente:

Iones de metales	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
Log K	6,1	5,2	7,7	8,2	15,2	13,1	3,9	10,8	12,2	10,5

15 El agente formador de complejos se emplea en una cantidad suficiente para que el baño forme una densa y delgada película catalítica rica en metales, sobre el sustrato con una conductividad eléctrica suficiente para el subsiguiente chapado electroquímico y para al mismo tiempo producir unas superficies metálicas relativamente limpias. En general, el agente formador de complejos se usa en una cantidad de 0,005 a 1 mol/l, preferiblemente de 0,01 a 0,3 mol/l y de manera sumamente preferible de 0,03 a 0,15 mol/l.

20 Adicionalmente al agente formador de complejos del ácido iminosuccínico o del derivado de ácido iminosuccínico se pueden usar otros agentes formadores de complejos. Estos adicionales agentes formadores de complejos se usan por lo general en una cantidad de 0,05 a 1,0 mol/l y preferiblemente de 0,2 a 0,5 mol/l. Unos apropiados agentes formadores de complejos adicionales incluyen unos agentes formadores de complejos seleccionados entre el conjunto que consiste en acetato, acetilacetona, ácido cítrico, ácido 1,2-diamino-ciclohexano-N,N,N',N'-tetraacético, dimetil-glioxima (con 50 % de dioxano), 2,2'-dipiridilo, etanolamina, etilendiamina, ácido etilendiamina-N,N,N',N'-tetraacético, glicina, ácido N'-(2-hidroxi-etil)etilendiamina-N,N,N'-triacético, 8-hidroxi-2-metil-quinolina (con 50 % de dioxano), ácido 8-hidroxi-quinolina-5-sulfónico, ácido láctico, ácido nitrilotriacético, 1-nitroso-2-naftol (con 75 % de dioxano), un oxalato, 1,10-fenantrolina, ácido ftálico, piperidina, propilen-1,2-diamina, piridina, ácido piridina-2,6-dicarboxílico, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 4-(2-piridilazo)resorcinal (PAR), pirocatecol-3,5-disulfonato, 8-quinolinol, ácido salicílico, ácido succínico, ácido 5-sulfo-salicílico, ácido tartárico, ácido tioglicólico, tiourea, trietanolamina, trietilentetraamina (trieno), 1,1,1-trifluoro-3,2'-tenoil-acetona (TTA).

30 El preferido agente formador de complejos adicional para iones de cobre es una alcanolamina que comprende, por ejemplo, monoetanolamina. Unas alcanolaminas adicionales a la monoetanolamina, que se pueden emplear en este contexto, incluyen las siguientes (alcohol inferior)-aminas: dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, mono-sec-butanolamina, di-sec-butanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, tris(hidroxiometil)aminometano, y diversas mezclas de las alcanolaminas.

35 Se pueden usar otros agentes formadores de complejos débiles, tales como otras aminas, incluyendo aminas alifáticas y cíclicas, p.ej. aromáticas, que tienen hasta 10 átomos de carbono, todas las cuales se describen en la obra de Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology [Enciclopedia de la tecnología química] dentro de la sección "Aminas". Adicionalmente, se pueden usar unos ácidos mono- y poli-carboxílicos, que tienen hasta 8 átomos de carbono y sus sales, e incluyen aminoácidos. Estos ácidos se definen también en la obra de Kirk-Othmer, Id. Dentro de las secciones "Ácidos Carboxílicos" y "Aminoácidos".

Los ácidos preferidos en este contexto incluyen ácido glucónico, ácido láctico, ácido acético y ácido tartárico.

45 La composición destinada a usarse en el procedimiento de acuerdo con el presente invento se puede obtener preferiblemente a partir de un estuche de piezas, comprendiendo dicho estuche de piezas las composiciones (A) y (B) en donde la composición (A) comprende:

(A1) dicho ácido iminosuccínico o un derivado del mismo,

(A2) dicha sal metálica soluble,

y en donde la composición (B) comprende:

50 (B1) dicho hidróxido de metal del Grupo IA.

El uso de dos componentes (A) y (B) es ventajoso debido a que el componente (A) comprende los compuestos esenciales para usarse en el procedimiento de acuerdo con el presente invento, mientras que el componente (B) es

una solución alcalina que ajusta el pH de la composición final. El uso de dicha solución alcalina separada hace más fácil controlar la alcalinidad del baño en condiciones de funcionamiento.

5 Los diversos aniones de la sal metálica soluble en agua, antes mencionada, incluyen aniones de ácidos inorgánicos o mezclas de los mismos, tales como aniones de halógenos, es decir F^- , Cl^- , Br^- o I^- , Cl^- , siendo especialmente preferido el Cl^- , aniones de sulfato o carbonato, aniones de ácidos orgánicos de peso molecular más bajo, tales como aniones de formiato o acetato o aniones de salicilato y similares. Adicionalmente, se pueden emplear mezclas de los precedentes aniones así como aniones similares a sales, tales como $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 2H_2O$ y los diversos equivalentes conocidos en la especialidad de las mismas.

10 Tal como se ha mencionado más arriba, el uso del ácido iminosuccínico o de un derivado del mismo hace posible reducir sustancialmente la cantidad de metal noble tal como paladio, que está presente en el agente activador.

De acuerdo con el presente invento, el agente activador comprende por lo menos 10 mg/l de paladio como metal noble, preferiblemente 30 - 50 mg/l.

15 De acuerdo con los procedimientos de la técnica anterior, tal como se describen en el documento EP-A-0 538 006 o EP-A-0 913 502, el agente activador requiere una concentración mucho más alta, situada en el intervalo de por lo menos 200 mg/l, p.ej. de 250 mg/l de paladio.

20 Después de haberse puesto en contacto con el agente activador, los sustratos son tratados con la composición que comprende una solución de las sales metálicas solubles de $Cu(II)$, Ag , Au o Ni o mezclas de las mismas, el hidróxido del metal del Grupo IA y el agente formador de complejos ácido iminosuccínico, por ejemplo, durante aproximadamente 10 minutos estando situada la temperatura por encima de $60^\circ C$. La temperatura del baño puede variar desde $49^\circ C$ hasta $82^\circ C$. El período de tiempo de tratamiento fluctúa entre 4 y 12 minutos o más, que es típico para finalidades de producción; sin embargo, puede variar fuera de este intervalo dependiendo de la temperatura y de la condición del baño. El período de tiempo usado es realmente el período de tiempo necesario para proporcionar el mejor cubrimiento con metales para la formación de la película conductora o para proporcionar el cubrimiento mínimo requerido. La película conductora es luego revestida electrolíticamente por métodos bien conocidos en la especialidad.

25 El subsiguiente chapado electroquímico es conseguido de manera óptima si el revestimiento es microatacado en un medio oxidante de carácter ácido, de manera tal que se optimizan la adhesión y la morfología del revestimiento de metal (p.ej. cobre) aplicado electrolíticamente. El microataque se efectúa mediante un agente de oxidación de carácter ácido que es convencional en la especialidad; sin embargo, se ha encontrado que incluso unas breves exposiciones (p.ej. durante aproximadamente medio minuto) a la solución de microataque causan una pérdida de conductividad, y si el microataque se lleva a cabo durante un período de tiempo de aproximadamente dos minutos, el revestimiento pierde sustancialmente toda su conductividad, lo que indica que con la máxima probabilidad ha sido eliminado enteramente desde el sustrato.

30 Correspondientemente, después de que el sustrato haya sido tratado con el baño de cobre, por ejemplo, entonces es preferiblemente enjuagado con agua y sometido a un baño de neutralización y reducción para eliminar este problema. El baño de neutralización y reducción neutraliza al álcali residual existente sobre las superficies tratadas y también mejora la resistencia de la película conductora a los agentes de microataque químico oxidante.

Las etapas de neutralización y reducción se pueden realizar por separado, es decir, en etapas separadas que emplean un primer baño de neutralización de carácter ácido y un segundo baño de reducción.

40 Unos agentes de reducción que se pueden emplear en este contexto se describen generalmente en la Patente de los Estados Unidos n° 4.005.051 y en el documento EP-A-0 616 053.

45 El sustrato tratado puede ser luego revestido electrolíticamente con un revestimiento metálico adicional o final. En otras palabras, la aplicación de la composición que antes se ha descrito a los sustratos que aquí se han definido, comprende una primera etapa (en un procedimiento de dos etapas) para la aplicación de un revestimiento metálico a un sustrato no metálico. En esta primera etapa, se obtiene sobre la superficie del sustrato un revestimiento que disminuye significativamente la resistividad del sustrato según se compara con la conductividad del sustrato antes de la aplicación de la composición de acuerdo con el presente invento. Por lo tanto, el presente invento se dirige a un procedimiento de dos etapas en donde la conductividad es aumentada inicialmente por aplicación de un revestimiento metálico muy delgado que tiene una resistividad situada en el intervalo de aproximadamente 0,04 a 12 $k\Omega/cm$ y especialmente de 0,8 a 6 $k\Omega/cm$.

50 El presente invento es ilustrado adicionalmente por los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

Dos composiciones (A) y (B) se prepararon tal como se muestra seguidamente:

Composición (A):

(A1) de acuerdo con la Tabla 1 siguiente,

(A2) aproximadamente 4,0 % en peso de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

(A3) de acuerdo con la Tabla 1 siguiente,

- 5 (A4) opcionalmente alrededor de 0,01 % en peso de un agente tensioactivo, siendo el resto agua.

Composición (B):

(B1) 6,0 % en peso de hidróxido de sodio,

(B2) 9,0 % en peso de hidróxido de litio,

- 10 siendo el resto agua.

El pH de la composición (A) era de 4,1 y su densidad de $1,2053 \text{ g/cm}^3$. El pH de la composición (B) era de 13 y su densidad de $1,12 \text{ g/cm}^3$.

90 ml/l de la composición (A) y 300 ml/l de la composición (B) se mezclaron para obtener un baño que comprendía los componentes e ingredientes más arriba mencionados.

- 15 En total, se prepararon cuatro baños que comprendían las cantidades de agentes formadores de complejos que se muestran en la Tabla 1 siguiente.

Unas planchas hechas de ABS (Novodur P2MC) fueron tratadas con una solución de ataque químico que contenía óxido de cromo (VI) durante 10 minutos a una temperatura de 70°C . Después de un tratamiento de enjuague, los compuestos de cromo (VI) que se adherían a la superficie del sustrato fueron reducidos a compuestos de cromo (III) por tratamiento del sustrato con un agente de reducción durante un minuto a la temperatura ambiente.

- 20

Después de otro tratamiento de enjuague adicional, el sustrato fue tratado en una solución durante tres minutos a 40°C , estando compuesta la solución de la siguiente manera: Activador: una solución coloidal que contenía 40 mg/l de paladio en forma de cloruro de paladio (mucho menos que lo usado convencionalmente: 200 mg/l de Pd), 35 g/l de cloruro estannoso (18.5 g/l de Sn) y 350 ml/l de ácido clorhídrico con un pH de 1 o menos durante 4 minutos.

- 25 Después del tratamiento con el agente activador, el sustrato fue enjuagado de nuevo.

Después del tratamiento de enjuague, el sustrato fue sumergido dentro del baño obtenido a partir de las composiciones (A) y (B) más arriba descritas, que comprende el agente formador de complejos en las cantidades descritas en la Tabla 1 siguiente. La Tabla 1 enumera también los resultados de unas mediciones relacionadas con la cantidad de paladio, estaño y cobre que había sido adsorbida sobre la superficie del sustrato, dependiendo de la cantidad del agente formador de complejos que se había usado.

- 30

Los experimentos mostraron además que el uso del agente formador de complejos ácido iminosuccínico hace posible obtener unas planchas de ABS plenamente revestidas con un metal en las concentraciones de paladio más arriba mencionadas.

- 35 Además, una comparación entre las soluciones obtenidas por eliminación de los revestimientos metálicos desde las superficies de ABS muestra que la superficie que ha sido tratada con el agente formador de complejos ácido iminosuccínico tiene una concentración de cobre significativamente más alta con una concentración reducida de paladio en el agente activador, así como una más baja concentración de estaño.

Finalmente, una comparación entre unas composiciones con y sin el agente formador de complejos ácido iminosuccínico añadido, muestra que las superficies del sustrato que no han sido tratadas con el agente formador de complejos tienen menos cantidad de cobre, de manera tal que no se obtiene un revestimiento completo.

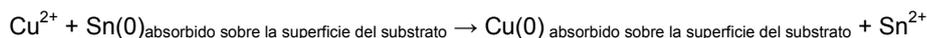
- 40

Los resultados obtenidos en el Ejemplo 1 están recopilados en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1: Resultados de mediciones de la adsorción sobre unas superficies obtenidas con el agente activador AKI (40 mg/l de paladio)

	Baño	Sal de sodio del ácido iminosuccínico {g/l}	Pd {mg/m ² }	Sn {mg/m ² }	Cu {mg/m ² }
1	Contiene 0,30 mol/l de gluconato de sodio	-	31,11	11,1	12,00
2	Contiene 0,18 mol/l de gluconato de sodio	40 (0,12 mol/l)	28,25	8,73	15,66
3	Contiene 0,30 mol/l de tartrato de potasio y sodio	-	30,31	8,57	4,71
4	Contiene 0,18 mol/l de tartrato de potasio y sodio	40 (0,12 mol/l)	30,16	6,68	7,2

5 Resulta evidente a partir de los resultados experimentales más arriba descritos que el uso del agente formador de complejos ácido iminosuccínico da como resultado una deposición significativamente más alta de cobre metálico sobre la superficie del sustrato en la etapa de Unión de Cu (Cu-Link). En este experimento, el contenido molar global del agente formador de complejos es mantenido constante con el fin de comparar mejor los resultados. El cobre metálico es depositado mediante una reacción redox en intercambio de Sn.



10 Los iones de Sn²⁺ oxidados son disueltos en la solución. Por lo tanto, una deposición creciente de Cu(0) da como resultado una cantidad disminuida de Sn(0) absorbido, lo que también resulta evidente a partir de la Tabla 1.

El procedimiento que implica el uso de este agente formador de complejos se puede llevar a cabo en una concentración tan baja como la de 40 a 50 mg/l de Pd en el agente activador. De acuerdo con los procedimientos de la técnica anterior, se requiere una concentración de por lo menos 150 mg/l de Pd en el agente activador.

15 La solución que comprende el agente formador de complejos ácido iminosuccínico se puede preparar con más facilidad que las soluciones de agentes formadores de complejos de la técnica anterior y, finalmente, se aumenta su estabilidad a largo plazo con respecto a la formación de carbonato.

20 La más alta cantidad de Cu(0) metálico absorbido sobre la superficie del sustrato da como resultado un excelente revestimiento metálico final depositado sobre ella. En contraste, un tratamiento que usa los baños 1 y 3 mostrados en la Tabla 1, no da como resultado una superficie completamente metalizada de la superficie no conductora.

Ejemplo 2

El siguiente experimento se llevó a cabo para mostrar los superiores resultados de metalización.

25 Los sustratos tratados con los baños enumerados en la Tabla 1 fueron lavados con agua y luego sometidos a una subsiguiente etapa de chapado electroquímico con cobre. Se usó un baño de chapado electroquímico con cobre comercialmente disponible, Cupracid® HT (de Atotech Deutschland GmbH), que contenía 250 g/l de sulfato de cobre, 50 g/l de ácido sulfúrico, 50 ppm de iones de cloruro y un agente abrillantador.

La operación de chapado electroquímico se realizó a una temperatura de la solución de chapado de 25°C y con una densidad de corriente de 3 A/dm² durante 15 min.

Resultado de la metalización:

30 Baño 1: mala: cubrimiento incompleto de la superficie con cobre

Baño 2: buena: cubrimiento completo de la superficie con cobre

Baño 3: mala: cubrimiento incompleto de la superficie con cobre

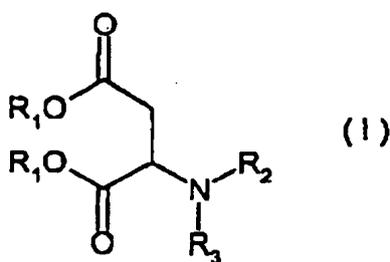
35 Baño 4: buena: cubrimiento completo de la superficie con cobre.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para aplicar un revestimiento metálico a un sustrato no conductor, que comprende las etapas de

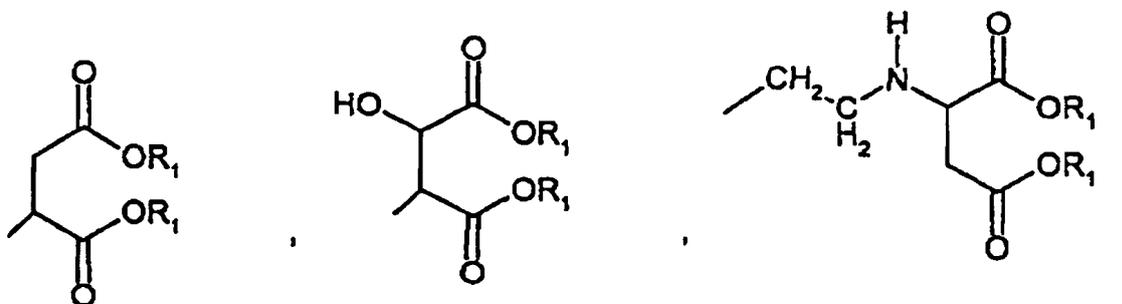
- 5 (a) poner en contacto el sustrato con un agente activador que comprende un sol de un metal noble / un metal del Grupo IVA para obtener un sustrato tratado, en donde el metal del Grupo IVA se selecciona entre el conjunto que consiste en Ge, Sn, Pb y mezclas de ellos,
- (b) poner en contacto dicho sustrato tratado con una composición que comprende una solución de:
- (i) una sal metálica soluble de Cu(II), Ag, Au o Ni o mezclas de ellas,
- (ii) de 0,05 a 5 mol/l de un hidróxido de metal del Grupo IA, y
- 10 (iii) un agente formador de complejos para un ion del metal de dicha sal metálica,

caracterizado porque dicho agente formador de complejos es el ácido iminosuccínico o un derivado del mismo que tiene la fórmula (I):



en donde R_1 se selecciona entre el conjunto que consiste en H, Na, K, NH_4 , Ca, Mg, Li y Fe,

15 R_2 se selecciona entre el conjunto que consiste en



- CH_2-COOR_1 , - $CH_2-CH_2-COOR_1$, - CH_2-CH_2-OH , - $CH_2-CHOH-CH_3$ y - $CH_2-CHOH-CH_2OH$, y

R_3 se selecciona entre el conjunto que consiste en H, - CH_2-COOR_1 , - $CH_2-CH_2-COOR_1$, - CH_2-CH_2-OH , - $CH_2-CHOH-CH_3$ y - $CH_2-CHOH-CH_2OH$.

- 20 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende además un segundo agente formador de complejos adicionalmente al ácido iminosuccínico o su derivado.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente formador de complejos se usa en una cantidad de 0,005 a 1 mol/l.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en donde el segundo agente formador de complejos se usa en una cantidad de 0,05 a 1,0 mol/l.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el segundo agente formador de complejos se usa en una cantidad de 0,2 a 0,5 mol/l.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el segundo agente formador de complejos se selecciona entre el conjunto que consiste en ácido glucónico, ácido láctico, ácido acético y ácido tartárico y sales de
- 30 los mismos.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición se obtiene a partir de un estuche de piezas, comprendiendo dicho estuche de piezas las composiciones (A) y (B), en donde la composición (A) comprende:

(A1) dicho ácido iminosuccínico o un derivado del mismo,

5 (A2) dicha sal metálica soluble,

y en donde la composición (B) comprende:

(B1) dicho hidróxido de metal del Grupo IA.

8. Una solución destinada a usarse en un procedimiento para aplicar un revestimiento metálico a un sustrato no conductor, que comprende

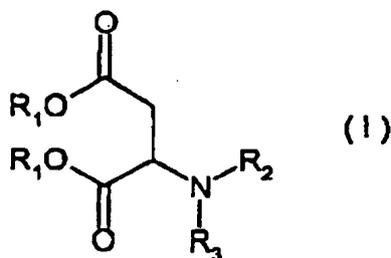
10 (i) una sal metálica soluble de Cu(II), Ag, Au o Ni o mezclas de las mismas,

(ii) el ácido iminosuccínico o un derivado del mismo,

(iii) de 0,05 a 5 mol/l de un hidróxido de metal del Grupo IA,

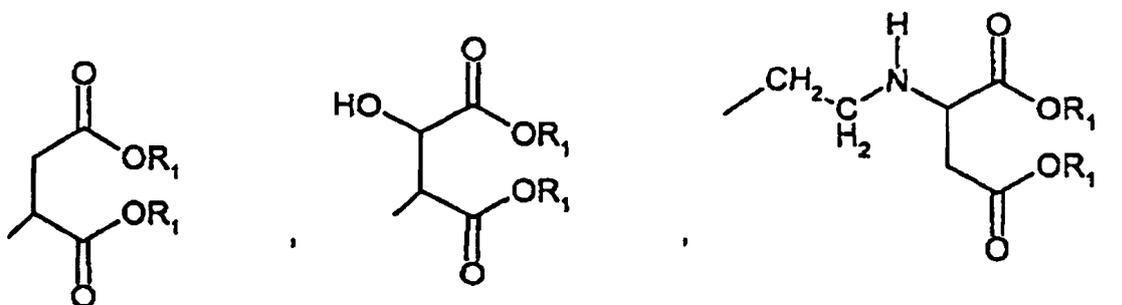
(iv) un segundo agente formador de complejos seleccionado entre el conjunto que consiste en: acetato, acetilacetona, ácido cítrico, ácido 1,2-diamino-ciclohexano-N,N,N',N'-tetraacético, dimetil-glioxima (con 15 50 % de dioxano), 2,2'-dipiridilo, etanolamina, etilendiamina, ácido etilendiamina-N,N,N',N'-tetraacético, glicina, ácido N'-(2-hidroxi-etil)etilendiamina-N,N,N'-triacético, 8-hidroxi-2-metil-quinolina (con 50 % de dioxano), ácido 8-hidroxi-quinolina-5-sulfónico, ácido láctico, ácido nitrilotriacético, 1-nitroso-2-naftol (con 75 % de dioxano), un oxalato, 1,10-fenantrolina, ácido ftálico, piperidina, propilen-1,2-diamina, piridina, ácido piridina-2,6-dicarboxílico, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), 4-(2-piridilazo)resorcinal (PAR), pirocatecol-20 3,5-disulfonato, 8-quinolinol, ácido salicílico, ácido succínico, ácido 5-sulfo-salicílico, ácido tartárico, ácido tioglicólico, tiourea, trietanolamina, trietilentetraamina (trieno), 1,1,1-trifluoro-3-2'-tenoil-acetona (TTA) en una cantidad de 0,05 a 1,0 mol/l,

en donde el ácido iminosuccínico o un derivado del mismo tiene la fórmula (I)



25 en donde R₁ se selecciona entre el conjunto que consiste en H, Na, K, NH₄, Ca, Mg, Li y Fe,

R₂ se selecciona entre el conjunto que consiste en



-CH₂-COOR₁, -CH₂-CH₂-COOR₁, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CHOH-CH₃ y -CH₂-CHOH-CH₂OH, y

30 R₃ se selecciona entre el conjunto que consiste en H, -CH₂-COOR₁, -CH₂-CH₂-COOR₁, -CH₂-CH₂-OH, -CH₂-CHOH-CH₃ y -CH₂-CHOH-CH₂OH.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende el segundo agente formador de complejos en una cantidad de 0,2 a 0,5 mol/l.

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el segundo agente formador de complejos se selecciona entre el conjunto que consiste en ácido glucónico, ácido láctico, ácido acético y ácido tartárico y sales de los mismos.

5