

Epreuve du candidat (Epreuve B/1990 Chimie)

Demande de brevet européen n° ...

Votre référence ...

La société demanderesse a pris connaissance avec beaucoup d'intérêt de la notification de la division d'examen en date du ... et voudrait y apporter les commentaires suivants :

- L'examineur a cité deux documents, dont l'un (document IV), ne peut être opposé qu'à la nouveauté de l'invention revendiquée étant donné qu'il s'agit d'un document opposable au titre de l'article 54(3). Il n'est donc pas opposable à l'activité inventive.
- La société demanderesse, au vu des deux documents III et IV cités, dépose en annexe, en triple exemplaire, un nouveau jeu de revendications qui se démarquent de l'état de la technique.
- Les revendications initiales 1 à 3 ont été abandonnées et la nouvelle revendication 1 vise une solution aqueuse colloïdale stabilisée contenant un oxyde hydraté ou un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt, ainsi qu'un oxyde hydraté d'antimoine et un ou plusieurs composés bien définis de formule (1) ou (2) agissant en tant que remarquables agents stabilisants.

Aucun des documents de l'art antérieur ne décrit ni ne suggère une telle solution colloïdale stable comprenant ces trois composants.

Le document III décrit bien des dérivés d'urée mais pas ceux correspondant à la formule (1) apparaissant dans la nouvelle revendication 1.

De préférence, ce sont les composés de formule (2) qui sont utilisés car donnant des résultats spectaculaires en ce qui concerne la stabilisation des solutions colloïdales qui contiennent un oxyde hydraté d'antimoine. Un "disclaimer" a été introduit afin d'exclure de la revendication les composés répondant à la formule (2) qui étaient décrits dans la demande européenne intercalaire IV.

On obtient ainsi une solution colloïdale très stable, cette stabilité étant tout à fait nécessaire dans de nombreux cas, comme l'utilisation en tant que fongicides ou en tant que compositions d'activation de procédés de métallisation. Il est bien connu en effet que tout système colloïdal est irréversible, c'est-à-dire qu'après précipitation ou séchage, les oxydes hydratés ne peuvent plus être ramenés à l'état colloïdal.

- La revendication 2 précise la quantité d'oxyde d'antimoine nécessaire à la stabilisation de la solution revendiquée. Cette gamme n'est décrite dans aucun des documents cités.

- La revendication 3 correspond en fait à la revendication initiale 4 et revendique la présence d'un agent réducteur dans la solution colloïdale selon l'invention, rendue seulement possible par la présence concomitante d'un composé de formule 1 ou 2 et d'un oxyde d'antimoine hydraté. Comme on l'indique à la page 6, deuxième paragraphe de la demande de brevet, la présence de l'oxyde d'antimoine hydraté est indispensable et l'addition d'un agent stabilisant usuel n'a aucune influence sur l'effet déstabilisant de l'agent réducteur.
- La quantité d'agent stabilisant est précisée dans la revendication 4 nouvellement déposée et la revendication 5 précise qu'en présence d'un composé de formule (1) on peut ajouter des quantités d'agent réducteur pouvant aller jusqu'à 1.5 g/l, ce qui est tout à fait intéressant pour certaines applications comme l'activation de surfaces de diélectriques, puisque le procédé peut ainsi être raccourci.
- La nouvelle revendication 6 vise une réalisation préférentielle de l'invention dans la mesure où c'est un composé de formule (2) qui est utilisé, ce qui peut permettre, de façon tout à fait surprenante et inattendue, d'introduire dans la solution colloïdale des quantités d'agent réducteur aussi élevées que 2.6 g/l.

Cette caractéristique reste nouvelle au vu du document IV et n'est pas suggérée dans le document antérieur 3.

- La nouvelle revendication 7 vise à protéger une solution colloïdale qui trouve une application très intéressante industriellement, car comme cela est également précisé par la revendication de procédé 10, son utilisation permet l'abandon du bain révélateur dans le procédé de métallisation des substrats diélectriques. Non seulement deux étapes peuvent ainsi être supprimées par l'utilisation de cette solution d'activation, mais en outre une qualité plus uniforme est garantie.
- Le procédé couvert par la revendication 8 définit les étapes de formation de la suspension colloïdale, dans laquelle sont présents non seulement l'oxyde d'antimoine, mais également les composés 1 et 2 ainsi qu'éventuellement un agent réducteur.

Cette revendication pourra être ultérieurement complétée par un nouveau jeu de revendications plus complet pour la Grèce et l'Espagne, en fonction de leurs réserves.

- La nouvelle revendication 12 vise à protéger un procédé d'activation ou de métallisation avec une solution colloïdale selon l'invention mais comportant l'oxyde de cuivre hydraté comme oxyde de métal.

Ainsi qu'il ressort des essais effectués par la société demanderesse, des résultats d'adhérence de 15% supérieurs sont en effet obtenus avec le cuivre, ce qui ne pouvait être présumé d'après l'enseignement des documents antérieurs.

- La revendication 13 a été maintenue. Il ne s'agit pas, contrairement à ce que dit l'examinateur, à une revendication de "product by process". Une telle formulation est autorisée (Décision d'une chambre de recours) lorsque le produit ne peut être défini autrement que par son procédé.

Elle vise en l'occurrence à protéger les articles obtenus par la présente invention, qui présentent une adhérence 2.7 fois meilleure que celle des articles obtenus selon l'art antérieur.

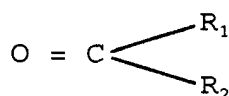
De nouvelles feuilles 1 à 4 sont produites ci-après en triple exemplaire. Elles ont été modifiées afin de tenir compte de la modification des revendications.

La société demanderesse espère qu'une notification selon la règle 51(4) CBE pourra être prochainement émise, mais, si tel n'était pas le cas, elle sollicite l'envoi d'une nouvelle notification selon la règle 51(2) et de l'article 96(2) CBE, ou l'organisation d'une procédure orale selon l'article 116.

P.J. : Nouveau jeu de revendications R 1 à R 4
Nouvelles pages D 1 à D 4

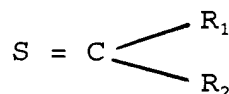
Revendications

1. Solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt, contenant un oxyde hydraté d'antimoine et, en tant qu'agent stabilisant, un composé de formule (1) ci-après :



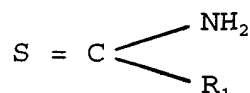
où R_1 et R_2 représentent un groupement alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone

ou, de préférence, un composé de formule (2) ci-après



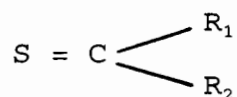
où R_1 et R_2 représentent un groupe amino ou un groupe alcoyle de 1 à 6 atomes de carbone

à l'exclusion des composés de formule.



où R_1 est un groupe alcoyle de C_1 à C_5

et



où R_1 et R_2 sont des groupes alcoyle de C_1 à C_5 .

2. Solution colloïdale selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxyde d'antimoine est présent en une quantité de 15 à 50 moles % par rapport à la quantité totale d'oxyde de métal hydraté.
3. Solution colloïdale selon l'une des revendications 1 et 2 cplf qu'elle contient en outre un agent réducteur, de préférence en une concentration de 1.2 à 2.5 g/l.
4. Solution colloïdale selon l'une des revendications 1 à 3, cplf que le composé stabilisant (1) ou (2) est présent en une quantité de 0.5 à 2.5 g/l.
5. Solution colloïdale selon la revendication 3 cplf que l'agent stabilisant est le composé de formule (1) et que la concentration en agent réducteur est inférieure à 1.5 g/l.
6. Solution colloïdale selon la revendication 3 cplf que l'agent stabilisant est un composé de formule (2) et que la concentration en agent réducteur est d'au plus 2.6 g/l.
7. Solution colloïdale selon la revendication 6, cplf que la concentration en agent réducteur est comprise entre 1.9 et 2.6 g/l.
8. Procédé de préparation d'une solution colloïdale selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, cplf qu'à une température de 55 à 75° C, on ajoute une base à une solution contenant un sel ou un mélange de sels de cuivre, nickel et/ou cobalt et un sel d'antimoine, jusqu'à l'obtention d'un pH de 10.3 - 11.2, en ce qu'on laisse la réaction se poursuivre pendant encore 5 à 7 heures à cette température et à ce pH, en ce que l'on ajoute un ou plusieurs composés de formule (1) ou (2) et en ce que l'on ajoute éventuellement l'agent réducteur.
9. Procédé pour l'activation d'un substrat diélectrique, cplf que le substrat mouillable est traité à l'aide d'une solution colloïdale selon l'une des revendications 1 à 7, ledit substrat étant ensuite, le cas échéant, après rinçage intermédiaire à l'eau, soumis à un traitement à l'aide d'une solution d'un agent révélateur contenant un agent réducteur, de préférence en une quantité de 1.2 à 2.5 g/l.
10. Procédé pour l'activation d'un substrat diélectrique, cplf en ce que le substrat mouillable est traité à l'aide d'une solution colloïdale selon la revendication 7.
11. Procédé pour la production de substrats diélectriques métallisés par activation, de la surface du substrat, dépôt d'une couche de métal par voie non-électrolytique et, le cas échéant, renforcement par voie électrolytique de la mince

couche de métal, cplf que l'activation est réalisée selon le procédé de l'une des revendications 9 et 10.

12. Procédé d'activation ou de métallisation selon l'une des revendications 9 à 11, cplf que l'oxyde de cuivre hydraté est utilisé en tant qu'oxyde de métal hydraté.
13. Objets métalliques susceptibles d'être fabriqués par application du procédé selon la revendication 8.

Description

Titre : Solutions colloïdales d'oxydes de métal hydratés, procédé de métallisation de substrats diélectriques et objets métallisés susceptibles d'être obtenus par ce procédé.

La présente invention concerne des solutions colloïdales d'oxydes de métal hydratés, l'activation de substrats diélectriques à l'aide des solutions colloïdales susmentionnées, le revêtement des substrats activés par dépôt de métal par voie non-électrolytique et éventuellement le renforcement de la mince couche de métal ainsi obtenue par dépôt de métal par voie électrolytique ainsi que les objets métallisés susceptibles d'être ainsi obtenus, en particulier les circuits électriques imprimés.

Toutes les techniques de métallisation ont en commun que l'on dépose une très mince couche de métal sur la surface d'une matière plastique non-conductrice sans utilisation d'une source extérieure de courant. Cette mince couche satisfait aux exigences dans beaucoup d'applications, mais elle est extrêmement sensible à l'usure et la corrosion. Dès que l'on attend de ces matériaux, en dehors de l'aspect purement décoratif, des exigences supplémentaires, par exemple quant à la dureté, la conductibilité électrique, la résistance à la corrosion et à l'usure, ces minces couches de métal doivent être renforcées électrolytiquement.

Les minces couches de métal peuvent être obtenues à l'aide du procédé décrit dans le document I.

Pour ce faire, la surface de la matière plastique mouillable (et nettoyée si nécessaire) est tout d'abord activée ou recouverte de germes à l'aide d'argent ou de palladium. Par exemple, on l'immerge pour la formation de germes d'argent tout d'abord dans une solution de chlorure d'étain II puis, après rinçage intermédiaire, dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent.

Pour la formation de germes de palladium, on met en oeuvre tout d'abord une solution de sel de palladium ionogène puis, après rinçage intermédiaire, une solution d'agent réducteur. La formation de germes réalisée avec 0,1 à 1,0 mg/dm² de métal noble constitue la condition préalable pour l'obtention d'un dépôt métallique spécifique dans la métallisation par voie chimique.

Les bains de métallisation chimiques usuels contiennent le métal (Cu ou Ni) sous forme de solution saline complexe et l'agent réducteur chimique, par exemple l'hypophosphite de sodium ou le diéthylaminoborane pour les bains de nickel et le formaldéhyde pour

les bains de cuivre. Les formulations sont telles que le dépôt de métal ne commence que lorsque la pièce recouverte de germes est immergée et cesse lorsqu'on l'en retire. On obtient ainsi généralement en l'espace de 10 minutes une couche de métal homogène d'une épaisseur d'environ 0,3 μm sur la matière plastique. Cette mince couche de métal peut ensuite être renforcée de manière usuelle par voie électrolytique.

Des inconvénients inhérents au procédé connu sont que l'adhérence de la mince couche de métal déposée par voie non-électrolytique ainsi que celle de la couche renforcée par voie électrolytique ne sont pas encore satisfaisantes et que l'activation requiert des sels de métal noble coûteux.

Le document III propose un nouveau procédé de métallisation de surfaces de substrats en matériaux diélectriques l'activation étant réalisée à l'aide de solutions colloïdales comprenant un oxyde de métal non noble hydraté, dont notamment le cuivre, le cobalt et le nickel, ces solutions pouvant également contenir un oxyde hydraté d'étain ou d'antimoine, ainsi que divers agents stabilisants comme gélatine et la gomme arabique. Les dérivés de l'urée de formule RCONH_2 , dans laquelle R représente un groupe amino ou un groupe alcoyle ayant 1 - 10 atomes de carbone, sont cependant particulièrement appropriés comme agents stabilisants.

Ces dérivés de l'urée produisent en effet dans les solutions colloïdales contenant de l'oxyde hydraté d'étain ou d'antimoine une stabilisation tellement bonne qu'on peut ajouter une faible quantité d'agent réducteur à ces solutions. Ainsi, le processus d'activation peut encore être raccourci.

Mais ces performances ne sont pas encore pleinement satisfaisantes.

Le document IV, qui est une demande de brevet européen, concerne également un nouveau procédé d'activation et de métallisation de surfaces de substrats diélectriques, utilisant aussi des solutions colloïdales, comprenant un mélange d'oxyde métallique hydraté, un oxyde hydraté d'antimoine, éventuellement un agent réducteur et un agent stabilisant de formule



dans laquelle R_1 représente un groupe alcoyle ayant 1 - 5 atomes de carbone ou un groupe aromatique ayant de 6 - 8 atomes de carbone, R_2 un groupe amino, un groupe alcoyle ayant 1 - 5 atomes de carbone ou un atome d'halogène.

Des composés préférés correspondant à la formule (1) ci-dessus sont ceux qui contiennent un atome d'halogène.

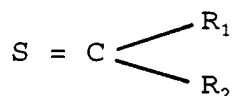
Ces solutions ne sont pas satisfaisantes sur tous les plans et l'on cherche toujours à obtenir une solution colloïdale d'oxyde de métal hydraté d'une excellente stabilité, en vue notamment d'être utilisée comme composition d'activation dans les procédés de métallisation.

L'invention vise donc une solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt, contenant également un oxyde hydraté d'antimoine et, en tant qu'agent stabilisant, un composé de formule (1) ci-après :



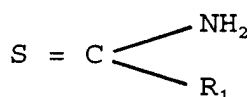
où R_1 et R_2 représentent un groupement alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de C

ou, et de préférence, un composé de formule (2) ci-après :



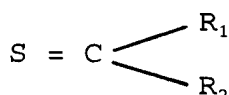
où R_1 et R_2 représentent un groupe amino ou un groupe alcoyle de 1 à 6 atomes de C

à l'exclusion cependant des composés de formule :



où R_1 est un groupe alcoyle de C_1 à C_5

et



où R_1 et R_2 sont des groupes alcoyle de C_1 à C_5 .

Le procédé de préparation de ces solutions colloïdales est décrit ci-après.

Notes à l'examineur

- La revendication initiale 2 revendiquant "une solution aqueuse colloïdale d'un oxyde hydraté ou d'un mélange d'oxydes hydratés de cuivre, nickel et/ou cobalt, contenant en plus un oxyde hydraté d'antimoine" n'est pas antériorisée quant à la nouveauté ni par le document III, ni par le document IV qui décrivent l'utilisation de l'oxyde hydraté d'antimoine en présence d'agents stabilisants.

Mais nous ne l'avons pas retenue

- d'une part parce que nous ne voyons pas comment défendre l'activité inventive d'une telle revendication, ne voyant aucun support pour ce faire dans le texte,
- et d'autre part parce qu'elle n'est pas soutenue par la description.

Voir page 4, premier paragraphe : un agent stabilisant est toujours présent.

- De même, il eut été possible d'ajouter à cette solution un agent réducteur. Mais il est indiqué que la présence d'un agent stabilisant est nécessaire et nous n'avons donc pas revendiqué ce type de solution colloïdale.