

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 939**

51 Int. Cl.:

H05K 3/38 (2006.01)

C23F 1/18 (2006.01)

B32B 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2009 PCT/US2009/065631**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.07.2010 WO10080227**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2009 E 09837786 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2385881**

54 Título: **Proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a superficies de metal**

30 Prioridad:

08.01.2009 US 350380

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

12.03.2020

73 Titular/es:

**MACDERMID ACUMEN, INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**CORDANI, JOHN, L., JR.;
FENG, KESHENG;
CASTALDI, STEVEN, A. y
MCKIRRYHER, COLLEEN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 747 939 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

Proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a superficies de metal

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a varios aditivos que se pueden utilizar en soluciones para tratar placas de circuitos impresos para aumentar la adhesión y proporcionar una mejor resistencia al ácido.

10 **Antecedentes de la invención**

Se sabe desde hace tiempo que la resistencia de una unión adhesiva formada entre el metal de cobre de las capas interiores de la circuitería y las capas de pre-impregnado curadas, u otros revestimientos no conductores, en contacto con ellas deja algo que desear, con el resultado de que el material compuesto multicapa curado o el revestimiento es susceptible de deslaminación en el posterior procesamiento y/o uso. Como respuesta a este problema, se ha desarrollado en la especialidad la técnica de formar sobre las superficies de cobre de las capas interiores de la circuitería (antes de ensamblarlas con las capas de pre-impregnado en un material compuesto multicapa) una capa de óxido de cobre, como por ejemplo por oxidación química de las superficies de cobre. Los primeros esfuerzos al respecto (lo que se conoce como promotores de adhesión de "óxido negro") produjeron una mejora mínima hasta cierto punto en la unión de las capas interiores de la circuitería con las capas del sustrato dieléctrico para dar el circuito multicapa final, en comparación con el que se obtiene sin proporcionar óxido de cobre. Las patentes estadounidenses No. 4.409.037 y 4.844.981 para Landau describen varias mejoras que implican óxidos formados a partir de composiciones oxidantes con un contenido relativamente alto en clorito/relativamente bajo en cobre cáustico, y que producen resultados sustancialmente mejorados en la adhesión de las capas interiores de la circuitería.

Se proporcionan agujeros pasantes en el material compuesto del circuito multicapa curado y ensamblado que requieren metalización para servir como medio para la interconexión conductora de las capas de circuitería del circuito. La metalización de los agujeros pasantes implica las etapas de desmeado de resina de las superficies de los agujeros, activación catalítica, deposición química de cobre, deposición electrolítica de cobre y similares. Muchas de estas etapas de proceso implican el uso de medios, como puedan ser ácidos, que sean capaces de disolver el revestimiento promotor de la adhesión de óxido de cobre sobre las porciones de las capas interiores de la circuitería expuestas en el agujero pasante o cerca de él. Esta disolución localizada del óxido de cobre, que se evidencia por la formación en torno al agujero pasante de un anillo o halo rosado (como consecuencia del color rosado del metal de cobre subyacente que queda así expuesto), puede conducir a una deslaminación localizada en el circuito multicapa.

Dentro de la técnica se es consciente de este fenómeno de "anillo rosado" y se ha dedicado un exhaustivo esfuerzo a la investigación para llegar a un proceso de fabricación de circuitos impresos multicapa que no sean susceptibles de dicha deslaminación localizada.

Un enfoque para este problema implica el post-tratamiento del revestimiento promotor de la adhesión de óxido de cobre antes del ensamblaje de las capas interiores de circuitería y las capas de pre-impregnado en un material compuesto multicapa. Por ejemplo, la patente estadounidense No. 4.775.444 para Cordani divulga un proceso en el que se proporciona primero en las superficies de cobre de las capas interiores de la circuitería un revestimiento de óxido de cobre y después se pone en contacto con una solución acuosa de ácido crómico antes de incorporar las capas interiores de la circuitería al ensamblaje multicapa. El tratamiento sirve para estabilizar y/o proteger el revestimiento de óxido de cobre de la disolución en el medio ácido encontrado en las posteriores etapas de procesamiento (p.ej., metalización de agujeros pasantes), reduciendo al mínimo así las posibilidades de anillo rosado/deslaminación.

La patente estadounidense No. 4.642.161 para Akahoshi et al, la patente estadounidense No. 4.902.551 para Nakaso et al., y la patente estadounidense No. 4.981.560 para Kajihara et al, así como una serie de referencias que se citan en el presente documento se refieren a procesos en los que se tratan primero las superficies de cobre de las capas interiores de la circuitería, antes de la incorporación de las capas interiores de la circuitería al ensamblaje del circuito multicapa, para proporcionar un revestimiento superficial de óxido de cobre promotor de la adhesión. El óxido de cobre formado se reduce después a cobre metálico utilizando agentes de reducción y condiciones en particular. Como consecuencia, el ensamblaje multicapa en el que se emplea dichas capas interiores de circuitería no presentará la formación de anillo rosado ya que no hay óxido de cobre presente para una disolución localizada, y la exposición localizada del cobre subyacente en el procesamiento del agujero pasante posterior. Al igual que con otras técnicas, sin embargo, se sospecha que existen procesos de este tipo por lo que respecta a la adhesión que se puede obtener entre las capas del sustrato dieléctrico y las capas interiores de la circuitería de cobre metálico. Esto se aplica particularmente a estos procesos de reducción, ya que la superficie de unión de la circuitería no solamente es cobre metálico, sino que también presenta cobre metálico en fases distintas (es decir, (1) cobre de la reducción de óxido de cobre sobre (2) cobre de la hoja de cobre) que tienden a la separación/deslaminación a lo largo del límite de fase.

Las patentes estadounidenses No. 4.997.722 y 4.997.516 para Adler implican de manera similar la formación de un revestimiento de óxido de cobre sobre las superficies de cobre de las capas interiores de circuitería, seguido del tratamiento con una solución de reducción especializada para reducir el óxido de cobre en cobre metálico. Ciertas proporciones del óxido de cobre pueden no reducirse aparentemente completamente en cobre metálico y dichas especies se eliminan después por disolución en un ácido no oxidante que no ataca o disuelve las porciones ya reducidas en óxido metálico. También en este caso, sin embargo, es posible que surjan problemas por lo que respecta a la adhesión entre las capas dieléctricas de las capas interiores de la circuitería de cobre metálico, en primer lugar debido a que la superficie de unión sea cobre metálico y en segundo lugar porque el cobre metálico está presente predominantemente en diferentes fases (es decir, (1) cobre de la reducción de óxido de cobre sobre (2) cobre de la hoja de cobre), una situación que tiende a la separación/deslaminación a lo largo del límite de fase.

La patente estadounidense No. 5.289.630 para Ferrier et al., revela un proceso según el cual se forma una capa promotora de la adhesión de óxido de cobre sobre elementos de circuito seguido de una disolución controlada y la eliminación de una cantidad sustancial del óxido de cobre de manera que no afecta adversamente a la topografía.

La solicitud PCT No. WO 96/19097 para McGrath (y la patente estadounidense relacionada No. 5.800.859) explica un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos de una superficie metálica. El proceso explicado implica el contacto de la superficie metálica con una composición para promover la adhesión y que comprende peróxido de hidrógeno, un ácido inorgánico, un inhibidor de la corrosión y un tensioactivo de amonio cuaternario.

La patente estadounidense No. 5.869.130 publicada para Ferrier da a conocer un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie metálica que comprende el contacto de la superficie metálica con una composición para promover la adhesión que comprende un oxidante, un ácido, un inhibidor de la corrosión y una fuente de iones haluro.

Con procesos como los que se divulgan en las patentes estadounidenses No. 5.800.859 y 5.869.130, se ha observado que es ventajoso utilizar un baño de inmersión previo al tratamiento de la superficie de metal con la composición para promover la adhesión. El uso de un baño de inmersión previo puede aumentar la uniformidad del revestimiento de conversión conseguido en la composición para promover la adhesión. Si se utiliza un baño de inmersión previo, el baño de inmersión puede consistir generalmente en la misma composición esencial que la composición para promover la adhesión solo que a concentraciones inferiores y se utiliza a temperatura ambiente. Como tales, los baños de inmersión previos que se utilizan actualmente en la técnica de los procesos mencionados se componen normalmente de un inhibidor de la corrosión y peróxido de hidrógeno en una matriz ácida con un pH por debajo de aproximadamente 2.

La invención propone un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a una superficie de metal, especialmente superficies de cobre o aleación de cobre. El proceso propuesto en el presente documento es particularmente útil en la producción de circuitos impresos multicapa. El proceso propuesto en el presente documento proporciona una adhesión óptima entre las superficies metálicas y poliméricas (es decir, la circuitería y la capa de aislamiento intermedia), elimina o reduce al mínimo el anillo rosado y funciona de forma económica, todo ello en comparación con los procesos convencionales.

La patente estadounidense US 6.383.272 divulga una composición y un proceso que son útiles en el tratamiento de superficies de metal, comprendiendo dicha composición un oxidante, un ácido, un inhibidor de la corrosión, un compuesto nitro orgánico y, opcionalmente, un benzotriazol con un grupo aceptor de electrones en la posición 1, siendo dicho grupo aceptor de electrones un aceptor de electrones más fuerte que un grupo hidrógeno, opcionalmente, una fuente de especies de potenciación de la adhesión seleccionada del grupo que consiste en molibdatos, tungstatos, tantalatos, niobatos, vanadatos, isopoli o heteropoli ácidos de molibdeno, tungsteno, tántalo, niobio, vanadio y combinaciones de cualquiera de los mencionados y, opcionalmente, pero preferentemente, una fuente de iones haluro.

La patente estadounidense US 2005/0163933 divulga una composición para el tratamiento de superficies, que comprende un copolímero como componente A, sintetizado a partir de ácido (met)acrílico o sales del mismo, un monómero y/o monómeros que contienen carboxilato que contienen grupos que contienen ácido fosfórico y/o fosfónico o sales de los mismos, y además comonómeros si se desea, para una capa de pasivación sobre una superficie de metal, que comprende el componente A, a un proceso para formar dicha capa de pasivación, así como al uso de la composición para pasivar una superficie del metal.

Sumario

Un objeto de la presente invención es proporcionar una mejor resistencia a ácido de un laminado de cobre y un material polimérico.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una solución de tratamiento que mejora la adhesión de un material polimérico y una superficie de cobre.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un material laminado que resiste la deslaminación.

Para dicho fin, la presente invención proporciona una composición para promover la adhesión de acuerdo con la reivindicación 1 y un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie de metal de acuerdo con la reivindicación 7. Más generalmente, la presente divulgación proporciona un proceso para mejorar la adhesión de materiales poliméricos a superficies de metal y para mejorar la resistencia a ácido del laminado resultante. El proceso propuesto comprende:

1) contacto de la superficie de metal con una composición para promover la adhesión que comprende:

- a) un oxidante;
- b) un ácido;
- c) un inhibidor de la corrosión;
- d) una fuente de iones haluro; y
- e) al menos un material seleccionado del grupo que consiste en ácido mercapto propano sulfónico; disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio) y mercapto propano sulfonato;

2) a continuación, unión del material polimérico a la superficie de metal.

El autor de la invención ha observado que el proceso mencionado mejora la adhesión de las superficies de metal a los materiales poliméricos y promueve la resistencia a ácido, particularmente, cuando las superficies de metal comprenden cobre o aleaciones de cobre. El proceso propuesto es particularmente adecuado para la producción de placas de circuitos impresos multicapa.

Descripción detallada

El autor de la invención del presente documento ha observado que la adhesión entre una superficie de metal y un material polimérico se potencia mediante el contacto de la superficie de metal con una composición para promover la adhesión antes de la unión del material polimérico a la superficie de metal. La presente divulgación propone por tanto un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie de metal, comprendiendo dicho proceso:

1) contacto de la superficie de metal con una composición para promover la adhesión que comprende:

- a) un oxidante;
- b) un ácido;
- c) un inhibidor de la corrosión;
- d) una fuente de iones haluro; y
- e) al menos un material seleccionado del grupo que consiste en ácido mercapto propano sulfónico; disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio y mercapto propano sulfonato;

2) a continuación, unión del material polimérico a la superficie de metal.

De acuerdo con la invención, la superficie de metal comprende cobre.

El autor de la invención ha observado que la composición para promover la adhesión propuesta produce una superficie revestida por conversión micro rugosa sobre el metal. La superficie producida es particularmente adecuada para la unión con materiales poliméricos ya que aumenta significativamente los valores de adhesión que se consiguen en comparación una superficie de metal sin tratar. Por otra parte, la conversión de la superficie de metal revestida por conversión (tratada) mantiene la mayor adhesión a lo largo de tiempo y reduce la probabilidad de que tengan lugar reacciones no deseadas con el tiempo entre el metal y el material polimérico.

El proceso propuesto es particularmente adecuado para la fabricación de placas de circuitos impresos multicapa. Por tanto, en la presente solicitud, se trata la circuitería de metal (normalmente cobre) de las capas interiores con la composición para promover la adhesión propuesta en el presente documento. Tras el tratamiento, seguido del aclarado con agua, se unen las capas interiores con los materiales poliméricos, como puedan ser pre-impregnado o dieléctricos de impresión, con el resultado de una placa de circuito impreso multicapa.

El proceso de la invención produce los mejores resultados cuando las superficies de metal comprenden cobre o aleaciones de cobre. El material polimérico puede ser una variedad de materiales poliméricos, incluyendo materiales pre-impregnado, dieléctricos para impresión, resinas fotosensibles, máscaras de soldadura, adhesivos y protectores contra el ataque químico poliméricos.

El oxidante utilizado en la composición para promover la adhesión puede comprender cualquier oxidante capaz de oxidar la superficie de metal en la matriz de la composición para promover la adhesión. Los autores de la invención han observado que el peróxido de hidrógeno y los persulfatos son oxidantes particularmente preferentes para su uso

en el proceso de la invención, siendo el peróxido de hidrógeno el oxidante más preferente. La concentración del oxidante en la composición para promover la adhesión puede oscilar entre 0,5 y 120 gramos por litro, pero es preferentemente de 2 a 60 gramos por litro y lo más preferentemente de 3 a 30 gramos por litro.

5 El ácido utilizado en la composición para promover la adhesión puede ser cualquier ácido que sea estable en la matriz. Sin embargo, los autores de la invención han observado que los ácidos minerales son particularmente preferentes. El ácido sulfúrico es especialmente preferente. La concentración del ácido en la composición para promover la adhesión puede oscilar entre 1 y 360 gramos por litro, pero es preferentemente de 20 a 110 gramos por litro.

10 El inhibidor de la corrosión utilizado en la composición para promover la adhesión es un compuesto que reacciona eficazmente con la superficie de metal para formar una capa compleja protectora. Los inhibidores de corrosión preferentes se seleccionan del grupo que consiste en triazoles, benzotriazoles, tetrazoles, imidazoles, benzimidazoles y mezclas de los mencionados. Los benzotriazoles son particularmente preferentes. La concentración del inhibidor de la corrosión en la composición para promover la adhesión puede oscilar entre 0,1 y 50 gramos por litro, pero es preferentemente de 0,2 a 5 gramos por litro.

15 La composición para promover la adhesión también contiene una fuente de iones haluro. La fuente de iones haluro puede ser cualquier compuesto que proporcione iones haluro a la matriz de la composición para promover la adhesión. Preferentemente, la fuente de iones haluro puede consistir en sales de metal alcalino como cloruro sódico o cloruro potásico, oxohaluros como clorato sódico o clorato potásico o ácidos minerales que llevan haluro como ácido clorhídrico. Preferentemente, la fuente de iones haluro proporciona iones cloruro a la composición para promover la adhesión. La concentración de la fuente de iones haluro en la composición para promover la adhesión puede oscilar entre 0,5 y 500 miligramos por litro, pero es preferentemente de 1 a 12 miligramos por litro, sobre la base todos ellos del contenido de iones haluro.

20 La composición para promover la adhesión también comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en mercapto propano sulfonato o ácido mercapto propano sulfónico (MPS) y un disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio (SPS). La adición de MPS y/o SPS a la composición para promover la adhesión proporciona una mayor adhesión entre el metal y la capa polimérica y proporciona además una mayor resistencia a ácido. Las cantidades preferentes para su uso en las composiciones de la invención incluyen concentraciones entre 300 y 800 ppm, preferentemente, entre 300 ppm para MSP y entre 600 y 1000 ppm, preferentemente aproximadamente 600 ppm para SPS.

30 Opcionalmente, la composición para promover la adhesión también puede comprender un polímero soluble en agua. Si se utiliza, el polímero soluble en agua, preferentemente no es un agente hidratante o tensioactivo, sino más bien un homopolímero o copolímero soluble en agua de monómeros solubles en agua de bajo peso molecular. Lo más preferentemente, el polímero soluble en agua es un polímero de óxido de etileno, un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno, polietilén glicoles, polipropilén glicoles o poli(alcoholes vinílicos). Entre los más preferentes se incluyen polímeros de óxido de etileno o polietilén glicoles distribuidos por la empresa Union Carbide con el nombre comercial Carbowax. Los autores de la invención han observado de Carbowax 750 y Carbowax MPEG 2000 son particularmente útiles. Asimismo, son particularmente útiles los polímeros de óxido de etileno o los copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno distribuidos por BASF o la Empresa con el nombre comercial Pluronic. La concentración de polímero soluble en agua en la composición para promover la adhesión puede oscilar entre 0,2 y 15 gramos por litro, pero es preferentemente de 3 a 6 gramos por litro.

40 Por tanto, la composición para promover la adhesión puede contener un ácido, un oxidante, un inhibidor de la corrosión, una fuente de iones haluro y al menos un material seleccionado del grupo que consiste en mercapto propano sulfonato y una sal de sodio de un mercapto propano sulfonato. Preferentemente, la composición puede comprender también un polímero soluble en agua.

50 Opcionalmente, pero preferentemente, la superficie de metal puede entrar en contacto con un baño de inmersión previo neutro, alcalino (preferentemente, pH 7-13, más preferentemente pH 8-12) o ácido (preferentemente pH 1-7, más preferentemente pH 1,5-3,5) inmediatamente antes del contacto de la superficie de metal con la composición para promover la adhesión. Se ha descubierto que el contacto de la superficie de metal que se vaya a tratar en la composición para promover la adhesión con una solución de baño de inmersión previo directamente antes del contacto con la composición para promover la adhesión puede aumentar la uniformidad del revestimiento de conversión formado. Los autores de la invención han descubierto que el uso de un baño de inmersión previo con un pH en el intervalo de 7 a 13, preferentemente, en el intervalo de 8 a 12 y lo más preferentemente en el intervalo de 9 a 10 es muy beneficioso para mejorar la uniformidad del revestimiento de conversión. Los autores de la invención han descubierto que cuando se utiliza peróxido de hidrógeno en el baño de inmersión previo, también es beneficioso el uso de un baño de inmersión previo con un pH en el intervalo de 1 a 7, preferentemente, en el intervalo de 1,5 a 3,5, para mejorar la uniformidad del revestimiento de conversión. El baño de inmersión previo puede comprender una solución acuosa de un inhibidor(es) de la corrosión ajustando el pH a los intervalos mencionados, preferentemente, el/los inhibidor(es) de la corrosión es el mismo o similar al utilizado en la composición para

promover la adhesión. Si se utiliza, la concentración del inhibidor de la corrosión en el baño de inmersión previo puede oscilar entre 0,1 y 50 gramos por litro preferentemente, entre 0,2 y 5 gramos por litro.

5 Alternativamente, o de forma adicional, el baño de inmersión previo puede comprender una solución acuosa ajustada de tal modo que el pH entre dentro de los intervalos que se han recomendado y tal caso el baño de inmersión previo comprende también preferentemente un tampón, como trifosfato sódico, bicarbonato sódico, carbonato sódico, bórax o mezclas de ellos. También son útiles carbonato potásico, bicarbonato potásico y trifosfato potásico. Si se utiliza, la concentración del tampón en el baño de inmersión previo puede oscilar entre 01, y 50
10 gramos por litro, pero es preferentemente de 0,5 a 10 gramos por litro. En todos los casos, el pH del baño de inmersión previo puede ajustarse de tal modo que entre dentro de los intervalos de pH mencionados con ácidos o bases, como ácido sulfúrico o hidróxido sódico. Preferentemente, se ponen en contacto las superficies de metal que se vayan a tratar con el baño de inmersión previo a temperatura ambiente durante 15 segundos a 5 minutos, preferentemente de 30 segundos a 2 minutos. A continuación, se ponen en contacto las superficies de metal con la composición de promoción de la adhesión, preferentemente sin ningún aclarado entre medias.

15 Se puede tratar la superficie de metal con la composición para promover la adhesión de varias formas, incluyendo inmersión, pulverización o inundación. La temperatura de la composición para promover la adhesión durante el tratamiento puede oscilar normalmente entre 27 °C y 66 °C (80 °F a 150 °F) pero es preferentemente de 33 °C a 49 °C (90 °F a 120 °F). El tiempo de tratamiento variará dependiendo de la temperatura y el método de tratamiento, pero puede oscilar normalmente entre 15 segundos y 15 minutos, y preferentemente entre 1 y 2 minutos.

El ejemplo que se expone a continuación es ilustrativo de la invención pero no deberá considerarse como limitante:

25 Ejemplo

Se aplicó el siguiente ciclo en el procesamiento de los paneles de revestimiento de cobre y las hojas de cobre en todos los ejemplos que siguen:

30 BAÑO DE INMERSIÓN PREVIA

2 % v/v 50 % en peso de peróxido de hidrógeno.
1 g/l Benzotriazol
10 ppm NaCl como Cl
pH – 5,9

35 COMPOSICIÓN PARA PROMOVER LA ADHESION

3,1 % v/v 50 % en peso de peróxido de hidrógeno
4,8 % en peso de ácido sulfúrico
40 5 g/l Benzotriazol
10 ppm NaCl como Cl- MPS o SPS tal como se indica en la Tabla 1 y la Tabla 2

45 Se utilizó siempre el baño de inmersión previo durante 30 segundos a temperatura ambiente, seguido del baño para promover la adhesión a aproximadamente 38 °C durante 1 minuto. Se realizó un panel de clasificación con cada panel y después se hornearon todos los paneles, se soldaron y se pelaron para determinar la adhesión. Tras el ataque químico, se calcularon las tasas, se utilizaron los paneles de clasificación para determinar la resistencia al ácido. Se sumergieron los paneles a la mitad en una solución de HCl al 50 % durante 30 segundos y se aclararon durante 30 segundos.

50 Los resultados se presentan a continuación. En la Tabla 1 se describe las distintas condiciones en las que se utiliza mercapto propano sulfonato (MPS) y en la Tabla 2 se describen las distintas condiciones en las que se utiliza disulfuro de sulfopropilo de sodio (SPS).

Tabla 1: Composición para promover la adhesión que contiene varias cantidades de MPS

Concentración MPS (ppm)	soldadura 0 s	soldadura 30 s	soldadura 60 s	Cambio de color
0	4,1	2,7	1,5	Muy ligero (deslaminación)
200	4,3	3,0	2,3	Ninguno (deslaminación)
300	4,3	3,0	2,3	Ninguno (deslaminación)
400	4,6	3,8	3,4	Ninguno
500	4,6	3,7	3,2	Ninguno
600	4,5	3,5	2,6	Muy ligero
800	4,3	3,8	3,2	Ninguno
1000	5,0	4,0	3,1	Ninguno (ligera deslaminación)
control	4,5	3,4	2,4	Ligero (deslaminación)
control	4	2,7	1,5	Ligero (deslaminación)

55

Tabla 2: Composición para promover la adhesión que contiene varias cantidades de SPS

Concentración MPS (ppm)	soldadura 0 s	soldadura 30 s	soldadura 60 s	Cambio de color
0	3,9	2,6	1,0	Ligero (deslaminación)
10	4,0	2,6	1,5	Ligero (deslaminación)
50	4,0	2,9	2,4	Ligero (deslaminación)
100	4,5	3,5	3,0	Ligero (deslaminación)
400	4,2	3,0	2,7	Ninguno (deslaminación)
600	4,4	3,8	3,4	Ninguno
800	4,4	3,5	3,3	Ninguno
1000	5,0	4,4	3,8	Ninguno
control	4,5	3,4	2,4	Ligero(deslaminación)
control	4,0	2,7	1,5	Ligero (deslaminación)

- 5 Debe advertirse que tanto SPS como MPS proporcionaron una excelente resistencia al ácido. Las cantidades preferentes incluyeron aquellas por encima de aproximadamente 400 ppm para SPS y aproximadamente 300 ppm para MPS, que según pareció consiguieron ambos que el problema de la resistencia al ácido fuera prácticamente inexistente. Por otra parte, se observó que tanto SPS como MPS proporcionan significativas ventajas para la adhesión.
- 10 Todos los paneles con más de 600 ppm de SPS o más de aproximadamente 400 ppm de MPS no presentaron deslaminación en absoluto. En cambio, los controles (es decir, sin MPS o SPS) presentaron deslaminación. Existe un aumento de la adhesión con SPS y MPS en comparación con los controles. Por lo tanto, se puede observar que tanto SPS como MPS son excelentes promotores de la adhesión además de proporcionar una excelente resistencia al ácido.

15

REIVINDICACIONES

1. Una composición para promover la adhesión útil en el tratamiento de superficies de metal antes de unir materiales poliméricos a las superficies de metal, comprendiendo la composición para promover la adhesión:
- 5 a) un oxidante;
b) un ácido inorgánico;
c) un inhibidor de la corrosión,
d) una fuente de iones haluro; y
- 10 **caracterizada por que** la composición para promover la adhesión comprende además:
e) al menos un material seleccionado del grupo que consiste en un mercapto propano sulfonato, ácido mercapto propano sulfónico y disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio.
- 15 2. La composición para promover la adhesión de acuerdo con la reivindicación 1, donde el oxidante es peróxido de hidrógeno.
3. La composición para promover la adhesión de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ácido inorgánico es un ácido mineral, opcionalmente, donde el ácido mineral es ácido sulfúrico.
- 20 4. La composición para promover la adhesión de acuerdo con la reivindicación 1, donde el inhibidor de la corrosión se selecciona del grupo que consiste en triazoles, benzotriazoles, tetrazoles, imidazoles, benzimidazoles y combinaciones de uno o más de los mencionados, opcionalmente, donde el inhibidor de la corrosión es benzotriazol.
- 25 5. La composición para promover la adhesión de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos un material es mercapto propano sulfonato, opcionalmente, donde el mercapto propano sulfonato está presente en la composición en una concentración de entre 300 ppm y 800 ppm.
- 30 6. La composición para promover la adhesión de acuerdo con la reivindicación 1, donde el al menos un material es disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio, opcionalmente, donde el disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio está presente en la composición en una concentración de entre 600 ppm y 1000 ppm.
7. Un proceso para aumentar la adhesión de un material polimérico a una superficie de metal, donde la superficie de metal comprende cobre, comprendiendo el proceso:
- 35 a) contacto de la superficie de metal con una composición para promover la adhesión que comprende:
- 40 1) un peróxido de hidrógeno;
2) un ácido inorgánico;
3) un inhibidor de la corrosión; y
4) una fuente de iones haluro;
- y a continuación
- 45 b) unión del material polimérico a la superficie de metal;
- caracterizado por que** la composición para promover la adhesión comprende además:
- 50 5) al menos un material seleccionado del grupo que consiste en mercapto propano sulfonato, ácido mercapto propano sulfónico y disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el óxido es peróxido de hidrógeno.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el ácido inorgánico es un ácido mineral, opcionalmente donde el ácido mineral es ácido sulfúrico.
- 55 10. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el inhibidor de la corrosión se selecciona del grupo que consiste en triazoles, benzotriazoles, tetrazoles, imidazoles, benzimidazoles y combinaciones de uno o más de los mencionados, opcionalmente, donde el inhibidor de la corrosión es benzotriazol.
- 60 11. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el al menos un material es mercapto propano sulfonato, opcionalmente, donde el mercapto propano sulfonato está presente en la composición en una concentración de entre 300 ppm y 800 ppm.
- 65 12. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el al menos un material es disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio, opcionalmente, donde el disulfuro de bis-sulfopropilo de sodio está presente en la composición a una concentración de entre 600 ppm y 1000 ppm.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, donde se pone en contacto la superficie de metal con una solución de baño de inmersión previo inmediatamente antes del contacto de la superficie de metal con la composición para promover la adhesión.
- 5 14. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde la superficie de metal comprende una superficie de cobre o aleación de cobre.