

3 4 6 2 1 1

B.201 Case U.S.588.737
IJ (AMS)

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia, Pensil-
vania, Estados Unidos de América.

por "PROCEDIMIENTO PARA IMPRIMAR LA SUPERFICIE DE SUBSTRATOS
POLIMEROS" (Clase Internacional C23b)



La presente invención se refiere a un método perfeccionado para depositar un metal sobre materiales polímeros. En particular, la invención se refiere a un método perfeccionado para depositar por galvanoplastia, selectivamente, un metal tal como cobre, níquel, cinc, cadmio, cromo u oro, sobre sustratos polímeros, especialmente sustratos poliacrílicos.

Se han usado diversos métodos para depositar un metal sobre materiales plásticos tales como polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliacetales, polímeros fluorocarbonados, celulósicos, de urea-formaldehído, de fenol-formaldehído, y resinas ABS (acrilonitrilo, -butadieno-estireno). Tres métodos muy usados para aplicar a los materiales plásticos un aspecto metálico o cromado decorativo son la evaporación bajo vacío, deposición química o sin electricidad, y deposición sin electricidad seguida por constitución de un revestimiento metálico formado por galvanoplastia de un metal adecuado. La desventaja primordial de los métodos de evaporación bajo vacío y deposición sin electricidad es la delgada película de metal obtenida. La película que se puede conseguir está limitada a solo unas pocas cienmilésimas de milímetro de espesor; esta limitación está causada por desventajas del coste del procedimiento. En consecuencia, la película ha de ser protegida por una laca orgánica transparente. Esta combinación de la película delgada y laca presenta una resistencia a la abrasión y a la intemperie relativamente malas. Se ha hallado que se superan estas desventajas depositando por galvanoplastia un depósito espeso de metal sobre el delgado revestimiento conductor obtenido por deposición sin electricidad, siempre



que el revestimiento delgado de metal tenga buena adhesión. Además, el uso de baños de galvanoplastia brillante evita la necesidad de pulir el depósito metálico, de manera que se puede obtener el brillo con menos coste. Sin embargo, una limitación importante de la técnica de galvanoplastia ha sido la incapacidad de adherir de forma adecuada al substrato de plástico el revestimiento metálico espeso depositado por galvanoplastia, y el revestimiento conductor depositado sin electricidad. La adhesión se mide por el ensayo de resistencia a la peladura descrito más adelante. Si la resistencia a la peladura es sustancialmente menor que 0,9 kg por cm. de anchura, el revestimiento es insatisfactorio incluso para fines decorativos.

En la patente EE.UU. 2.351.940, se expone un método para depositar cobre por galvanoplastia, sobre superficies de plástico que ordinariamente no conservarán depósitos electrolíticos. Antes de la deposición de cobre, la superficie es revestida con una laca, tal como una laca de nitrocelulosa que contiene cobre o partículas de pigmento. Este método implica ciertas desventajas, ya que el polvo de cobre y partículas de pigmento han de ser incorporados en la laca. Estas partículas comunican al revestimiento metálico acabado un aspecto basto y mate, produciendo así un aspecto indeseable.

En la patente EE.UU. 2.458.032, se expone un método para cementar una película metálica a polimetacrilato de metilo, mediante un adhesivo, que comprende metacrilato de metilo parcialmente polimerizado. En recientes experimentos hechos por los autores de la invención, se

346211



5 intentó superar el problema de la mala unión entre el metal y plástico, tratando el substrato polímero con una laca del tipo ABS, que contenía al menos 15% en peso de butadieno, es decir, se disolvió una resina de acriloni-
10 trilo/butadieno/estireno tal como la "Cycolac EP 3510" de Marbon Chemical, en un disolvente orgánico adecuado, y fué pulverizada selectivamente sobre un substrato polímero, para que actuase como imprimación o aglutinan-
15 te para anclar al substrato poliacrílico un material que se pudiese depositar por galvanoplastia. El uso de este material aglutinante concreto implica ciertas desventa-
20 jas importantes. Presenta una capa dura, relativamente no impregnable, que requiere un tiempo de residencia largo, usualmente 30 min. o más, en el acondicionador de ácido frío que se usa en la secuencia de preacondi-
25 cionamiento, antes de la operación de galvanoplastia. Este prolongado tiempo de residencia en el ácido causa un ataque perjudicial del ácido sobre el substrato, no solo en el punto que se ha de efectuar la deposición, sino es-
30 pecialmente en el resto del substrato, que no ha de ser sometido a deposición. Ello requiere, a su vez, un enmas-
caramiento de los puntos que no han de ser sometidos a deposición; este enmascaramiento requiere gastar más tiem-
po y dinero en el procedimiento de deposición. El tiempo de residencia en ácido puede ser acortado elevando la temperatura del baño ácido, pero el daño a los substratos polímeros tales como substratos poliacrílicos es especial-
mente importante cuando la temperatura excede de 27°C du-
rante un periodo de 3 a 5 min.

30

Un objeto de la presente invención es propor-

3 NOV.



5 cionar un método para depositar selectivamente un metal sobre un substrato polímero, donde no se necesita enmascarar aquellas áreas del substrato que no han de ser revestidas. Otro objeto de la invención es proporcionar un método económicamente factible para producir materiales polímeros metalizados que tienen una unión perfeccionada entre metal y plástico. Aún otro objeto de la invención es proporcionar un material aglutinante perfeccionado, en forma de laca lisa, para anclar firmemente un revestimiento metálico a un substrato polímero. Otro objeto de la invención es proporcionar un material poliacrílico metalizado que tiene resistencia al desgaste y a la abrasión perfeccionadas. Aún otro objeto de la invención es proporcionar materiales metalizados polímeros que tienen una resistencia perfeccionada a la intemperie.

10 Los materiales polímeros sometidos a galvanoplastia, de la presente invención, se pueden usar como piezas en sustitución de metales, cuando no se necesite gran resistencia mecánica ni resistencia al calor. También se pueden usar como piezas para automóviles (particularmente piezas revestidas selectivamente, tal como conjuntos de lentes de luces piloto que tienen viseras revestidas selectivamente), apliques, y material de ferretería marina y fontanería. En particular, se pueden usar como alojamientos de luces piloto y marcha atrás en automóviles, alojamientos de calentadores, cuadros de instrumentos, enrejados de radiadores de automóviles, picaportes de puertas, faros, cubiertas de ruedas, espejos retrovisores, placas de cubierta de radios y relojes, guanteras, botones de control, acabado interior, cubier-

23.10.1967

-5-

346211



tas para articulaciones de asientos, sombreretes y mangos de grifos, bridas de drenaje, escudos de grifería, filtros de sumideros, piezas para aparatos suministradores de jabón líquido, material de laboratorio, sujetadores de orejetas, brazos de carros de máquinas de escribir, palancas, barriletes de máquinas de escribir, y multitud de otros artículos moldeados.

5

Según la invención, los anteriores objetos se consiguen aplicando al substrato de plástico una nueva composición de imprimación, que comprende un polímero que contiene butadieno, para formar un revestimiento relativamente blando sobre el substrato, antes de que sea acondicionado para la galvanoplastia. Esta composición de imprimación promueve en el substrato sometido a galvanoplastia una fuerte unión entre metal y plástico, como se describirá de forma más completa más adelante.

10

15

Se ha descubierto que los substratos polímeros revestidos con la composición de imprimación de la invención solo necesitan, inesperadamente, un corto tiempo de residencia en un acondicionador ácido usual de un procedimiento de galvanoplastia. Sorprendentemente, se obtienen fuertes uniones entre metal y plástico incluso cuando se reduce el tiempo de residencia a 5 min. o menos. Dado que el tiempo de residencia es más corto que el normalmente requerido en un procedimiento de galvanoplastia, tal como los procedimientos Enthone o MacDermid, no hay necesidad de aumentar la temperatura del acondicionador ácido hasta el punto en que el substrato de plástico sea dañado de forma importante. Además, el menor tiempo de residencia evita los daños causados al substrato de plástico simple-

20

25

30



mente por exposición prolongada al acondicionador ácido.

La composición de imprimación de la presente invención comprende un polímero que contiene de 20 a 90% en peso de butadieno. Se prefiere un contenido de butadieno de 35 a 70% en peso. La composición de la imprimación variará según la composición del substrato que ha de ser revestido. Por ejemplo, es ventajoso incluir en el polímero de butadieno de la composición de imprimación un monómero o mezcla de monómeros que sirvan para hacer compatible a la imprimación con el substrato. Ello permitirá que la imprimación se adhiera al substrato. En el caso de un substrato de polimetacrilato de metilo, el monómero compatibilizador puede ser metacrilato de metilo. Si el substrato fuera poliestireno, el monómero compatibilizador del polímero de butadieno sería estireno. Puede verse que las proporciones en peso de monómero compatibilizador variarán con el substrato, y la cantidad requerida para conseguir la adherencia al substrato será la principal consideración al determinar las proporciones en peso de butadieno.

Entre los substratos polímeros que pueden ser imprimados para ser sometidos a galvanoplastia, con las composiciones de imprimación de la invención, son representativos los poliacrílicos, polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, resinas ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), policloruros de vinilo, polímeros de acetato-butirato de celulosa, poliacetales, polímeros fluorocarbonados, policarbonatos, polióxidos de fenileno, polisulfonas y otros substratos polímeros en los que es difícil efectuar una unión fuerte entre metal y plástico. Los substratos preferidos son los poliacrílicos, resinas ABS y polímeros de acetato-buti-

346211



rato de celulosa. Los substratos poliacrílicos pueden ser homopolímeros de un éster alcohílico C_1-C_4 de ácido acrílico o metacrílico, o copolímeros de uno o más de estos ésteres entre sí o con otros materiales monómeros copolimerizables, tales como estireno, alfa-metilestireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

5

Las composiciones de imprimación de la invención se pueden aplicar al substrato polímero de una variedad de maneras. Por ejemplo, pueden ser aplicadas en forma de látex acuoso, o como laca o dispersión en un sistema disolvente orgánico, a cualquier concentración adecuada entre 1 y 50% de sólidos. La composición de imprimación puede ser solubilizada en un sistema disol-

10

vente orgánico adecuado, tal como xileno y alcohol de diacetona, en partes iguales en peso, para formar una laca que pueda ser pulverizada. La aplicación se puede efectuar sumergiendo la pieza en la imprimación, o pintando

15

la pieza con la imprimación, mediante un pincel. Las composiciones de imprimación se pueden aplicar mediante una técnica de revestimiento por circulación, según la cual se pone la pieza en un depósito, y es unida a un árbol que puede girar, situado enfrente de unas boquillas que suministran una corriente de composición de imprimación que es distribuida uniformemente sobre la pieza, cuando

20

gira. La composición de imprimación puede ser también pulverizada sobre la pieza, ya sea como látex acuoso o en forma de laca en la que está contenida en un sistema disolvente orgánico. El tanto por ciento de sólidos de la imprimación puede estar comprendido entre 11 y 20%,

25

30

346211



prefiriéndose un intervalo de 12 a 14% de sólidos.

Se ha hallado que da buenos resultados un depósito de composición de imprimación que tenga un espesor no menor de aproximadamente 15 micras. Si la composición de imprimación tiene un espesor menor de aproximadamente 15 micras, el acondicionador ácido usado en el procedimiento de deposición puede atacar de forma importante al revestimiento, o consumirlo y causar una adhesión mala.

La composición de imprimación de la invención se puede usar para acondicionar los substratos polímeros de forma que puedan recibir un revestimiento superficial total o galvanoplastia selectiva. La galvanoplastia selectiva es una técnica en la que solo se revisten algunas porciones del substrato. Se evita la necesidad de enmascarar aquellas porciones de la superficie del substrato que no han de ser revestidas, debido a que el tiempo de residencia en el acondicionador ácido no es suficiente para sensibilizar ni dañar a las áreas del substrato que no han sido revestidas por la composición de imprimación de la invención. Por ejemplo, un substrato de polimetacrilato de metilo sin tratamiento previo especial no puede retener un revestimiento de metal adherente depositado sobre él mediante una técnica usual de galvanoplastia; por tanto, las áreas que no han sido revestidas con la composición de imprimación de la invención no tendrán unión adherente entre metal y plástico, y pueden ser separadas fácilmente. Análogamente, existe mala adhesión en regiones cuando el substrato consiste en una resina ABS que ha sido revestida selectivamente con la composición de imprimación de la invención. El tiempo de residencia en el acondicionador ácido es insuficiente para sensibilizar a las áreas del subs-

24.10.1967

346211



trato de ABS no imprimadas, de manera que cualquier metal que sea depositado sobre estas áreas se adhiere tan mal al substrato que es separado fácilmente de él.

5 Como se ha indicado antes, la composición de imprimación de la invención puede ser un copolímero de butadieno y otro material monómero copolimerizable, que sea compatible con el substrato. El copolímero puede ser butadieno copolimerizado con estireno, acrilonitrilo o cualquier otro monómero compatibilizador, tal como haluros de vinilo o vinilideno, tal como los cloruros; ésteres vinílicos tales como acetato, butirato o benzoato de vinilo; ácidos acrílico y alfa-alcohol-acrílicos, sus ésteres alcohólicos, amidas y nitrilos, tal como ácido acrílico o metacrílico, acrilato de etilo, acrilato de octilo, 10 metacrilato de metilo, acrilamida, acrilonitrilo; compuestos aromáticos vinílicos tales como los estirenos, incluyendo el propio estireno, cloroestireno y etilestireno; vinilnaftaleno; ésteres alcohólicos de ácido maleico y fumárico, tal como maleato de dimetilo; ésteres vinil-alcohólicos y vinil-alcohol-cetonas; vinilpiridina 20 e isobutileno.

El monómero compatible puede ser polimerizado en emulsión con un copolímero de butadieno-estireno ya formado, proporcionando polímeros de injerto o en capas. 25 Por ejemplo, la composición de imprimación de la invención puede ser una composición formada por polimerización de un látex de copolímero de butadieno-estireno, y un material monómero consistente exclusiva o preponderantemente en metacrilato de metilo. En tal caso, se mezcla de 15 a 75% 30 en peso de un copolímero de butadieno-estireno con mate-



5 riales monómeros que comprenden de 85 a 25% en peso de metacrilato de metilo monómero, o metacrilato de metilo monómero en cantidad de al menos 55%, y preferiblemente tanto como 75% en peso, en mezcla con otro monómero que se copolimerice con él, tal como acrilato de etilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, estireno, y compuestos similares monoetilénicamente insaturados que tienen un grupo de fórmula $H_2C = C <$. El copolímero de butadieno-estireno del látex puede comprenden aproximadamente de 10 a 50% en peso de estireno y aproximadamente de 90 a 50% en peso de butadieno, y su peso molecular está comprendido aproximadamente entre 25.000 y 1.500.000. La interpolimerización del monómero o mezcla monómera con los sólidos de copolímero suspendidos en agua se efectúa en presencia de un catalizador generador de radicales libres; opcionalmente, se puede incluir un regulador de polimerización, que sirva como agente de transferencia de cadena a una temperatura del orden de 15 a 80°C. El producto interpolimerizado es aislado luego por cualquier medio adecuado, tal como secado por pulverización, evaporación o coagulación, tal como mediante una solución de cloruro cálcico. El producto interpolimerizado aislado es secado luego usando técnicas usuales de secado.

10

15

20

25 Para ayudar a que las personas versadas en la técnica lleven a la práctica la presente invención, se sugieren a título de ilustración las siguientes formas de operación, siendo las partes y tantos por ciento en peso y las temperaturas en grados centígrados, salvo que se indique específicamente otra cosa.

30 Formulación de la composición de imprimación



5 100 partes de látex formado copolimerizando en emulsión 75 partes de butadieno y 25 partes de estireno, en presencia de un agente dispersante, a una temperatura relativamente baja, del orden de 5°C, siendo 50% en peso el contenido de sólidos del látex, y siendo el peso molecular del copolímero del orden de 500.000, son diluidas con 100 partes de agua que contienen 1,5 partes de laurilsulfato sódico disuelto en ellas. El látex diluido es agitado hasta homogeneidad. Se añaden al látex diluido lentamente, agitando para obtener una emulsión estable uniforme, 151 partes de metacrilato de metilo monómero, que contienen 0,3 partes de hidroperóxido de paramentano y 1,32 partes de n-dodecilmercaptano. La emulsión así obtenida se mantiene a 60°C durante 18 horas, para efectuar una polimerización esencialmente total. Luego se provoca la coagulación de sólidos, vertiendo lentamente la emulsión en 1500 partes de una solución acuosa de cloruro cálcico al 0,5%, que contiene 1,0 partes de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, mantenida a temperatura de 90°C. Se obtiene un polvo seco filtrando, lavando y secando el polímero coagulado, bajo vacío. Se añaden lentamente 60 g. del polvo a una mezcla de 200 g. de xileno y 200 g. de alcohol de diacetona. Después, la formulación resultante es agitada o removida, y filtrada para eliminar las partículas polímeras no disueltas.

Ejemplo 1

(A) Aplicación de la composición de imprimación al substrato.

30 La composición de imprimación, preparada como se ha descrito antes, es pulverizada sobre cuatro barras



de polimetacrilato de metilo que habían sido limpiadas con disolvente para eliminar toda contaminación orgánica e inorgánica. La laca es pulverizada solo sobre las áreas a revestir. Las barras imprimidas son secadas luego al aire durante 5 min. Se aplica un segundo revestimiento por pulverización, para proporcionar en las áreas revestidas de las barras un espesor total de la capa de revestimiento aproximadamente igual a 15 micras. Las barras imprimidas son cocidas luego durante 45 min. a 66°C, para eliminar el disolvente residual, y luego son enfriadas hasta la temperatura ambiente.

(B) Galvanoplastia selectiva en el substrato imprimado

Las barras imprimadas selectivamente del ejemplo 1(A) son sumergidas durante de 2 a 5 min. en una mezcla ácida compleja, fría, que contiene ácido crómico (la mezcla ácida compleja fría que contiene ácido crómico está expuesta en la pag. 65 de "The Iron Age", 11 de Agosto de 1.966). Luego se aclaran las barras en agua corriente, y se sumergen en un baño alcalino durante aproximadamente medio minuto, para neutralizar cualquier ácido residual. Después se sumergen las barras en una solución sensibilizadora de SnCl_2 , durante aproximadamente 1 min, en la cual se adsorbe sobre las superficies imprimadas de las barras una sal metálica fácilmente oxidada. Después, las barras son aclaradas y sumergidas en una solución activadora de paladio, durante aproximadamente 1 min, con lo que se deposita sobre la superficie una sal de metal precioso, por reacción con el sensibilizador. Luego se sumergen las barras en una solución de cobre para deposición sin electricidad, durante aproximadamente de 10 a 30 min,

346211



para depositar químicamente una película densa de cobre conductor sobre las superficies imprimadas de las barras. Finalmente, las barras son puestas en un baño ácido de galvanoplastia de cobre brillante, y se deposita electro-
5 líticamente sobre las barras una capa de cobre de aproximadamente 12,5 a 37,5 micras de espesor. La galvanoplastia se efectúa durante aproximadamente 30 min, a densidad de corriente igual a 6,2 amp/dm².

Además del cobre, se puede aplicar un revestimiento final de níquel, cromo, latón, oro, o cualquier
10 otro de los metales que pueden ser aplicados por galvanoplastia.

Se efectúan ensayos de peladura sobre las cuatro barras de polimetacrilato de metilo que fueron sometidas a galvanoplastia selectiva con cobre, según el anterior ejemplo. La resistencia a la peladura es una medida de la resistencia de la unión entre metal y plástico, y se expresa como número de kg de fuerza por centímetro de anchura, requeridos para levantar el metal depositado de la superficie del substrato. El ensayo de peladura se efectúa cortando el revestimiento de cobre con un cuchillo, para hacer una banda de 13 mm. de anchura (o de
15 25 mm. de anchura, si la barra de ensayo lo permite). Se levanta mediante la hoja del cuchillo un extremo del revestimiento de cobre. Para facilitar la peladura del metal de la barra, se comprime a lo largo de la banda una
20 tira de cinta de filamento Scotch 3M, de 13 mm. de anchura. El extremo de la banda de metal y cinta se amordazan en las mandíbulas de un aparato de ensayos de tracción,
25 y se mantiene la barra mientras se pela la banda formando
30

346211



un ángulo de 90° respecto a la superficie de la barra. El cabezal se desplaza a una velocidad de 25 mm/min. La fuerza de tracción media, en kg, se toma del gráfico, y la resistencia a la peladura se calcula en kg por centímetro de anchura del cobre. Las cuatro barras presentaron resistencias a la peladura iguales a 1,30, 1,66, 1,41 y 1,38 kg/cm.

Ejemplo 2

En vez de las barras de polimetacrilato de metilo del ejemplo 1 se usaron barras de acetato-butirato de celulosa. La composición de imprimación del ejemplo 1 se aplica de la misma manera que en el ejemplo 1, y la galvanoplastia selectiva se efectúa de la misma forma. La resistencia a la peladura es mayor que 0,9 kg por cm. de anchura.

Ejemplo 3

En vez del substrato del ejemplo 2, se usan como substrato polímero barras de resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno. Las operaciones de los ejemplos 1 y 2 se efectúan de la misma forma. Se obtienen resistencias a la peladura mayores que 0,9 kg. por cm. de anchura, y comparables a las del ejemplo 1.

Ejemplo 4

El substrato del ejemplo 3 se substituye por barras de polióxido de fenileno, que se tratan de la misma manera. Se obtienen resistencias a la peladura mayores que 0,9 kg. por cm. de anchura, y comparables a las del ejemplo 1.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 24 de Octu-

24.10.1967

-15-

346211



bre de 1.966, bajo el Nº 588.737 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Procedimiento para imprimir la superficie de substratos polímeros, para adaptarlas a galvanoplastia, caracterizado por revestir los substratos con una composición polímera que comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 90% en peso de butadieno.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el substrato polímero es polimetacrilato de metilo.

25

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el substrato polímero es una resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

30

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el substrato polímero es acetato-butirato de celulosa.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la composición polímera comprende un copolímero de butadieno y un monómero copolimerizable que sea compatible con el substrato polímero.



5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que dicho copolímero comprende de 20 a 90% en peso de butadieno y de 80 a 10% en peso de al menos un monómero copolimerizable que sea compatible con el sustrato polímero.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que dicho copolímero comprende 90% de butadieno y 10% de metacrilato de metilo.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que dicho copolímero comprende 20% de butadieno y 55% de metacrilato de metilo.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que dicho copolímero comprende de 20 a 90% en peso de butadieno y de 80 a 10% en peso de los ésteres alcohólicos C_1-C_4 de ácido acrílico o metacrílico.

10.- Procedimiento para imprimir la superficie de sustratos polímeros.

20 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 NOV. 1967

P.A.

Arboreo de Elizabete
For Enders

346211