

346515

27 OCT



346515

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: PERNIX ENTHONE.

Domicilio: 76 Boulevard Richard Lenoir - 75 PARIS
XIème - FRANCIA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE
LAS SUPERFICIES DE ARTICULOS EN TERPOLI-
MERO DE ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO"

Prioridad: de la solicitud de patente USA nº 589.804
del 27 de Octubre de 1.966.

IG.

**POOR
QUALITY**

27 OCT



346515

Se refiere esta invención a una composición y a un procedimiento para el tratamiento de las superficies normalmente hidrófobas de artículos en terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, a fin de hacerlas hidrófilas y, por consiguiente, receptoras respecto a soluciones acuosas de metalización por reducción química.

Al procederse a la preparación de las superficies de artículos o sustratos en terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, designado a continuación terpolímero A.B.S., para una metalización por reducción química, era usual someter estas superficies a un decapado mecánico, así como a un tratamiento químico mediante soluciones ácidas que contienen ácido sulfúrico concentrado y ácido crómico (CrO_3) o un compuesto capaz de proporcionar ácido crómico. A continuación damos dos ejemplos de tales soluciones:

Solución I

Para 3,785 litros de agua

CrO_3	283,49 g
H_2SO_4	946 ml

Solución II

$K_2Cr_2O_7$	15 g
H_2SO_4	100 ml
H_2O	50 ml

La temperatura de utilización de las citadas soluciones era la temperatura ambiente y la duración de contacto de uno a varios minutos.

Se ha comprobado ya que es posible suprimir el decapado mecánico añadiendo ácido ortofosfórico a las mencionadas soluciones. Se han podido obtener resultados aún mejores suprimiendo el ácido sulfúrico en estas soluciones. Gracias a la supresión del



346515

decapado mecánico, ha sido posible utilizar instalaciones automáticas de metalización.

5 No obstante, en el caso de las superficies de artículos en terpolímero A.B.S., estas soluciones no se revelan como especialmente favorables cuando tales superficies presentan partes que son, desde el punto de vista químico, relativamente poco reactivas respecto a estas soluciones. En general, estas partes de superficies relativamente poco reactivas son de dimensiones microscópicas y se hallan rodeadas parcial o completamente por partes de superficies químicamente activas. Ahora bien, en razón de la presencia de las indicadas partes químicamente poco reactivas, es necesario hacer actuar las soluciones de tratamiento durante periodos excesivamente prolongados, a fin de convertir las citadas partes relativamente poco reactivas en superficies hidrófilas receptoras con respecto a soluciones acuosas de metalización por reducción química. Así, se señala a título de ejemplo, que la acción de una solución contentiva de ácido ortofosfórico, de ácido crómico y de ácido sulfúrico debía mantenerse durante solamente 10 minutos para hacer hidrófila una superficie de terpolímero A.B.S. que presentase, sobre toda su extensión, una actividad química relativamente elevada, mientras que era necesario hacer actuar dicha solución durante 50 minutos para obtener el mismo resultado con superficies de terpolímero A.B.S. que presentasen partes relativamente poco reactivas desde el punto de vista químico.

25 Parece que la presencia de las partes de superficies relativamente poco reactivas desde el punto de vista químico se debe a condiciones de moldeo no uniformes en el curso del establecimiento del artículo en terpolímero y/o a la orientación de las cadenas de moléculas de terpolímero, es decir, al hecho de que en 30 los lugares donde la superficie es químicamente poco reactiva, las

346515

27 OCT.



cadena de terpolimero forman haces no orientados, mientras que forman haces bien orientados en los lugares que presentan una reactividad química elevada.

5 La invención tiene como finalidad sobre todo el proporcionar, por una parte, una composición y, por otra parte, un procedimiento propios para permitir convertir en un tiempo reducido en superficie hidrófila la superficie de un artículo en terpolimero, incluso cuando esta superficie comprenda partes poco reactivas desde el punto de vista químico.

10 Consiste principalmente, en lo que concierne a las composiciones del género en cuestión, en hacerles comprender un ácido monocarboxílico alifático, con dos o tres átomos de carbono. Se hace así posible reducir a 1/10 la duración del tratamiento de conversión de la superficie del terpolimero.

15 La utilización de ácido nitroso, de ácido cianhídrico o de ácido fórmico en lugar de ácido acético o de ácido propiónico se ha visto que no es de naturaleza tal que acelere el acondicionamiento de las superficies hidrófobas relativamente poco reactivas desde el punto de vista químico del terpolimero.

20 El ácido monocarboxílico alifático utilizado en las composiciones según la invención se aplica en cantidad pequeña, suficiente para acelerar la conversión de las partes de superficies relativamente poco reactivas desde el punto de vista químico (debiendo estas partes unirse al revestimiento metálico depositado
25 posteriormente por una fuerza de enlace superior a 2265 g por 25,4 mm determinada por el test de Jaquet descrito en la solicitud de patente francesa depositada el 30 de junio de 1967 bajo el título "Procedimiento de tratamiento de las superficies de artículos de terpolimero de acrilonitrilo-butadieno-estireno". De preferencia,
30 se utiliza el ácido monocarboxílico a una concentración en peso del

346515

27 00



orden de 0,1 a 10 % (basada en el peso total de la solución de
tratamiento). Utilizando una cantidad de ácido monocarboxílico
alifático ampliamente superior al 10 % en peso, la composición
podría decapar profundamente a un tiempo las partes reactivas y
5 las partes relativamente poco reactivas de la superficie de ter-
polímero.

Aun cuando las soluciones acuosas que han sido aquí
descritas puedan contener ácido sulfúrico, es preferible que es-
tén exentas del mismo, dado que las fuerzas de enlace que existen
10 entre el revestimiento metálico y el sustrato de terpolímero son
entonces acusadamente mayores.

Cuando la temperatura de aplicación de las citadas
soluciones o composiciones es la temperatura ambiente, se obtienen
buenos resultados. Esta temperatura puede, no obstante, ser más
15 elevada, en particular superior a unos 71°C. Las temperaturas com-
prendidas entre aproximadamente 37 y 60°C son las preferidas.

La duración del período en que se hace actuar la solu-
ción o composición según el invento sobre la superficie hidrófoba
del terpolímero está, en general, comprendida entre aproximadamente
20 5 y 10 minutos. Debe ser suficientemente larga para permitir la con-
versión de las superficies normalmente hidrófobas del polímero en
superficies hidrófilas.

Parece que la superficie hidrófila así creada sobre el
terpolímero presenta enlaces libres que desempeñan la misión de luga-
res reaccionales, en cuyos emplazamientos se produce el enlace entre
25 el revestimiento metálico y la superficie del terpolímero.

Señalaremos que resulta ventajoso utilizar en el marco
del presente invento, el ácido acético glacial.

Cuando las soluciones o composiciones conforme a la in-
30 vención comprenden ácido sulfúrico, ácido ortofosfórico, ácido cró-



346515

5 mico y ácido acético, se escoge de preferencia la proporción de
ácido sulfúrico entre aproximadamente 40 y 80 %, la del ácido orto-
fosfórico entre aproximadamente 5 y 40 %, la del ácido crómico entre
aproximadamente 1 y 7 %, la del ácido monocarboxílico alifático en-
tre aproximadamente 0,1 y 10 %; la cantidad de agua total (la aña-
dida aparte y la que se halla contenida en los constituyentes áci-
dos de la solución) estará comprendida entre aproximadamente 10 y
35 %. Todos estos porcentajes son porcentajes en peso. En las solu-
ciones de tratamiento exentas de ácido sulfúrico, se toma de prefe-
10 rencia la proporción de ácido ortofosfórico entre aproximadamente
65 y 90 %, la del ácido crómico entre 2 y 8 %, y la del ácido monocar-
boxílico alifático entre aproximadamente 0,1 y 10 %, siendo la can-
tidad total de agua de entre 5 y 20 % (todos estos porcentajes son
porcentajes en peso).

15 El ácido sulfúrico utilizado es, de preferencia, ácido
sulfúrico concentrado, en general de una concentración en H_2SO_4 pró-
xima al 98 %; el ácido ortofosfórico es, de preferencia, concentrado,
en general de una concentración en H_3PO_4 próxima al 85 %; el ácido
crómico CrO_3 está constituido de preferencia por las escamillas de
20 CrO_3 que se expenden en el comercio; el ácido acético estará, de pre-
ferencia, concentrado, tal como el ácido acético glacial, y el ácido
propiónico, cuando se utiliza en lugar del ácido acético, estará
constituido, de preferencia, por el ácido propiónico concentrado, por
ejemplo de una concentración del 100 %.

25 Antes del tratamiento de conversión, se somete la super-
ficie del terpolímero, cuando no está limpia, es decir, libre de
sustancias extrañas tales como partículas de polvo, residuos, etc.,
a una limpieza por inmersión en un agente de limpieza clásico alcal-
lino, de preferencia un agente de limpieza alcalino no silicatado.

30 Un ejemplo de tal agente de limpieza alcalino es el siguiente:



346515

- Bórax 30 g/l
- Fosfato sódico 30 g/l
- Agente humectante aniónico. 0,1 g/l

5 El agente humectante aniónico puede estar constituido por un agente humectante tensio-activo-aniónico clásico tal como los que se hallan disponibles en el comercio. Después de la limpieza, se aclara la superficie del terpolímero con agua.

10 Se somete la superficie así limpiada al tratamiento de conversión por la puesta en contacto con la solución líquida tal como se ha descrito más arriba, habitualmente por inmersión de la superficie en la indicada solución. Tras el tratamiento de conversión, se enjuaga la superficie del terpolímero cuidadosamente con agua.

15 A continuación se sensibiliza la superficie del terpolímero poniéndola en contacto con una solución de sensibilización, de manera conocida en sí, en general por inmersión. Damos a continuación un ejemplo de tal solución de sensibilización:

Solución de sensibilización

- 20 SnCl₂ 10 g
- HCl 40 ml
- H₂O 1000 ml.

Tras el tratamiento de sensibilización, se enjuaga cuidadosamente la superficie del terpolímero con agua.

25 Se activa entonces la superficie del terpolímero así sensibilizada, mediante puesta en contacto con una solución de activación, de forma conocida en sí misma, en general por inmersión. Damos a continuación, a título de ejemplo no limitativo, una solución de activación que ha dado buenos resultados:

Solución de activación

- 30 PdCl₂ 1 g



346515

HCl 10 ml

H₂O 3,785 l.

Tras el tratamiento de activación, se enjuaga cuidadosamente con agua la superficie del terpolímero.

5 Según una variante, es posible activar en primer lugar la superficie del terpolímero, y sensibilizarla después.

La superficie así activada del terpolímero puede entonces ser metalizada en ausencia de corriente eléctrica, por ejemplo recibir un revestimiento de cobre o de níquel, mediante puesta en contacto con una solución o un baño de metalización por reducción química, en general por inmersión de la superficie activada en el referido baño o solución. Un ejemplo de un baño de metalización por reducción química es el siguiente:

Baño de encobrado por reducción química

15		<u>g/l</u>
	Sulfato de cobre	29
	Carbonato sódico	25
	Sal de Rochela	140
	Versene T	17
20	Hidróxido sódico	40
	Formaldehido (solución al 37 %)...	166
	pH	11,5
	Temperatura	21°C.

25 Recordaremos que el "Versene T" es una sal soluble del ácido etilendiamino-tetracético.

Baño de níquelado por reducción química

		<u>g/l</u>
	Cloruro de níquel	30
	Glicolato sódico	50
30	Hipofosfito sódico	10

346515

27 UC



NaOH q.s.p. poner el pH en 5,5 - 6

Temperatura 65,5°C.

5 Se prosigue la metalización con ayuda de las indicadas soluciones de metalización durante un período suficiente para hacer la superficie del terpolímero enteramente conductora de la electricidad. Señalaremos, a título de variante, que la superficie activada del terpolímero puede platearse, utilizando baños de plateado por reducción química hasta que la superficie del terpolímero se haga conductora de la electricidad. En este último caso, se pueden utilizar

10 las indicaciones dadas, o bien en la patente U.S. nº 2,976.180, del , o bien en la publicación de T. M. RODGERS en el "Handbook of Practical Electroplating", Macmillan (1960), páginas 63-65.

15 La superficie del terpolímero hecha así conductora de la electricidad puede niquelarse o encobrirse en baños clásicos de niquelado o de encobrado electrolítico. En el caso de que la superficie final haya de ser brillante, será preciso utilizar en dicho baño electrolítico uno o varios agentes de abrillantamiento que pueden escogerse entre los que se expenden en el comercio.

20 La metalización electrolítica puede ser seguida, si se desea, de una metalización final, por ejemplo al níquel-cromo o al níquel-cro.

Damos a continuación las composiciones de cierto número de baños de acondicionamiento conforme a la invención.

25 Ejemplo 1

	<u>% en peso</u>
H ₂ SO ₄	40,0
H ₃ PO ₄	35,5
CH ₃ COOH	4,0
30 CrO ₃	3,0



346515

27

H₂O 17,5

Ejemplo 2

	<u>% en peso</u>
H ₂ SO ₄	53,0
5 H ₃ PO ₄	18,0
CH ₃ COOH	4,0
CrO ₃	1,7
H ₂ O	23,3

Ejemplo 3

	<u>% en peso</u>
10 H ₂ SO ₄	71,3
H ₃ PO ₄	20,0
CH ₃ COOH	2,0
CrO ₃	1,7
H ₂ O	5,0

Ejemplo 4

	<u>% en peso</u>
H ₂ SO ₄	50,0
H ₃ PO ₄	40,0
CH ₃ COOH	3,0
20 CrO ₃	1,7
H ₂ O	5,3

Ejemplo 5

	<u>% en peso</u>
H ₂ SO ₄	53,0
25 H ₃ PO ₄	20,0
CH ₃ COOH	2,0
CrO ₃	1,0
H ₂ O	24,0

30 En las soluciones de los ejemplos 1 a 5 indicados y de los ejemplos 9 a 16 que daremos a continuación, el ácido sulfúrico



346515

utilizado es de una concentración de 98 %, el ácido ortofosfórico de una concentración de 85 %, el CrO₃ se presenta bajo la forma de escamillas de CrO₃ comerciales, y el CH₃COOH es ácido acético glacial. En los ejemplos 6 a 8 que se dan a continuación, se utilizan escamillas de CrO₃ comerciales y ácido acético glacial, siendo el ácido ortofosfórico anhidro, es decir, de una concentración del 100 %.

5

Ejemplo 6

	<u>% en peso</u>
H ₃ PO ₄	80,0
10 CH ₃ COOH	2,0
CrO ₃	8,0
H ₂ O	10,0

Ejemplo 7

	<u>% en peso</u>
15 H ₃ PO ₄	75,0
CH ₃ COOH	5,0
CrO ₃	6,0
H ₂ O	14,0

Ejemplo 8

	<u>% en peso</u>
20 H ₃ PO ₄	65,0
CH ₃ COOH	4,0
CrO ₃	7,0
H ₂ O	24,0

25

Damos a continuación un ejemplo completo de tratamiento de objetos en terpolímero conforme a la presente invención.

Ejemplo

Se someten una pluralidad de paneles en terpolímero A.B.S. fabricados por moldeo por inyección, a un tratamiento de conversión por inmersión en soluciones que contienen ácido acético,

30



346515

conforme a los ejemplos 1 a 8, utilizándose cada uno de estos ocho
 baños separadamente para tratar un grupo particular de paneles de
 terpolímero. La temperatura de las citadas soluciones o baños es del
 orden de 65,5°C. Otra pluralidad de artículos análogos a los que aca-
 5 ban de mencionarse se tratan aparte en baños exentos de ácido acético,
 es decir, conforme a los ejemplos 9 a 16 que siguen, siendo las con-
 diciones de temperatura las mismas que se han utilizado más arriba.

Ejemplo 9

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

Ejemplo 10

		<u>% en peso</u>
15	H ₂ SO ₄	53,0
	H ₃ PO ₄	22,0
	CrO ₃	1,7
	H ₂ O	23,3

Ejemplo 11

		<u>% en peso</u>
20	H ₂ SO ₄	71,3
	H ₃ PO ₄	22,0
	CrO ₃	1,7
25	H ₂ O	5,0

Ejemplo 12

		<u>% en peso</u>
30	H ₂ SO ₄	53,0
	H ₃ PO ₄	40,0
	CrO ₃	1,7



346515

H₂O 5,3

Ejemplo 13

		<u>% en peso</u>
5	H ₂ SO ₄	53,0
	H ₃ PO ₄	22,0
	CrO ₃	1,0
	H ₂ O	24,0

Ejemplo 14

		<u>% en peso</u>
10	H ₂ SO ₄	5,0
	H ₃ PO ₄	80,0
	CrO ₃	5,0
	H ₂ O	10,0

Ejemplo 15

		<u>% en peso</u>
15	H ₃ PO ₄	94,5
	CrO ₃	5,5

Ejemplo 16

		<u>% en peso</u>
20	H ₃ PO ₄	90
	CrO ₃	5
	H ₂ O	5

Tras este tratamiento, se retiran los paneles de terpolímero de sus baños respectivos, se enjuagan cuidadosamente con agua, se sensibilizan por inmersión en una solución acuosa de SnCl₂, se aclaran nuevamente con agua, se activan por inmersión en una solución acuosa de PdCl₂, se vuelven a aclarar cuidadosamente con agua, se encobran en ausencia de corriente eléctrica por inmersión en una solución de encobrado por reducción química, se enjuagan de nuevo cuidadosamente con agua y, finalmente, se examinan. En el cuadro que sigue,



346515

se han reunido los periodos durante los cuales han debido permanecer dichos paneles sumergidos en los baños conforme a los ejemplos 1 a 16, a fin de obtener una conversión suficiente de su superficie.

Tiempo necesario (en minutos) para obtener una conversión suficiente de la superficie del terpolimero

5

10

15

20

25

30

<u>Ejemplo</u>	<u>Tiempo necesario (en minutos)</u>
1	5 - 10
2	5 - 10
3	5 - 10
4	5 - 10
5	5 - 10
6	5 - 10
7	5 - 10
8	5 - 10
9	35 - 50
10	35 - 50
11	35 - 50
12	35 - 50
13	35 - 50
14	35 - 50
15	35 - 50
16	35 - 50

En la 2ª columna de este cuadro, se ha indicado el tiempo durante el cual hay que mantener el artículo de terpolimero sumergido en el baño para que la fuerza de enlace entre el revestimiento de cobre obtenido anteriormente por reducción química y la superficie del terpolimero (determinada por el test de "tracción" de Jacquet) sea superior a 2265 g por 25,4 mm.

Resulta de este cuadro que los baños según la invención, es decir los de los ejemplos 1 a 8, permiten obtener una velocidad



346515

de conversión considerablemente más elevada que los baños exentos de ácido acético de los ejemplos 9 a 16. Así, los baños contentivos de ácido acético, esto es, los de los ejemplos 1 a 8, no exigen más que la décima parte del tiempo necesario para tratar las superficies de terpolímero con ayuda de los baños exentos de ácido acético según los ejemplos 9 a 16.

Damos a continuación dos ejemplos suplementarios de soluciones de acondicionamiento.

Ejemplo 17

	<u>% en peso</u>
H ₃ PO ₄	75,0
CH ₃ CH ₂ COOH	5,0
CrO ₃	6,0
H ₂ O	14,0

Ejemplo 18

	<u>% en peso</u>
H ₂ SO ₄	40,0
H ₃ PO ₄	35,5
CH ₃ CH ₂ COOH	4,0
CrO ₃	3,0
H ₂ O	17,5

Los terpolímeros A.B.S. se utilizan en numerosos campos de la industria y presentan una considerable importancia en las industrias del automóvil, de los accesorios y de la quincallería de la edificación. Estos terpolímeros presentan un buen conjunto de propiedades que comprenden la resistencia química la estabilidad dimensional, la resistencia al calor, la tenacidad, la rigidez, las propiedades dieléctricas y la facilidad de tratamiento y de elaboración.

Los artículos metalizados en terpolímero obtenidos con-



346515

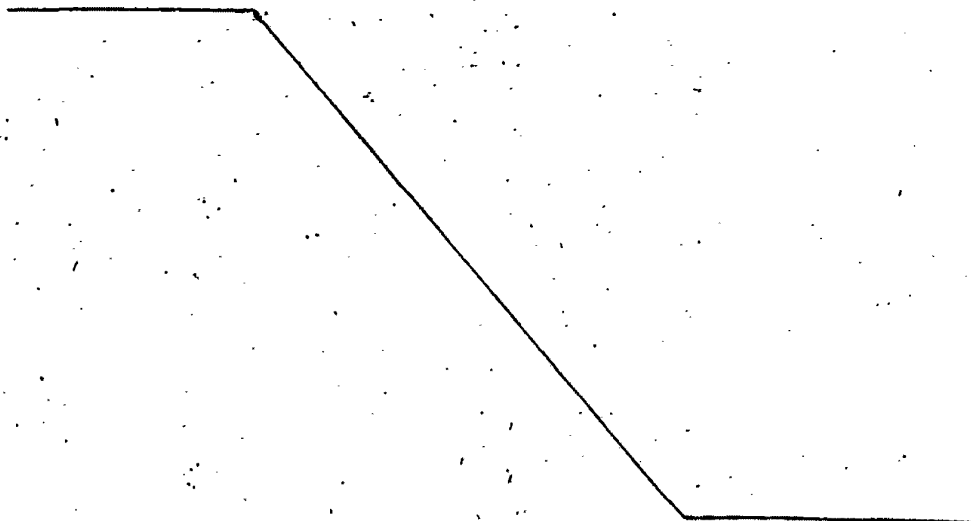
forme a la invención pueden constituir, por ejemplo, botones de palancas selectoras de cajas de velocidades o para transmisiones automáticas, manivelas para las ventanillas de los automóviles, cajas para los accesorios domésticos.

5 Los artículos en terpolímero preformados tratados conforme a la invención pueden obtenerse por moldeo, por inyección, por extrusión o de manera diferente. Pueden igualmente fijarse a una capa o a un sustrato de un material diferente, constituido por ejemplo por un metal o por un polímero o plástico diferente, por una cerámica o por
10 un vidrio.

Además, las superficies de terpolímero A.B.S. hechas hidrófilas por aplicación de la presente invención son igualmente receptivas con respecto a tintas de imprenta, adhesivos y colas.

15 Como es obvio, y como resulta, por otra parte de cuanto antecede, la invención no se limita en modo alguno a las formas de aplicación ni a las formas de realización de sus diversas partes que se han considerado más especialmente, sino que, por el contrario, abarca todas sus variantes.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes



346515

REIVINDICACIONES

10 D



- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de las superficies de artículos en terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, a fin de hacerlas hidrófilas y, por consiguiente, receptoras respecto a las soluciones acuosas de metalización por reducción química, cuyo procedimiento se caracteriza por el hecho de que se utiliza una composición que comprende un ácido monocarboxílico alifático con 2 ó 3 átomos de carbono por molécula, un ácido ortofosfórico y un ácido crómico.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el contenido de ácido monocarboxílico alifático de la composición utilizada es de aproximadamente 0,1 a 10% en peso.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por el hecho de que el ácido contenido en la mencionada composición utilizada es ácido acético.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la composición utilizada comprende ácido sulfúrico como agente adicional.
- 20 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la composición utilizada comprende ácido ortofosfórico en una cantidad de aproximadamente 65 a 95% en peso, ácido crómico en una cantidad de aproximadamente 2 a 5% en peso y ácido monocarboxílico alifático en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 10% en peso.
- 25 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado por el hecho de que se realiza a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 70° C.
- 30 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado por el hecho de que la duración del contacto entre

346515

10 DIC



las superficies a tratar y la composición de tratamiento es de -
aproximadamente 5 a 10 minutos.

5 8. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PRO
CEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LAS SUPERFICIES DE ARTICULOS EN
TERPOLIMERO DE ACRILONITRILLO-BUTADIENO-ESTIRENO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente Memoria descriptiva que consta de dieciocho páginas me-
canografiadas.

10 Madrid, 27 de Octubre de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30