

67 A 009

EX-USA



353837

PATENTE DE INVENCION
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

AVISUN CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en
21 South Twelfth Street, Philadelphia,
Pennsylvania, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA
DE POLIOLEFINAS A METALES"

=====

Inventores: Wassily Poppe y Habet Missak Khelghatian

Prioridad: Solicitud de patente en Estados Unidos
nº 635.661 de fecha 3 mayo 1967.



353837

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la adherencia de poliolefinas a metales, y de modo más particular para fabricar composiciones de poliolefina que son adecuadas para recubrimientos electrolíticos. En otra realización, la presente invención se refiere a la modificación de poliolefinas para hacer superficies de artículos preparados a partir de dichas composiciones de poliolefina perfeccionadas por lo que se refiere a su utilidad para el recubrimiento electrolítico. - - - - -

15. El problema de hacer que la tinta, pintura u otros tipos de recubrimientos se adhieran a una superficie de poliolefina es bien conocido. Se han sugerido varios métodos y medios para perfeccionar la adhesión de tintas, pinturas, metales y materiales similares de recubrimiento a superficies plásticas. En general, el intento de solucionar el problema de adhesión a una superficie de poliolefina ha sido modificar la superficie del artículo acabado mediante un



- tratamiento de oxidación de alguna clase. Si bien algunos de los métodos basados en oxidación superficial de una poliolefina han demostrado ser satisfactorios para proporcionar posibilidad de impresión a una superficie de poliolefina, en general dicho tratamiento ha obtenido sólo éxitos limitados para lograr una unión superior entre la superficie del artículo de poliolefina y el metal depositado sobre la superficie. Además de la naturaleza química de la superficie, un problema adicional en el recubrimiento electrolítico de los artículos de poliolefina comprende la superficie desigual de los artículos de poliolefina obtenidos normalmente en moldeo por inyección o por compresión de los artículos de poliolefina. La aspereza de la superficie impide una adhesión uniforme del recubrimiento metálico al artículo de poliolefina, disminuyendo así la fuerza de unión del recubrimiento metálico al artículo y perjudicando además el aspecto del artículo recubierto con metal. El recubrimiento electrolítico de un artículo de poliolefina en que el recubrimiento metálico que tenga un espesor del orden de 1 milésima de pulgada quede fuertemente unido al substrato de poliolefina constituye, sin embargo, una meta altamente deseable debido a las poliolefinas recientemente descubiertas que pueden considerarse plásticos de ingeniería y, por tanto, substitutos de inyectados a presión de zinc u otros metales. Un recubrimiento metálico electrolítico que tenga buena adhesión al substrato plástico mejora, además, las propiedades estructurales del plástico permitiendo con ello
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



su uso como sustituto de metales. Las ventajas de usar poliolefinas en dichas aplicaciones incluyen un más bajo costo de materiales, mecanizado y entretenimiento de herramientas más baratos, más bajos costos de acabado en bruñido y pulido y más bajo costo de envío. Además el uso de poliolefinas permite mayor versatilidad de diseño del producto y da un producto final más resistente a la corrosión. En los campos de aeronáutica y astronáutica, la sustitución del metal por plásticos puede originar ahorros en peso, lo que es siempre de vital importancia. El aumento de adhesión entre el recubrimiento metálico y el substrato de poliolefina origina propiedades físicas mejoradas, tales como el módulo de flexión, resistencia al impacto y deflexión por temperatura. - - - - -

15. Por tanto es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para mejorar la adherencia de poliolefinas a metales. - - - - -

20. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de nuevas composiciones de poliolefina que presentan una mejor adhesión a los metales cuando se emplean en procesos convencionales de recubrimiento electrolítico para superficies no conductoras. -

25. Otro objetivo de la presente invención es hacer que los artículos de poliolefina recubiertos de metal presenten una alta fuerza de unión entre el substrato de poliolefina y el recubrimiento metálico. - - - - -



Aún otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para recubrir por electrolisis artículos de poliolefina. - - - - -

5. Otros objetivos quedarán patentes a partir de la siguiente descripción y reivindicaciones. - - - - -

10. Las composiciones de poliolefina obtenidas según el procedimiento de la presente invención comprenden poliolefinas que contienen del 0,25 al 1,5% y preferiblemente del 0,3 al 1,0% en peso de la poliolefina de un compuesto de azufre compatible y que contienen del 10 al 60% y preferiblemente del 20 al 40% en peso de la composición de poliolefina de un sulfato de un metal del grupo II de la Tabla Periódica de Elementos, teniendo dicho sulfato tamaños medios de partícula de menos de 10 micras. - - - - -

15. El término "compatible" empleado para caracterizar al aditivo de azufre en las composiciones de la presente invención, se entiende que define un material que pueda ser distribuido uniformemente por toda la composición de poliolefina dentro de los límites de concentración indicados y que en su distribución origina una composición de una sola fase en cuanto puede determinarse por examen visual. Preferiblemente el aditivo es dispersable en la poliolefina a escala molecular de modo que la composición aparece homogénea incluso bajo examen microscópico. - - - - -

25. Los compuestos de azufre que son compatibles con



la poliolefina en los límites de concentración antes indica-
 dos son generalmente compuestos en los que el azufre está u-
 nido a dos grupos metileno o mitades similares de hidrocarbu-
 ros. Los ésteres tioalcanoicos en que el azufre está unido
 5. también a un radical hidrocarburo y particularmente los diés-
 teres de ácidos tiodialcanoicos constituyen el aditivo de azu-
 fre compatible preferido empleado en combinación con el sul-
 fato metálico para formar la composición de poliolefina de
 la presente invención. Los dialquiltiodialcanoatos que son
 10. compatibles con la poliolefina son también antioxidantes bien
 conocidos para poliolefinas. No obstante, cuando se usan co-
 mo antioxidantes, los compuestos se emplean en concentracio-
 nes generalmente más bajas que en la presente invención. E-
 jemplos específicos de compuestos de azufre útiles como adi-
 15. tivos en las composiciones de poliolefina de la presente in-
 vención incluyen el áilauriltiodipropionato y el diesteariltio
 dipropionato. - - - - -

Los sulfatos metálicos empleados en las composicio-
 nes de poliolefina de la presente invención son sulfatos de
 20. metales del Grupo II de la Tabla Periódica de Elementos y
 preferiblemente sulfatos de metales alcalinotérreos; por
 tanto los sulfatos metálicos preferidos incluyen sulfato
 magnésico, sulfato cálcico, sulfato estróncico y sulfato bá-
 rico. El más preferido es el sulfato bórico. A fin de que
 sea útil para recubrir electrolíticamente los artículos de
 25. poliolefina que contienen dicho sulfato metálico, es esen-



5. cial que el sulfato se emplee en forma finamente dividida. Así el tamaño medio de partícula del sulfato metálico añadido a la poliolefina debe ser de 10 micras o menos. Los sulfatos metálicos que tienen estos tamaños de partículas se obtienen generalmente por precipitación a partir de soluciones que usan técnicas bien conocidas en el ramo. - - -

10. Usando la combinación del compuesto de azufre compatible y el sulfato metálico sólido incompatible se obtiene una significativa mejora en la adhesión del recubrimiento metálico al substrato de poliolefina. La razón de esta mejora en la fuerza de unión entre el recubrimiento metálico y el substrato de poliolefina no ha sido entendida claramente por ahora. No obstante se cree que tanto el compuesto sulfúrico compatible como el sulfato metálico alteran la estructura química de la superficie para aumentar así la adhesión, y que además la presencia del sulfato metálico origina un artículo de poliolefina que tiene una superficie más lisa y por tanto mejor para el recubrimiento electrolítico. - - - - -

20. Las poliolefinas que pueden modificarse por la adición del compuesto de azufre compatible y el sulfato metálico para mejorar su utilidad en el recubrimiento electrolítico comprenden en general todos los polímeros obtenidos por polimerización de adición de un hidrocarburo que contenga una no-saturación etilénica terminal. Si bien los políme-

25.



- ros aromáticos de vinilo, tales como el poliestireno, pueden mejorarse para el recubrimiento electrolítico usando los aditivos descritos antes, las poliolefinas empleadas con preferencia comprenden polímeros que contienen una mayor proporción (es decir, superior al 50%) de una olefina alifática, que tenga de 2 a 8 átomos de carbono. Dichas poliolefinas, por tanto, incluyen polietileno, polipropileno, copolímeros etileno propileno, copolímeros etileno buteno-1, polibuteno-1, poli(4-metilpenteno-1), poli(3-metilbuteno-1) y semejantes. El término poliolefina tal como se usa aquí se considera, además, que incluye copolímeros de monómeros de hidrocarburos con monómeros polares copolimerizables en los que dichos monómeros funcionales constituyen una proporción pequeña del copolímero. Los monómeros funcionales frecuentemente empleados en combinación con monómeros hidrocarburos son en particular los monómeros acrílicos tales como el metilmetacrilato, etilacrilato y acrilonitrilo y los ésteres de vinilo tales como el acetato de vinilo. Las composiciones modificadas de poliolefina de la presente invención pueden contener, además, cargas inorgánicas inertes tales como fibras de amianto, fibras de vidrio, carbono, sílice, además del sulfato metálico antes descrito. Además, las composiciones de poliolefina obtenidas con el procedimiento de la presente invención pueden contener otros aditivos normalmente añadidos a la poliolefina con objeto de mejorar las propiedades de transformación o de estado sólido de dicha poliolefina. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



Las composiciones obtenidas con el procedimiento de la presente invención están formadas con métodos hasta ahora empleados para la adición de modificantes y sólidos a una poliolefina. Dichos métodos implican generalmente una mezcla en fusión del polímero y el aditivo en maquinaria como por ejemplo extrusionadoras, mezcladoras agitadoras o rodillos laminadores. No obstante no se considera que deban excluirse otros métodos de distribución de aditivos en las poliolefinas. En la formulación de las composiciones de la presente invención, al mezclar los aditivos con la poliolefina deben observarse también las mismas precauciones contra la degradación de la poliolefina y del aditivo hasta ahora practicadas. - - - - -

Las poliolefinas modificadas de la presente invención se configuran en la forma del artículo deseado que debe recibir el recubrimiento electrolítico mediante cualquiera de los medios empleados hasta ahora para la preparación de dichos artículos, incluidos en los cuales están el moldeo por compresión y el moldeo por inyección. - - - - -

Si bien se ha desarrollado una variedad de procedimientos para el recubrimiento electrolítico de superficies no conductoras y en particular de plásticos, corrientemente se emplean las mismas etapas generales. Así, el recubrimiento de artículos fabricados con la poliolefina modificada de la presente invención suele realizarse usando las etapas siguientes: - - - - -



- 1) Se limpia la superficie que debe recubrirse usando un baño ligeramente alcalino para quitar aceites, agentes de desmoldeo y huellas dactilares. - - - - -
5. 2) El material alcalino retenido por la superficie es neutralizado empleando un ácido débil. - - - - -
- 3) La superficie limpia se ataca químicamente con un acondicionador que contenga ácido mineral concentrado tal como ácido sulfúrico y trióxido de cromo, o un cromato. - - - - -
10. 4) La superficie atacada resultante es sensibilizada con una solución de sal de estaño fácilmente oxidable como por ejemplo cloruro estannoso que hace que el estaño sea absorbido en la superficie. - - - - -
15. 5) Luego la superficie es activada o nucleada por tratamiento con una solución acuosa de una sal de metal noble tal como cloruro de paladio que forma una película metálica en lugares activados dispersos. - - - - -
20. 6) La superficie activada se somete a un recubrimiento anelectrolítico usando cobre, níquel o cobalto como metal. Ello se realiza sumergiendo una superficie tratada en una solución de dicha sal metálica que contenga además de la sal metálica tal como sulfato de cobre o cloruro de níquel, un agente reductor como por ejemplo formaldehído, trioximetileno y semejantes. Se deposita suficiente



cobre, níquel o cobalto sobre la superficie del artículo de poliolefina para lograr un recubrimiento continuo capaz de conducir electricidad. - - - - -

5. 7) La deposición anelectrolítica de metal es seguida luego por un recubrimiento convencional de la superficie con cobre, níquel y/o cromo, o bien sólo níquel y cromo. El espesor del recubrimiento electrolítico es generalmente del orden de 0,1 a 0,5 milésimas de pulgada. - - - - -

10. Además, es altamente deseable, si no esencial, enjuagar y limpiar la superficie que se trata con agua entre cada una de las etapas descritas y en algunos casos puede ser también de desear el secar la superficie entre las distintas etapas de tratamiento. Dado que las varias etapas esbozadas empleadas en el recubrimiento electrolítico de superficies no conductoras y en particular de superficies plásticas son bien conocidas en la técnica de recubrimientos electrolíticos, no se estima necesaria ulterior descripción para una completa comprensión de la presente invención. Las composiciones de poliolefina de la

15. presente invención pueden emplearse en recubrimiento electrolítico usando cualquiera de los procedimientos hasta ahora desarrollados para el recubrimiento electrolítico de plástico y particularmente de superficies de poliolefina.-

20.

25. Las composiciones de poliolefina obtenidas con el procedimiento de la presente invención son, como se ha



- indicado, particularmente adecuadas para el recubrimiento electrolítico de artículos fabricados con la composición, por cuanto dan origen a una fuerza de unión grandemente mejorada entre el recubrimiento metálico y el substrato
5. de poliolefina. Si bien la adhesión del recubrimiento metálico al substrato puede medirse mediante varias pruebas, la fuerza de unión se mide preferiblemente por medio del ensayo de tracción en el cual se practican dos cortes paralelos en el recubrimiento metálico, separados media pulgada, se practica un corte vertical adicional para formar una oreja, siendo luego elevado un extremo de la oreja resultante lo suficiente para permitir que sea agarrada por una máquina de prueba de tracción. Se coloca luego la
10. muestra en un instrumento medidor de tracción y se tira la oreja verticalmente desde la superficie. La fuerza requerida para tirar la oreja se mide como fuerza de unión.-
- 15.

La presente invención se ilustra además con los siguientes ejemplos en los que todas las partes y porcentajes se dan en peso si no se indica lo contrario. - - - - -

20. EJEMPLO 1

- A 100 partes de polipropileno cristalino que tiene un punto de fusión de 165°C y una fluidez de 3,4 que contiene 0,10% en peso de poliolefina de 2,6-diterciaributil-4-metilfenol (un estabilizador) y 0,15% en peso de la
25. poliolefina de estearato cálcico (un agente de desmoldeo)



se añade 0,25% en peso de diesteariltiodipropionato y 20% en peso de la composición de poliolefina de sulfato bórico que tiene un tamaño medio de partícula de unas 8 micras. El polímero se mezcla en fusión en una extrusora haciendo que los aditivos se distribuyan de modo uniforme por todo el polipropileno. Luego el polipropileno modificado se moldea en placas de 3" x 2" x 0,110" que se someten a recubrimiento electrolítico por el siguiente proceso. - - -

10. Las placas se sumergen sucesivamente en un acondicionador que está compuesto por 40% de ácido sulfúrico (concentración 96%), 39,5% de ácido fosfórico (concentración 85%), 3% de trióxido crómico y 17,5% de agua a la que se ha añadido, por litro de acondicionador, 36 g de un aditivo que contiene 64% de trióxido crómico y 36% de sulfato ácido de sodio, durante un período de 10 minutos a 85°C; en
15. una solución de sensibilizante de cloruro estannoso que contiene por litro de solución 10 g de cloruro estannoso y 40 ml de HCl a temperatura ambiente durante 1 a 3 minutos; en una solución de activador que contiene por galón de solución 1 g de cloruro de paladio y 10 ml de HCl por un período de 1 a 2 minutos a temperatura ambiente; y en una solución de recubrimiento anelectrolítico de cobre que contiene por litro de solución 29 g de sulfato cúprico, 140 g de sal de Rochelle, 40 g de hidróxido sódico y 166 g de formaldehí-
- 20.



do (solución al 37%) a una temperatura de 70°C durante un período suficiente para obtener un recubrimiento continuo capaz de conducir electricidad. Entre cada una de las inmersiones descritas, la placa fue enjuagada completamente con agua destilada. La placa resultante después de lavado en agua se recubre electrolíticamente con cobre durante unos 20 minutos, en una densidad de corriente de aproximadamente 30 amperios por pie cuadrado originando un recubrimiento de 0,001" de cobre sobre la placa. Se obtiene una fuerza de unión de 4,2 libras/pulgada. - - - - -

En ausencia del tiodipropionato o del sulfato metálico, o en ausencia de ambos aditivos usando la técnica descrita de recubrimiento electrolítico, la unión entre el substrato de polipropileno y el recubrimiento de cobre no es lo bastante fuerte para obtener una medida significativa de fuerza de unión, es decir inferior a 1 libra/pulgada. -

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 usando como aditivos para el recubrimiento electrolítico 0,75% en peso del polipropileno de dilauriltiodipropionato y 20% de sulfato bórico. La fuerza de unión de las placas recubiertas de cobre es del orden de 10 a 12 libras/pulgada. - - - - -

Resultados sustancialmente similares se obtienen cuando se emplea diesteariltiodipropionato en vez de dilau-



tiltiodipropionato. - - - - -

EJEMPLO 3

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 1 usando como aditivos para el recubrimiento electrolítico 0,5% en peso de la poliolefina de dilauriltiodipropionato y 30% en peso de la composición de poliolefina de sulfato bórico. La fuerza de unión de las placas recubiertas con cobre es del orden de 15 libras/pulgada. - - - - -

EJEMPLO 4

10. Se repite el procedimiento del ejemplo 3, excepto que el polipropileno contenía, en adición al sulfato bórico y dilauriltiodipropionato, 0,5% en peso de Triton A-100, un detergente no iónico, que se halla en el mercado, de isooctilfenilpolietoxietanol. Se obtiene una fuerza de unión de 15. 30 libras/pulgada. - - - - -

20. Los ejemplos que preceden han ilustrado la formación y uso de las nuevas composiciones de poliolefina obtenidas con el procedimiento de la presente invención. Se observará que los procesos específicamente ilustrados pueden aplicarse igualmente bien con otras poliolefinas y modificadores que entran en el alcance de la presente invención. De modo semejante, otros métodos de recubrimiento electrolítico son empleados de manera adecuada con las poliolefinas modifi-



5. cadas de la presente invención. Los ejemplos precedentes se considera que son ilustrativos de la invención, y no se pretende limitar el alcance de la invención a los mismos, ya que son obvias para los expertos en la técnica, muchas variaciones y modificaciones de aquélla. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Procedimiento para mejorar la adherencia de poliolefinas a metales, y más particularmente para la fabricación de artículos de poliolefina capaces de ser recubiertos por electrólisis, caracterizado porque comprende la etapa de distribuir de modo uniforme en la poliolefina, desde 0,25 a 1,5% en peso de la poliolefina de un compuesto de azufre compatible y de 20 a 60% en peso de la composición de poliolefina de un sulfato metálico, en el que el metal es un metal del Grupo II de la Tabla Periódica de Elementos, teniendo dicho sulfato metálico un tamaño medio de partícula no superior a 10 micras. - - - - -

15.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de azufre compatible es un diester de un ácido tiodialcanoico y el sulfato metálico



es sulfato bórico. - - - - -

5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la poliolefina es un polímero de propileno y el diéster compatible de un ácido tiodialcanoico es esteariltiodipropionato o lauriltiodipropionato. - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de azufre es un éster dialquílico de un ácido tiodialcanoico. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sulfato metálico es el sulfato de un metal alcalinotérreo. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de azufre es un éster dialquílico de un ácido tiodialcanoico y el sulfato metálico es sulfato bórico. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliolefina es un polímero de propileno. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el compuesto de azufre compatible es un éster del ácido tiodipropiónico y el sulfato metálico es sulfato bórico. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, ca-



racterizado porque el éster del ácido tiodipropiónico es dilauriltiodipropionato o diesteariltiodipropionato. - -

10.- "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA DE POLIOLEFINAS A METALES". - - - - -

5.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, - 3 MAYO 1933

P. A. M. CURELL SUÑOL

dv.