

342507

30



342507

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante : PERNIX ENTHONE

Residencia : 76, Boulevard Richard-Lenoir, PARIS  
(XIe). FRANCIA.

Enunciado : "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE SUPER-  
FICIES DE ARTICULOS DE TERPOLIMERO DE  
ACRILONITRILLO-BUTADIENO-ESTIRENO".

Prioridad : de la solicitud de patente estadounidense  
No. 562.120 del 1 de Julio de 1966.

VO.



342507

5 El invento se refiere a un procedimiento de tratamiento de las superficies de artículos de terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, obtenidos en particular por moldeado o por extrusión, especialmente con vistas a preparar estas superficies para recibir un revestimiento metálico depositado por reducción química, debiendo entenderse que el invento se relaciona asimismo en este caso con el conjunto del procedimiento de formación de un revestimiento metálico obtenido en ausencia de corriente eléctrica ("electroless") es decir particularmente por reducción química.

10 El invento tiene igualmente por objeto, a título de nuevos productos industriales, los artículos de terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno que comprenden superficies tratadas conforme al procedimiento según el invento y que presentan eventualmente un revestimiento metálico obtenido en ausencia de corriente eléctrica.

15 Hasta ahora se han encontrado numerosas dificultades en el aspecto de los procedimientos de obtención de revestimientos metálicos por reducción química sobre artículos a base de terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno o A.B.S., obtenidos por moldeado o extrusión. Estas dificultades provienen del hecho de que se producen resquebrajamientos, agrietamientos, abollonamientos, descascarillados y despegaduras del revestimiento metálico compuesto, es decir, que comprende el revestimiento metálico obtenido por reducción química así como el o los depositados sobre este último y obtenidos por vía electrolítica. Los agrietamientos y resquebrajamientos se producen igualmente en el propio polímero. Estos problemas tienen frecuentemente por origen la presencia en el terpolímero obtenido por moldeado de zonas contiguas yuxtapuestas que forman parte de la superficie y en las cuales existen tensiones. Estas tensiones "coaguladas" muestran tendencia a relajarse y concentrarse o agruparse según líneas de

20

25

30



342507

tensión principal, lo cual se traduce por el resquebrajamiento del terpolímero y, de una manera habitual, por el resquebrajamiento y/o la despegadura y descascarillado del revestimiento metálico que cubre la superficie del terpolímero.

5                   La presencia en el A.B.S. moldeado de zonas en las cuales existen tensiones proviene de la dificultad en mantener durante la inyección para el moldeado condiciones al respecto absolutamente uniformes en todas las partes de la superficie del terpolímero. En razón de estas condiciones de moldeado no uniformes, se crean ten-  
10                   siones "coaguladas" y se localizan en zonas contiguas y yuxtapuestas de la superficie del terpolímero. El fenómeno que se conoce en la técnica con el nombre de "gating" constituye un inconveniente primordial procedente de las condiciones de moldeado no uniformes en el curso de la operación respectiva por inyección. El diseño in-  
15                   correcto de la tobera de inyección así como las velocidades de pistón incorrectas se traducen por la formación en la superficie del terpolímero, en las inmediaciones de la tobera de inyección, de zonas en las cuales existen tensiones y que son impropias para el establecimiento de revestimientos metálicos obtenidos sin corriente  
20                   eléctrica. En las proximidades de estas zonas y yuxtapuestas a las mismas, pueden existir otras en las cuales el terpolímero es relativamente blando y que tienen igualmente por origen, por ejemplo, condiciones no uniformes en el momento del moldeado del terpolímero. La presencia de estas zonas relativamente blandas es nefasta en el  
25                   sentido de que en el momento de la aplicación de la solución acuosa oxidante y ácida que contiene ácido crómico y que se utiliza para convertir la superficie hidrófoba del terpolímero en una superficie hidrófila dicha solución oxidante ácida ataca y "sobrecondiciona" las partes de la superficie del terpolímero en las cuales éste es  
30                   blando. Ello da como resultado una degradación del terpolímero al



342507

nivel de estas zonas, lo cual se traduce por una adherencia no satisfactoria o incluso una ausencia de adherencia del revestimiento metálico al terpolimero degradado. Por otra parte, el terpolimero degradado y esponjoso absorbe cantidades notablemente mayores de  
5 agentes sensibilizadores y activadores que el terpolimero cercano que ha sido correctamente preparado. De ello se desprende que, en estas partes, la velocidad inicial de depósito del revestimiento metálico sin corriente eléctrica es sensiblemente más elevada que sobre las partes correctamente preparadas y no degradadas, lo cual  
10 tiene por consecuencia la formación de depósitos metálicos de mala estructura así como una mala adherencia del metal a la superficie del terpolimero.

Los mismos fenómenos, a saber la presencia de partes de superficie del terpolimero con tensiones coaguladas y de partes  
15 en las cuales es blando el terpolimero, se producen cuando los mencionados artículos de terpolimero son fabricados por extrusión o por moldeado mediante insuflación.

El invento tiene por objeto facilitar un nuevo procedimiento perfeccionado de preparación de las superficies de artículos formados de terpolimero A.B.S. que presentan una o varias partes en  
20 las cuales existen tensiones así como una o varias partes en las cuales es blando el terpolimero, siendo estas diferentes zonas contiguas unas a otras y formando una parte de la superficie del artículo.

El nuevo procedimiento se aplica en particular a los artículos obtenidos por moldeado o por extrusión y prepara la superficie  
25 de dichos artículos con vistas al depósito de un revestimiento metálico obtenido sin corriente eléctrica, teniendo esta preparación por consecuencia, entre otras, suprimir las referidas tensiones.

El nuevo procedimiento se caracteriza por el hecho de  
30 que se trata la superficie de dichos artículos por ácido nítrico,



342507

con preferencia por soluciones de ácido nítrico.

5 Este tratamiento se prosigue durante un tiempo suficien-  
temente largo para permitir bien sea la supresión de las tensiones  
cuando el terpolímero comprende zonas en las cuales existen tensio-  
nes bien la modificación de la superficie del terpolímero cuando  
10 ésta comprende partes en las cuales el terpolímero es relativamente  
blando, debiendo esta modificación hacer aptas estas partes para re-  
cibir un revestimiento metálico obtenido por reducción química y ad-  
herente al substrato por fuerzas de enlace uniformes o sensiblemente  
15 te uniformes. Debe quedar entendido que, cuando el terpolímero com-  
prende a la vez partes en las cuales existen tensiones y partes en  
las cuales el terpolímero es blando, el tratamiento por ácido nítri-  
co debe tener a la vez los dos efectos mencionados.

Es posible utilizar, en lugar de las soluciones de áci-  
15 do nítrico, vapores de ácido nítrico.

Gracias a la supresión de las tensiones, el terpolímero  
no muestra ya tendencia a resquebrajarse como consecuencia de la  
concentración de tensiones según líneas principales de tensión. Por  
otra parte, los revestimientos metálicos sin corriente eléctrica por  
20 reducción química no darán lugar a resquebrajamientos, descascarilla-  
dos y/o desprendimientos y abollonamientos, que serían debidos a la  
concentración de tensiones o de porciones de terpolímero particular-  
mente blandas.

25 Cuando se someten artículos de terpolímero A.B.S. al tra-  
tamiento con ácido nítrico en la fase preparatoria del procedimiento  
de formación de revestimientos metálicos por reducción química, se  
puede aplicar dicho tratamiento con ácido nítrico bien sea antes o  
después de la etapa que consiste en convertir las superficies normal-  
mente hidrófobas del terpolímero en superficies hidrófilas que pre-  
30 sentan buenas propiedades de receptividad con respecto a un depósito

- 6 -  
342507



5 metálico por reducción química. Después del tratamiento con ácido nítrico y la conversión de las superficies hidrófobas en superficies hidrófilas, se activa la superficie de los artículos de terpolímero, con preferencia tras una previa sensibilización y, a continuación, se procede a la formación sin corriente eléctrica de un revestimiento metálico poniendo las superficies activadas en contacto con una solución para la formación de un revestimiento metálico por reducción química (o sumergiéndolas en esta solución) durante un lapso de tiempo suficiente para obtener dicho re vestimiento.

10

El tratamiento con ácido nítrico de las superficies de terpolímero que presentan partes en las cuales existen tensiones y partes en las cuales el terpolímero es particularmente blan do, tiene por resultado hacer la totalidad o sensiblemente la totalidad de estas partes de superficie propias para ser unidas por un enlace de una solidez uniforme a un revestimiento metálico obtenido sin corriente eléctrica.

15

A continuación se examina -en el caso en que la superficie del terpolímero comprenda partes en las cuales el terpolímero sea blando- el efecto del tratamiento con ácido nítrico según que se aplique antes o después de la conversión de las superficies hidrófobas en superficies hidrófilas. Esta conversión consiste en un tratamiento por una solución acuosa oxidante que contiene ácido nítrico.

20

25 Cuando el tratamiento con ácido nítrico se efectúa con anterioridad a la conversión (o acondicionamiento) de la superficie del terpolímero, tiene por efecto acondicionar o modificar las partes de superficie del terpolímero en las cuales este último es rela tivamente blando, de tal forma que toda o al menos sensiblemente to da la superficie de dicho polímero presenta una reactividad sensi-

30



342507

5 blamente uniforme con respecto a las soluciones de acondiciona-  
miento acuosas y oxidantes que contienen ácido crómico. Por con-  
siguiente, no existe "sobreacondicionamiento" o, cuando menos,  
"sobreacondicionamiento" notable, es decir, ninguna degradación  
química del terpolímero durante el tratamiento con ayuda de so-  
luciones acuosas que contienen ácido crómico y cuya duración es  
aproximadamente de 1 a 5 minutos; gracias a este tratamiento la  
superficie del terpolímero podrá recibir, después de activada,  
un revestimiento metálico obtenido sin corriente eléctrica y al  
10 cual será unida por fuertes enlaces uniformes o sensiblemente  
uniformes.

15 Cuando se aplica el tratamiento con ácido nítrico  
tras la citada conversión, se hace en superficies que comprenden  
partes "sobreacondicionadas" o químicamente degradadas que corres-  
ponden a las partes en las cuales era inicialmente el terpolímero  
relativamente blando. Permite en este caso suprimir los efectos  
perjudiciales de "sobreacondicionamiento" modificando las partes  
"sobreacondicionadas" de tal manera que toda la superficie, al mo-  
nos sensiblemente toda la superficie del terpolímero, se haga tal  
20 que pueda absorber uniformemente el agente sensibilizador y sea  
susceptible de unirse a un revestimiento metálico obtenido poste-  
riormente sin corriente eléctrica por fuertes enlaces uniformes.  
Aunque la Sociedad solicitante no desea en modo alguno entregarse  
a consideraciones teóricas, se supone que el tratamiento con ácido  
25 nítrico tiene por efecto provocar un endurecimiento de las partes  
de superficie en las cuales el terpolímero es relativamente blan-  
do, es decir, degradado. Parece producirse un reabarquillamiento  
y un entrecruce de las fibras del terpolímero que tiene por conse-  
cuencia suprimir el estado esponjoso del terpolímero degradado y  
30 llevar de nuevo las capacidades de absorción elevadas de éste a un



342507

nivel que corresponde al del terpolimero cercano no degradado. La acción del ácido nítrico sobre el terpolimero no degradado parece ser análoga a la impermeabilización de los textiles o tejidos.

5                   Aun cuando el interés principal del tratamiento con ácido nítrico reside en su aplicación dentro del marco del procedimiento de obtención de un revestimiento metálico por reducción química sobre superficies de artículos de terpolimero A.B.S., dicho tratamiento es igualmente utilizable con otros fines. Así, por ejemplo, el tratamiento con ácido nítrico puede utilizarse para suprimir las tensiones que existen en los artículos de terpolimero A.B.S. obtenidos por moldeado, o por extrusión, únicamente con el fin de impedir el resquebrajamiento de estos artículos que podría producirse por ejemplo durante su exposición en primer lugar, durante un lapso de tiempo notable, a una temperatura elevada, y después a la temperatura ambiente.

15                   En el procedimiento de obtención de un revestimiento metálico por reducción química, se sensibilizan y activan las superficies de terpolimero que hayan sido sometidas al tratamiento con ácido nítrico, así como la conversión que las hace hidrófilas y ello solamente después de que reciben el revestimiento metálico por reducción química. Con preferencia, se lava la superficie del terpolimero con agua después de cada etapa del procedimiento. El revestimiento metálico obtenido sin corriente eléctrica puede ser de cobre o de níquel.

20                   Puede obtenerse sumergiendo la superficie activada del terpolimero en un baño de metalización por reducción química a base de cobre o de níquel durante un tiempo suficientemente largo para obtener una película de cobre o de níquel metálica capaz de hacer la superficie del terpolimero conductora de la electricidad.

30



# 342507

El artículo de terpolimero recibe entonces en general un revestimiento metálico, por ejemplo de cobre o níquel, obtenido por vía electrolítica.

5 Las soluciones de ácido nítrico utilizadas en el procedimiento según el invento poseen con preferencia una concentración comprendida entre aproximadamente 25 y 70% en peso de ácido nítrico. Los vapores de ácido nítrico, que pueden igualmente utilizarse, comprenden una mezcla de vapor de agua y de  $\text{NO}_2$ . Normalmente, el oxígeno se halla igualmente presente en estos vapores.

10 La superficie de los artículos de terpolimero es sometida a la acción de soluciones de ácido nítrico, por ejemplo por inmersión de dichas superficies en tales soluciones. Pueden también proveerse otros medios de aplicación. Para hacer actuar los vapores de ácido nítrico sobre las superficies de los artículos de terpolimero,

15 se puede por ejemplo disponer, mantener o fijar dichos artículos por encima de un recipiente abierto que contenga ácido nítrico y del cual se hagan escapar dichos vapores. Para hacer esto basta calentar por ejemplo el ácido nítrico líquido a una temperatura suficientemente elevada.

20 En el caso de artículos de terpolimero que presentan partes de superficie en las cuales existen tensiones, puede aplicarse el tratamiento con ácido nítrico bien sea antes o después de que dichas superficies han sido convertidas en hidrófilas, debiendo ser este tratamiento suficientemente largo para suprimir las

25 tensiones existentes en el terpolimero. El momento en el cual estas tensiones son efectivamente suprimidas en el terpolimero puede determinarse fácilmente con ayuda del test denominado de ácido acético glacial del que nos ocuparemos más adelante.

30 En el caso, por último, en que el artículo de terpolimero presente a la vez partes de superficie en que esté relativa-



342507

mente blando, así como partes en las cuales existan tensiones, el tratamiento con ácido acético puede siempre aplicarse antes o después de que su superficie se haya hecho hidrófila. El tratamiento se prosigue en este caso durante un tiempo suficiente, de una parte para modificar la superficie del terpolimero de manera tal que se haga propia para recibir un revestimiento metálico obtenido por reducción química y adherente al sustrato por fuerzas de enlace uniformes y sólidas, y, de otra parte, para que dichas tensiones sean suprimidas.

10 Con preferencia, la duración del tratamiento con ácido nítrico se halla comprendida, en todos los casos tratados anteriormente, aproximadamente entre 1/2 y 4 minutos.

15 El tratamiento con ácido nítrico puede realizarse a temperatura ambiente cuando se utilizan soluciones de ácido nítrico. Sin embargo, las soluciones de ácido nítrico pueden presentar temperaturas ligeramente inferiores a la temperatura ambiente, o incluso superiores, a condición de que tales temperaturas no tengan efectos nocivos sobre el terpolimero A.B.S.

20 El tratamiento con ácido nítrico parece traducirse por una nitración de estas superficies. Se forma una pequeña cantidad de compuestos orgánicos nitrados distribuidos con sensible uniformidad en la superficie del terpolimero que experimenta un cambio de color típico que le hace pasar de un tinte verdoso a un tinte amarillento claro. Este cambio de tinte es significativo de la nitración del terpolimero.

25 El test con ácido acético glacial, del que se ha tratado anteriormente, consiste en sumergir el artículo de terpolimero en el ácido acético glacial durante 1 o 2 minutos a temperatura ambiente. En este momento, la formación de zonas blancas en la superficie del terpolimero es indicativa de la presencia de partes

30

342507



on las cuales existen tensiones. Puede recurrirse a este test antes o después del tratamiento con ácido nítrico. Permite saber si estas tensiones han sido suprimidas gracias al tratamiento con ácido nítrico.

5                   La conversión química con ayuda de una solución acuosa, ácida y oxidante, comprende ácido crómico, que se aplica para hacer hidrófila la superficie de los artículos de terpolímero, y puede ser reemplazada por un decapado mecánico con ayuda por ejemplo de sustancias abrasivas, tales como la arona o el óxido de aluminio; tal tratamiento resulta menos ventajoso. También puede utilizarse un decapante que comprenda, por litro, 10 de una parte 74,6 g de ácido crómico y, de otra parte, 250 ml de ácido sulfúrico.

15                   Una solución preferida, utilizable para convertir la superficie hidrófoba del terpolímero A.B.S. en una superficie hidrófila, comprende ácido crómico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico. La proporción en peso del ácido sulfúrico al ácido ortofosfórico está con preferencia comprendida aproximadamente entre 0,1:1 y 5:1, en tanto que la proporción en peso del ácido ortofosfórico al ácido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) se halla con preferencia comprendida 20 aproximadamente entre 10:1 y 95:1. Las soluciones preferidas según el invento contienen agua en una cantidad comprendida entre aproximadamente 5 y 30% en peso, comprendida el agua contenida en los ácidos.

25                   Antes de someter la superficie del artículo de terpolímero a la acción del ácido nítrico, se procede si es necesario a una limpieza con preferencia química, por inmersión en un agente de limpieza alcalino, preferentemente no silicatado.

30                   A continuación se facilita un ejemplo de tal agente de limpieza alcalino:



342507

Gramos por litro

Bórax	30
Pirofosfato sódico	30

5 Tras esta limpieza, se lava con agua la superficie del terpolimero.

Las superficies de terpolimero así limpias son con preferencia tratadas a continuación con ayuda de una solución ácida para neutralizar cualquier indicio de agente de limpieza alcalino que pueda aun subsistir en la superficie del terpolimero. Este tratamiento de neutralización puede aplicarse por ejemplo por inmersión en una solución acuosa de ácido sulfúrico o similar.

15 Cuando se ha recurrido a un decapado mecánico para hacer hidrófila la superficie del terpolimero, puede omitirse la fase de limpieza, incluso cuando dicha superficie esté sucia, dado que el decapado mecánico ejerce de por sí un efecto de limpieza.

La superficie del terpolimero se somete al tratamiento con ácido nítrico según el invento, pudiendo este tratamiento preceder o seguir la conversión de la superficie del terpolimero en una superficie hidrófila.

La conversión de las superficies hidrófobas del terpolimero en superficies hidrófilas puede obtenerse, por ejemplo, con ayuda de las dos soluciones siguientes:

<u>Solución nº1</u>	<u>% en peso</u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40,0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	39,5
CrO <sub>3</sub>	3,0
H <sub>2</sub> O	17,5

30



Solución nº 2

% en peso

342507

	$H_2SO_4$	53,0
	$H_3PO_4$	22,0
	$CrO_3$	1,7
5	$H_2O$	23,3

El ácido sulfúrico utilizado en las referidas soluciones es de 66º Baumé (98% de  $H_2SO_4$ ), el ácido ortofosfórico utilizado es de 85% de  $H_3PO_4$  y el  $CrO_3$  utilizado es el que puede obtenerse en el comercio en forma de laminillas.

10 La duración de inmersión en dichas soluciones debe ser suficiente para que las superficies hidrófobas del terpolimero se conviertan en superficies hidrófilas. Estas soluciones oxidan la superficie del terpolimero a un punto tal que no solamente se hacen hidrófilas, sino que aparecen enlaces químicos disponibles en la superficie del terpolimero. Estos enlaces disponibles, que desempeñan la misión de emplazamientos o lugares reaccionales, se hallan, al menos parcialmente, en la base del fuerte enlace de adherencia que se establece entre el revestimiento metálico y la superficie del terpolimero. Después de la conversión, se lava con agua cuidadosamente la superficie del terpolimero.

15 A continuación se sensibiliza con preferencia la superficie del terpolimero convertida en hidrófila por puesta en contacto con una solución sensibilizadora, en general por inmersión en esta solución.

20 A renglón seguido se facilita un ejemplo de tal solución acuosa sensibilizadora.

Solución sensibilizadora

	$SnCl_2$	10 g
	HCl	40 ml
30	$H_2O$	1000 ml

342507



Después de la sensibilización, se lava cuidadosamente con agua la superficie del terpolimero.

5 A continuación se activa la superficie sensibilizada del terpolimero poniéndola en contacto con una solución de agente de activación, en general por inmersión en dicha solución. La solución que se facilita a continuación a título de ejemplo se ha revelado altamente apropiada,

Solución de activación:

	PdCl <sub>2</sub>	1 g
10	HCl	10 ml
	H <sub>2</sub> O	3,78 l

Después de la activación, se lava cuidadosamente con agua la superficie del terpolimero.

15 Según una variante, también es posible hacer actuar sobre la superficie del terpolimero en primer lugar la solución de activación y después la solución de sensibilización. La misma reacción "Redox" tiene lugar provocando el depósito del metal catalizador.

20 La superficie del terpolimero así activada recibe a continuación un revestimiento metálico obtenido sin corriente eléctrica, por ejemplo una capa de cobre o níquel. Para ello se pone en contacto la superficie activada con una solución o baño de metalización por reducción química. En general se procede por inmersión. La duración de inmersión, el valor pH y la temperatura se determinan de tal forma que se obtiene un revestimiento metálico que se adhiere a la

25 superficie del terpolimero por enlaces sólidos y uniformes.

A continuación se facilita un ejemplo de tal solución:

Baño de encobrado por reducción química

	<u>Gramos por litro de agua</u>	
	Sulfato de cobre	29
30	Carbonato sódico	25

342507



	Sal de Rochelle	140
	"Versene T"	17
	Hidróxido sódico	40
	Formaldehído (solución al 37%)	166
5	En lo que respecta al valor pH, es de	11,5
	La temperatura de aplicación del baño es de	21° C

Se señala que el compuesto designado por "Versene T" es una sal soluble del ácido etilenodiamina-tetracético, fácilmente obtenible en el comercio.

10 Baño de niquelado por reducción química

		<u>Gramos por litro de agua</u>
	Cloruro de níquel	30
	Glicolato sódico	50.
	Hipofosfato sódico	10.
15	Citrato sódico	10
	NaOH q.s.p. llevar el valor pH a	5,5— 6.
	Temperatura	60 a 65,5°C

20 Se prosigue el tratamiento hasta que la superficie entera o al menos sensiblemente toda la superficie del terpolimero se haga conductora de la electricidad.

Sobre la superficie del terpolimero así hecha conductora puede entonces depositarse un revestimiento metálico obtenido por vía electrolítica, por ejemplo un revestimiento de cobre o de níquel obtenido según las técnicas conocidas. Por último puede depositarse 25 por encima de este revestimiento una capa terminal por ejemplo de cromo, de níquel-cromo o de níquel-oro, obtenida igualmente según técnicas conocidas.

30 El artículo de terpolimero así revestido de una capa metálica se somete a continuación con preferencia a una fase de tratamiento por calor que comprende la puesta en contacto del artículo



342507

5 con agua caliente, con preferencia por inmersión a fin de reforzar los enlaces entre el terpolímero y el metal. La temperatura del agua caliente está comprendida con preferencia entre aproximadamente 54,5 a 65,5° C y la duración del tratamiento está comprendida con preferencia entre aproximadamente 15 y 25 minutos.

10 Los terpolímeros A.B.S. se utilizan en numerosos campos de la industria y son de una importancia considerable en las industrias del automóvil, de los accesorios y de la cerrajería en la construcción. Presentan un conjunto satisfactorio de propiedades en lo que respecta a la resistencia química, la estabilidad dimensional, la resistencia al calor, la tenacidad, la rigidez, las propiedades dieléctricas; además, pueden trabajarse fácilmente. Se fabrican de este modo, de terpolímero metalizado, por ejemplo artículos de revestimiento obtenidos por moldeado, empuñaduras de palan-  
15 cas selectoras de velocidad para automóviles, cajas para accesorios, empuñaduras para la industria de la cerrajería de construcción.

20 Debe quedar bien entendido que el terpolímero constitutivo de los artículos en cuestión, tratado según el invento, puede fijarse por su parte sobre una capa o substrato de un material diferente tal como por ejemplo un metal de base, una cerámica refractaria o vidrio.

25 La fuerza de enlace existente entre el revestimiento metálico compuesto -que comprende la capa obtenida por reducción química, así como las capas suplementarias depositadas por vía electrolítica- y el substrato de terpolímero, determinada por el "test de Jacquet", es de "4,1 kg por 2,54 cm" o más.

30 El test de Jacquet, también denominado "test de arranque" ("pull"-test), es un test habitualmente utilizado en la industria para determinar la fuerza de adherencia existente entre revestimientos metálicos y soportes plásticos. En el test de Jacquet, se arranca

342507



siguiendo una dirección que forma un ángulo de 90° con el substrato polímero sub-yacente una banda delgada metálica de un espesor aproximado de 0,025 mm constituida, dentro del marco del presente invento, por una banda de revestimiento metálico compuesto (revestimiento obtenido obtenido por vía electrolítica sobre un revestimiento obtenido por vía química). Es la fuerza necesaria para comenzar el arranque o para seguir este arranque a una velocidad constante la que es característica de la fuerza de enlace.

En los ejemplos IV y V que se facilitan a continuación los resultados del test de Jaquet están expresados en "kg por 2,54 cm", y esta es la razón por la cual se designa la fuerza expresada en kg necesaria para arrancar una banda metálica de un ancho de 2,54 cm, por ejemplo una banda obtenida por encobrado metálico, siguiendo una dirección que forma un ángulo de 90° con la superficie del terpolímero sub-yacente.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar el invento:

Ejemplo I

Se sumergen durante tres minutos, a temperatura ambiente, en ácido acético glacial, una pluralidad de empuñaduras de palancas selectoras de velocidad para automóviles, de terpolímero A.B.S. Las empuñaduras, que no presentaban resquebrajaduras en su superficie antes de la inmersión en el mencionado ácido, se retiran de éste a continuación, se lavan con agua fría y se examinan.

Se comprueba entonces la presencia de una pluralidad de resquebrajaduras muy aparentes en la superficie de estas empuñaduras, atribuyéndose dichas resquebrajaduras a la presencia de agrietamientos dispuestos según líneas principales de tensión que existen en el terpolímero.

Ejemplo II

Una pluralidad de empuñaduras de terpolímero A.B.S., idénticas

342507



5 ticas a las utilizadas en el ejemplo I, son sumergidas en ácido acético glacial en las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 1, después de sumergirlas en una solución acuosa de ácido nítrico con una concentración en ácido nítrico de aproximadamente un 52%. Una vez retiradas del baño de ácido acético, y tras ser lavadas con agua fría, las empuñaduras así tratadas no presentan ningún resquebrajamiento en su superficie.

Ejemplo III

Parte A:

10 Un cuerpo de linterna de proyección fabricado a base de moldeado por inyección de terpolimero A.B.S., y que presenta superficies exentas de agrietamientos, es sometido ante todo a una limpieza por inmersión en una solución acuosa alcalina de la siguiente composición:

	Gramos/litro
Bórax	30
Pirofosfato sódico	30
Agente humectante aniónico "	0,1

15 La temperatura de la solución de limpieza es de 60°C y, al cabo de 20 2 minutos aproximadamente, se retira de esta solución el cuerpo de linterna y se lava con agua fría. El agente humectante utilizado es un agente humectante aniónico activo del tipo de los que se hallan disponibles en el comercio. A continuación se sumerge el cuerpo de linterna de terpolimero en una solución acuosa ácida a una temperatura de 21°C durante un minuto a fin de neutralizar cualquier residuo 25 alcalino que pueda subsistir en el cuerpo de linterna. La composición de esta solución acuosa ácida es la siguiente:

Acido sulfúrico	20 g/l
Bifluoruro amónico	2 g/l

30 Tras haber retirado el cuerpo de linterna de proyección de la solución

342507



ácida, se le somete a un lavado con agua fría y se le sumerge después en una solución que contiene ácido crómico a una temperatura de 60°C durante un minuto. Esta solución presenta la composición siguiente:

5

	<u>Porcentaje en peso</u>
$H_2SO_4$	40
$H_3PO_4$	39,5
$CrO_3$	3,0
$H_2O$	17,5

10

Se retira a continuación el cuerpo de linterna de la solución acuosa que contiene ácido crómico y se sensibiliza sumergiéndolo en una solución de sensibilización de la composición siguiente:

15

$SnCl_2$	10 g
HCl	40 ml
$H_2O$	1000 ml

Tras permanecer aproximadamente 1/2 minuto en la solución de sensibilización cuya temperatura es de 21°C, se retira el cuerpo de linterna de esta solución y se lava con agua fría. El cuerpo de linterna así sensibilizado es activado entonces por inmersión en una solución de agente de activación cuya composición es la siguiente:

20

$Rd Cl_2$	1 g
HCl	10 ml
$H_2O$	1 gal.

25

Tras permanecer aproximadamente 1/2 minuto en la solución de agente de activación cuya temperatura es de 21°C, se retira el cuerpo de linterna y se lava con agua fría. Se deposita entonces sobre el cuerpo de linterna así activado un revestimiento de cobre obtenido por vía química sumergiéndolo en un baño de encobrado por reducción química cuya temperatura es de 21°C y cuya composición es la siguiente:

30



342507

Gramos por litro de agua

	Sulfato de cobre pentahidrato	7,3
	Formaldehido (solución al 37%)	39,2
	Sal de Rochelle	57,2
5	Hidróxido sódico	12,8
	Carbonato sódico	5,3

Se mantiene el cuerpo de linterna sumergido en este baño de encobrado hasta que se haya depositado suficiente cantidad de cobre para hacer las superficies del cuerpo de linterna conductoras de la electricidad, lo cual exige aproximadamente 6 minutos de inmersión. A continuación se retira el cuerpo de linterna del baño de encobrado, se lava con agua fría y se encobra después electrolíticamente en un baño ácido que permite obtener un encobrado brillante. El encobrado se efectúa bajo una densidad de corriente de  $5,38 \text{mA/cm}^2$  y durante un tiempo suficiente para depositar una capa de cobre de un espesor aproximado de 0,0127 mm. El cuerpo de linterna de terpolímero así encobrado se retira del baño de encobrado, se lava con agua fría y se sumerge después en un baño de agua caliente a una temperatura de 60°C durante 15 minutos para "cocer" el terpolímero. A continuación se retira el cuerpo de linterna del baño de agua caliente y se seca.

El cuerpo de linterna de terpolímero así encobrado se somete entonces a un ciclo térmico que comprende las fases siguientes:

- 1ª Caldeo en un horno durante una hora a 82°C.
- 2ª Enfriamiento a temperatura ambiente fuera del horno.
- 3ª Mantenimiento en una caja fría a -17,5°C (0°F) durante una hora.
- 4ª Retirada de la caja fría y regreso a la temperatura ambiente.

Las etapas 1 a 4 constituyen un ciclo térmico completo



342507

y pueden repetirse tantas veces como se desee.

5 El citado revestimiento metálico, con el cual había sido revestido el cuerpo de linterna de terpolímero, no ha podido resistir ni uno solo de los referidos ciclos térmicos, des-  
prendiéndose el chapeado metálico de su soporte. Se atribuye este desprendimiento a la presencia de tensiones que conducen al resquebrajamiento del terpolímero.

Parte B

10 Un cuerpo de linterna, fabricado a base de moldeado por inyección de terpolímero A.B.S., sensiblemente idéntico al utilizado en la parte A y con superficies exentas de agrietamientos, es primero tratado y encobrado por vía química y después por  
15 vía electrolítica utilizando la totalidad del procedimiento de la parte A salvo por lo que respecta a la diferencia de que el cuerpo de linterna en cuestión se mantiene sumergido en la solución que contiene ácido crómico durante 15 minutos, en lugar de un minuto. Se somete a continuación al mismo ciclo térmico que en la parte A y esta vez tampoco el chapeado metálico puede resistir un solo ciclo térmico como consecuencia de un revestimiento del revestimiento  
20 metálico, que es atribuido a la presencia de tensiones que son el origen de agrietamientos en el terpolímero.

Parte C

25 Un cuerpo de linterna de terpolímero A.B.S. sensiblemente idéntico al utilizado en la parte A es sometido primero a un baño de cobre por vía química, y después por vía electrolítica, según el procedimiento descrito en la parte A, salvo por lo que se refiere a la diferencia de que después de haber retirado el citado cuerpo de linterna de la solución que contiene ácido crómico y tras haberlo lavado con agua, se le sumerge durante un minuto en un baño  
30 de una concentración de 35% en volumen de ácido nítrico a 36°B (a la



342507

temperatura ambiente), se retira después de esta solución de ácido nítrico y, una vez lavado con agua fría, se le sumerge en la solución de sensibilización.

5 El cuerpo de linterna encobrado así tratado es sometido entonces al ciclo térmico descrito en la parte A y se comprueba que puede someterse a 10 ciclos térmicos completos sin que el revestimiento metálico se desprenda del terpolimero.

Parte D

10 Un cuerpo de linterna de terpolimero A.B.S. obtenido por moldeado, sensiblemente idéntico al utilizado en la parte A, es sometido al procedimiento de encobrado descrito en la parte C, en las mismas condiciones, salvo por lo que se refiere a la diferencia de que el baño de ácido nítrico está compuesto, esta vez, por 100% en volumen de ácido nítrico a 36°B, lo cual corresponde a  
15 una concentración en ácido nítrico aproximada de un 52%.

El cuerpo de linterna así tratado es sometido a 10 de dichos ciclos térmicos, sin que el revestimiento metálico se desprenda del soporte.

20 La comparación de los resultados obtenidos en las partes A y B, por un lado, y en las partes C y D, por otro, muestra la mejora considerable obtenida gracias a la utilización del tratamiento con ácido nítrico conforme al presente invento.

Ejemplo IV

25 Una pluralidad de paneles de terpolimero A.B.S. de un ancho de 10,16 cm, un largo de 15,24 cm y un espesor de 0,317 cm, obtenidos a base de moldeado por inyección y que presentan superficies exentas de agrietamientos, son tratados y encobrados según el procedimiento completo descrito en la parte A del ejemplo III salvo en lo que respecta a la diferencia de que algunos de estos paneles, después de haber sido retirados de la solución que contiene ácido crómico  
30

3<sup>3</sup>42507



5 y tras haberlos lavado con agua, son sumergidos durante 2 minutos en una solución acuosa de ácido nítrico de una concentración de 26% en ácido nítrico a temperatura ambiente, siendo a continuación lavados estos paneles con agua fría y sumergidos en la solución de sensibilización.

10 Los paneles de terpolímero encobrado que no han sido sometidos al tratamiento con ácido nítrico muestran una fuerza media de enlace del revestimiento metálico al terpolímero que, una vez determinada por el test de Jacquet inmediatamente después de terminado el encobrado, se eleva a 2,265-2,718 por 2,54 cm. Después de un reposo de 24 horas a temperatura ambiente, esta fuerza se eleva a 3,624 kg por 2,54 cm. En cambio, los paneles encobrados que han sido sometidos al tratamiento con ácido nítrico, muestran una fuerza media de enlace del revestimiento metálico al terpolímero igual a 15 4,077 kg por 2,54 cm, justamente después de terminado el procedimiento de encobrado, convirtiéndose esta fuerza de enlace en 5,889 kg por 2,54 cm después de un reposo de 24 horas a temperatura ambiente. Se atribuye a la ausencia de resquebrajamientos debidos a tensiones la fuerza media de enlace notablemente mayor encontrada en los paneles de terpolímero revestidos de cobre que han sido sometidos al tratamiento con ácido nítrico de acuerdo con el presente invento. En efecto, los resquebrajamientos debidos a tensiones se producen en el terpolímero que presenta dicha fuerza de enlace menos elevada y que se encuentra en los paneles que no han sido sometidos a la acción 20 del ácido nítrico.

25 Ejemplo V

Una pluralidad de paneles de terpolímero A.B.S. de un ancho de 10,16 cm, un largo de 15,24 cm y un espesor de 0,317 cm, son encobrados según el procedimiento completo del ejemplo III, parte A, salvo por la diferencia de que algunos de estos paneles, una 30

342507

30



vez han sido retirados del baño que contiene ácido crómico y tras haber sido lavados con agua, son sumergidos durante 2 minutos en una solución acuosa de ácido nítrico, con una concentración en ácido nítrico de 52%, a temperatura ambiente. Después del tratamiento con el ácido nítrico, se lavan los paneles con agua fría antes de sumergirlos en una solución de sensibilización.

Los paneles de terpolímero encobrado que no han sido tratados por ácido nítrico presentan una fuerza de enlace media entre el revestimiento de cobre y el terpolímero que, determinada con ayuda del test de Jacquet, se eleva a 2,265-2,718 kg por 2,54 cm justamente después del final del encobrado. Se ha comprobado que esta fuerza media de enlace es igual a 3,624 por 2,54 cm tras un reposo de 24 horas a temperatura ambiente.

En el caso de los paneles de terpolímero encobrado que han sido igualmente sometidos al tratamiento con ácido nítrico, la fuerza de enlace existente entre el revestimiento metálico y el terpolímero es igual a 4,53 kg por 2,54 cm justamente después del final del encobrado. Esta fuerza se eleva a 5,889 kg por 2,54 cm tras un reposo de 24 horas a temperatura ambiente.

También aquí, el hecho de que la fuerza media de enlace sea sensiblemente más elevada en el caso de los paneles que han sido sometidos al tratamiento con ácido nítrico se atribuye a la ausencia de tensiones que provocan agrietamientos en el terpolímero.

La determinación de las referidas fuerzas ha sido efectuada en todos los paneles de cada uno de los ejemplos IV y V aproximadamente en el mismo instante, o sea justamente después del encobrado, o 24 horas más tarde.

Ejemplo VI

Una pluralidad de empuñaduras de palanca selectora de velocidades para automóviles, establecidas por moldeo de terpolímero



342507

5 A.B.S. y cuyas superficies están exentas de agrietamientos, se so-  
meten al procedimiento descrito en la parte A del ejemplo III, sal-  
vo por la diferencia de que cierto número de estas empuñaduras se  
sumergen durante dos minutos en una solución acuosa de ácido nítri-  
co al 26%, a temperatura ambiente, tras haber sido retiradas de la  
solución que contiene ácido crómico y después de haber sido lava-  
das con agua. A continuación se lavan estas empuñaduras con agua  
fría y luego se sumergen en la solución de sensibilización. Se ni-  
quelan después por vía química en un baño de niquelado a la tempe-  
10 ratura de 65,5°C durante seis minutos, tras de lo cual son reve-  
stidas de un niquelado brillante por vía electrolítica y por últi-  
mo cromadas igualmente por vía electrolítica.

15 Todas las empuñaduras así metalizadas son montadas so-  
bre una barra de acero y mantenidas durante dos horas a la tempera-  
tura de 82°C. Todas aquellas empuñaduras que no han sido sometidas  
previamente a un tratamiento con ácido nítrico no resisten este  
caldeo y presentan agrietamientos longitudinales en el terpolimero  
y en el revestimiento metálico compuesto. Estos agrietamientos se  
atribuyen a tensiones residuales que existen en el terpolimero. Las  
20 empuñaduras que han sido sometidas al tratamiento por ácido nítrico  
resisten bien el tratamiento térmico y los revestimientos metálicos  
compuestos quedan en buena condición, sin que se produzcan agrieta-  
mientos.

Ejemplo VII

25 Se dispone de una pluralidad de paneles de terpolimero  
A.B.S., obtenidos por moldeado mediante inyección, de un ancho de  
10,16 cm, un largo de 15,24 cm y un espesor de 0,317 cm, teniendo  
estos paneles una pluralidad de partes en las cuales el terpolimero  
es relativamente blando, hecho que es debido a las condiciones del  
30 moldeado.



342507

5 Se someten estos paneles a un encobrado por vía química, y a continuación por vía electrolítica, utilizando el procedimiento completo descrito en la parte A del ejemplo III, salvo por la diferencia de que algunos de estos paneles, una vez han sido retirados de la solución de ácido crómico y lavados con agua, se sumergen durante 3 minutos en una solución acuosa de ácido nítrico, con una concentración en ácido nítrico de un 52%, a temperatura ambiente. Después de este tratamiento con ácido nítrico, se retiran todos los paneles de la solución de ácido nítrico, se lavan con agua fría y se sumergen después en la solución de sensibilización.

10

15 Todos los paneles de terpolímero encobrado así obtenidos se someten a continuación al ciclo térmico que ha sido descrito en detalle en la parte A del ejemplo III. El encobrado de los paneles que no han sido tratados con ácido nítrico presenta un abollonamiento tras un solo ciclo térmico, en tanto que el encobrado de los paneles que han sido sometidos al tratamiento con ácido nítrico sufren siete ciclos térmicos completos sin que pueda hallarse evidencia de un abollonamiento o desprendimiento del revestimiento metálico.

20

25 El abollonamiento del revestimiento de cobre de los paneles de terpolímero que no han sido tratados con ácido nítrico se atribuye a una absorción excesiva de soluciones de agentes de sensibilización y de activación por las partes esponjosas "sobreacondicionadas" y químicamente degradadas del terpolímero, que corresponden a las partes de estos paneles en las cuales el terpolímero es inicialmente relativamente blando. Por consiguiente, cuando se someten los paneles de terpolímero encobrado a las temperaturas elevadas de los ciclos térmicos, las soluciones de agentes sensibilizador y de activación son eliminadas de los intersti

30

342507



cios que subsisten en el interior del terpolimero esponjoso degradado y provocan un abollonamiento del revestimiento de cobre.

Ejemplo VIII

5 Se dispone de una pluralidad de paneles de terpolimero A.B.S. de dimensiones idénticas a las del ejemplo VII, obtenidos por moldeado mediante inyección, y que presentan una pluralidad de partes de superficie en las cuales el terpolimero es relativamente blando, proviniendo este defecto de las condiciones de moldeado. Estos paneles son encobrados utilizando el procedimiento completo del ejemplo III, parte A, salvo por la diferencia de que cierto número de los paneles son sumergidos durante 2 minutos en una solución acuosa de ácido nítrico, con una concentración en ácido nítrico de un 26%, a temperatura ambiente.

10 Todos los paneles así encobrados se someten a continuación al ciclo térmico que ha sido descrito en el ejemplo III, parte A. El revestimiento de cobre comprendido por los paneles que han sido tratados por el ácido nítrico presentan un abollonamiento al cabo del primer ciclo térmico. En cambio, el revestimiento de cobre de los paneles que han sido sometidos al tratamiento del ácido nítrico puede sufrir siete ciclos térmicos completos sin presentar abollonamiento y sin desprenderse del terpolimero.

15 El abollonamiento del revestimiento de cobre de los paneles de terpolimero que no han sido tratados con ayuda de la solución de ácido nítrico se atribuye a las mismas razones que las expuestas en el ejemplo VII.

20 Innecesario se hace decir, como por otra parte se desprende de cuanto antecede, que el invento no se limita en modo alguno a estas formas de aplicación, ni tampoco a las formas de realización de sus diversas partes, que han sido más especialmente concebidas; por el contrario, abarca todas las variantes.

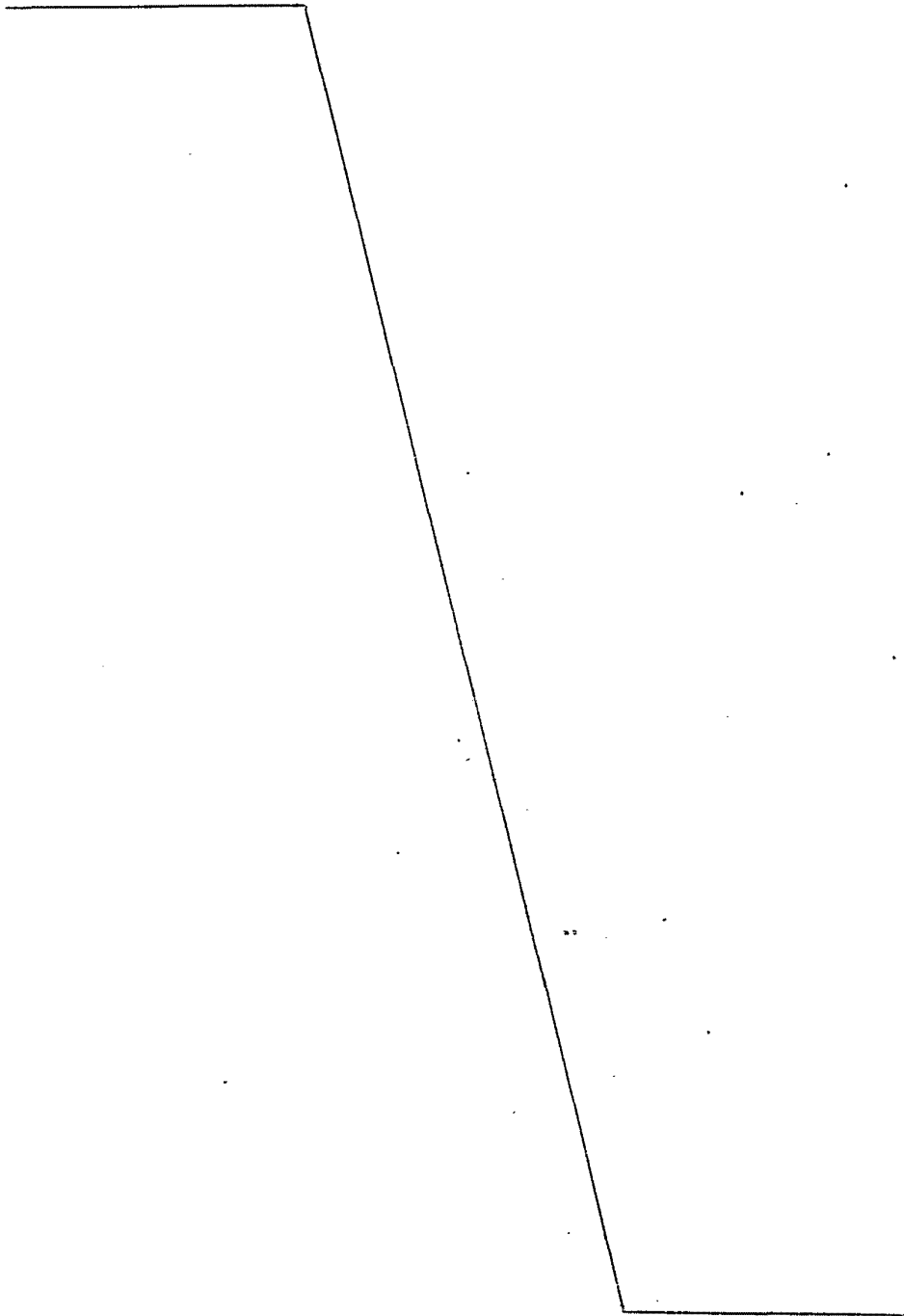
25

30



342507

En resumen, la patente de invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





342507

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de superficies de artículos de terpolimero de acrilonitrilo-butadieno-estireno obtenidos en particular por moldeado o por extrusión, especialmente con vistas a preparar estas superficies para recibir un revestimiento metálico depositado por reducción química, caracterizado por el hecho de que se someten dichas superficies a la acción de ácido nítrico.  
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se someten las superficies que se desea tratar a la acción de una solución acuosa de ácido nítrico con una concentración comprendida entre aproximadamente 25 y aproximadamente 70% en peso.  
10
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se someten las superficies que se desea tratar a la acción de ácido nítrico en estado de vapor.  
15
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la acción del ácido nítrico sobre las superficies que se desea tratar se mantiene durante un tiempo suficiente para suprimir las tensiones que puedan existir en el terpolimero y/o para modificar aquellas partes de la superficie en cuestión en las cuales el terpolimero es relativamente blando de tal forma que estas partes se hagan propias para ser unidas a un revestimiento metálico, obtenido por vía química, por enlaces sólidos, uniformes y comparables a aquellas por las cuales el terpolimero cercano, que no está blando, puede unirse a dicho revestimiento metálico.  
20  
25
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado por el hecho de que la acción del ácido nítrico sobre las superficies que se desea tratar se mantiene durante aproximadamente 1/2 a aproximadamente 4 minutos.
- 30 6. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores,



342507

caracterizado por el hecho de que la temperatura del ácido nítrico es la temperatura ambiente.

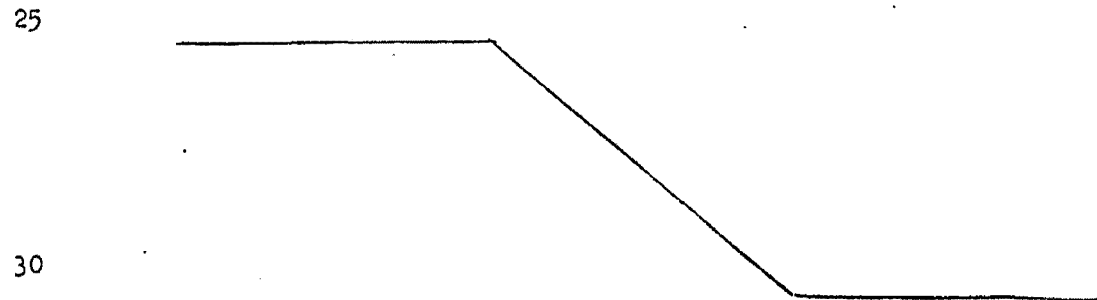
5 7. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la temperatura del ácido nítrico es ligeramente inferior a la temperatura ambiente.

8. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la temperatura del ácido nítrico se halla comprendida entre la temperatura ambiente y una temperatura que es inferior a las temperaturas que serían perjudiciales para el terpolímero tratado.

9. Procedimiento para depositar sobre las superficies de un artículo de terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno un revestimiento metálico, caracterizado por el hecho de que comprende una etapa conforme al procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que la etapa conforme al procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8 se aplica inmediatamente antes o después de la etapa consistente en convertir las superficies normalmente hidrófobas del terpolímero en superficies hidrófilas.

11. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO DE SUPERFICIES DE ARTICULOS DE TERPOLIMERO DE ACRILONITRILLO-BUTADIENO-ESTIRENO".





342507

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de treinta y una páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 de Junio 1967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25

30