

66 A 003
EX-USA



353838

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 PREPARAR ARTICULOS DE
PLASTICO RECUBIERTOS CON METALES, PINTURAS
Y SEMILARES"

=====

Inventores: Habet Missak Khelghatian, James Louis
Jezl y James Earl Fitzpatrick.

Prioridad: Solicitud de patente en Estados Unidos
nº 635.683 de fecha 3 mayo 1967.



353838

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere al tratamiento superficial de plásticos, y más específicamente al tratamiento de superficies de artículos plásticos para mejorar la capacidad, de dichas superficies tratadas, de ser pintadas y de recibir recubrimiento electrolítico. En otra realización, la presente invención se refiere a un acondicionador para el tratamiento de superficies de artículos plásticos para mejorar la adhesión a los mismos de metales, pintura, tinta y otros materiales de recubrimiento. - -

El problema de lograr que la tinta, pintura u otros tipos de recubrimientos se adhieran a la superficie plástica es bien conocido. Se han sugerido varios métodos y medios para mejorar la adhesión de tintas o pinturas a las superficies plásticas. Si bien algunos de estos medios y métodos han tenido éxito para alterar la superficie del plástico para hacerla susceptible a las tintas con fines de impresión, la adhesión de pinturas a dichas superficies tratadas ha tenido un éxito limitado. No ha tenido éxito notable la modificación de superficie plásticas para permitir el recubrimiento electrolítico de dichas superficies. El recubrimiento electrolítico de artículos plásticos en que el recubrimiento tiene un espesor de aproximadamente una milésima de pulgada constituye, sin embargo, una meta altamente



3

deseable con vistas a muchos plásticos de ingeniería que han sido descubiertos recientemente y que pueden usarse como substitutos para 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 el uso de plásticos en vez de metales. Las ventajas de usar plásticos incluyen más bajo costo de los materiales, mecanizado y entretenimiento de herramientas más barato, más bajos costos de acabado en bruñido y pulido, y más bajo costo de envío. - -

El uso de plásticos, además, permite mayor versatilidad de diseño del producto y da un producto final más resistente a la corrosión. En los campos de la ingeniería y astronáutica, la sustitución del metal por plásticos puede redundar en ahorro de peso que siempre es de importancia vital. Las piezas de plástico correctamente recubiertas quedan mejoradas en las propiedades físicas del plástico empleado, como el módulo de flexión, resistencia al impacto y deflexión a temperatura. - - - - -

Por tanto es un objetivo de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para preparar artículos de plástico recubiertos con metal. - - - - -

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento que emplea un acondicionador que mejora en gran manera la adhesión de tintas, pinturas, metales y recubrimientos en general a las superficies plásticas y es de particular valor en el recubrimiento electrolítico de superficies plásticas. - - - - -



Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento que emplea un acondicionador perfeccionado para el tratamiento de superficies plásticas, en comparación con los acondicionadores conocidos hasta ahora. -

5. Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el tratamiento de superficies plásticas a fin de aumentar la adhesión a las mismas de materiales adheribles. - - - - -

10. Otros objetivos de la presente invención quedarán patentes a partir de la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones. - - - - -

15. El acondicionador utilizado en el procedimiento de la presente invención comprende el producto de reacción de una composición de ácido inorgánico y de 0,5 a 6% en volumen de la composición de ácido, de una mezcla de hidrocarburos predominantemente saturados que tienen un punto de ebullición dentro de los límites de 80° a 240°C y preferiblemente entre los 155° y 204°C. La mezcla ha de contener hidrocarburos que tengan átomos de carbono tetrasustituídos (cuaternarios) o grupos cíclicos saturados. En lugar del hidrocarburo saturado se puede usar de 0,2% a 2% en volumen de un hidrocarburo olefínico que posea un carbono cuaternario como por ejemplo el diisobutileno. La composición de ácido inorgánico debe contener por lo menos 60% en peso de un ácido inorgánico fuerte, normalmente líquido, del 1% a 10% y preferiblemente del 1% a 6% en peso de trióxido crómico y de 10% a 25%, en peso, de agua. - - - - -

20.

25.



Se cree que la naturaleza de la reacción que tiene lugar entre el componente de ácido inorgánico y el hidrocarburo es una oxidación que origina compuestos de ácido carboxílico de una gran variedad, cuya composición no se ha establecido aún de modo claro. Se cree que los productos contienen compuestos ácidos altamente estables del tipo del ácido piválico que, como se indica luego, es también efectivo para realizar el objetivo de la invención. No obstante se prefiere el uso de hidrocarburos ya que son de más bajo costo que los ácidos puros. La reacción con hidrocarburos se lleva a cabo, por lo general, a temperaturas superiores a la temperatura ambiente pero inferiores al punto de ebullición del agua, y preferiblemente del orden de 80° - 90°C, y se caracteriza por el desprendimiento de gas. En general, la reacción se continua hasta que no puede detectarse más despredimiento de gas. La reacción es, por lo demás, exotérmica y esto proporciona otro medio de establecer el inicio y el fin de la reacción. El método más sencillo de establecer la deseada cantidad de hidrocarburo que debe añadirse comprende el medir la cantidad de agua volatilizada durante la reacción. A temperaturas de más de 70°C, la cantidad de agua volatilizada por la reacción terminada es del orden de 7%-11% en peso del componente ácido inorgánico. Preferiblemente la cantidad de hidrocarburo añadido es tal que la reacción cesa después de que se ha volatilizado alrededor del 9% de agua. Cuando se emplean ácidos piválico y similares, no es preciso el periodo de digestión ya que no tiene lugar ninguna reacción sustancial con el ácido inorgánico. - - - - -



- El acondicionador de la presente invención se obtiene haciendo reaccionar el componente ácido inorgánico con de 0,5 a 6%, y preferiblemente 2%-4%, en volumen del componente ácido inorgánico de un hidrocarburo alifático saturado, incluidas en los cuales están las isoparafinas y cicloparafinas que tienen un punto de ebullición del orden de 80°-240°C, y preferiblemente 155°-204°C. Los hidrocarburos alifáticos que hierven dentro de estos límites suelen contener de 10 a 16 átomos de carbono en la molécula. Si bien pueden emplearse separadamente tanto las isoparafinas como las cicloparafinas, suele preferirse el empleo ya sea de cicloparafinas o de mezclas de cicloparafinas e isoparafinas en las que las cicloparafinas constituyan el componente principal. No obstante, como las cicloparafinas puras o mezclas puras de cicloparafinas e isoparafinas son de elevado costo, en general es deseable, desde un punto de vista económico, emplear mezclas de hidrocarburos que contienen una cantidad predominante (es decir superior al 50%) de cicloparafina o una mezcla de una cicloparafina y una isoparafina que contenga un grupo ciclopentilo. Así, las composiciones de hidrocarburo que contienen proporciones pequeñas de hidrocarburos olefínicos y aromáticos son muy útiles por razones económicas y satisfactorias para la preparación de los acondicionadores del procedimiento de la presente invención. Una clase particularmente adecuada de hidrocarburos reaccionados con el componente ácido inorgánico comprende las fracciones de petróleo obtenibles en el mercado bajo el nombre genérico de alcoholes minerales o nafta. Cuando se usan ácido píválico o ácidos similares, puede usarse del 0,1 a 2,0% y preferible-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



mente de 0,2 a 0,5% en volumen. - - - - -

- El constituyente principal de la composición de ácido inorgánico reaccionado con el hidrocarburo o ácido carboxílico es un ácido mineral fuerte, normalmente líquido. El ácido sulfúrico constituye un ácido mineral preferido empleado en la composición ácida, si bien son altamente útiles las mezclas de ácido sulfúrico con otros ácidos inorgánicos pesados tales como el ácido fosfórico. En alternativa, la composición puede estar exenta de ácido sulfúrico, y puede emplearse ácido fosfórico solo. Los ácidos concentrados que se encuentran en el mercado son adecuados, tales como la concentración de 96% para el ácido sulfúrico y la de 85% para el ácido fosfórico. Cuando la mezcla de ácidos inorgánicos contiene más del 50% en volumen de ácido sulfúrico, considerando sólo los componentes de ácido sulfúrico y fosfórico de la composición, un constituyente esencial de la composición de ácido inorgánico reaccionada con el hidrocarburo es el trióxido crómico, conocido también como anhídrido ácido de cromo, que se emplea en una concentración de 1%-10% y preferiblemente de 1% a 6% en peso del componente ácido inorgánico. Cuando la composición de ácido inorgánico contiene un mayor volumen de ácido fosfórico que de ácido sulfúrico, el trióxido crómico puede substituirse en todo o en parte por dicromato sódico o potásico. Además el componente ácido inorgánico contiene de 10% a 25% en peso de agua que es necesaria para permitir una adecuada reacción del hidrocarburo alifático saturado con el ácido y el trióxido crómico o dicromato y que, además, es necesaria para un adecuado acondicionamiento de la superficie de plástico. Si, como resultado de la reacción con
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



hidrocarburo, la concentración de agua desciende por debajo de los niveles deseables indicados, puede ser fácilmente restablecida una vez terminada la reacción. Hay que insistir en que la composición de ácido inorgánico que reacciona con el hidrocarburo para formar el acondicionador de la presente invención no queda limitada a los componentes específicos descritos anteriormente, sino que puede contener varias sales adicionales como por ejemplo sulfato sódico o sulfato ácido de sodio que hasta ahora se han venido empleando en acondicionadores para superficies de plástico. La composición descrita de ácido inorgánico puede prepararse fácilmente mezclando los componentes dentro de los límites de proporciones establecidas.- -

El tratamiento o acondicionamiento de las superficies de plástico con el nuevo acondicionador se realiza en general sumergiendo el artículo que debe tratarse en un baño de acondicionador. Las condiciones específicas de tratamiento de la superficie de plástico variarán según el plástico particular empleado así como con el objetivo del tratamiento. Así, puede ser útil una más amplia gama de condiciones para hacer la superficie apta para impresión o para pintura que si debe hacerse apta para el recubrimiento electrolítico. En general, las condiciones óptimas para el tratamiento de la superficie de plástico se establecen experimentalmente. Como regla general, mayores temperaturas del baño y un tiempo de inmersión más largo originan unas mejores propiedades de adhesión hasta llegar a un máximo más allá del cual no puede obtenerse más perfeccionamiento. Para la mayoría de plásticos y particular-



mente en la preparación de superficies de plástico para recubrimiento electrolítico, se emplean elevadas temperaturas de baño, preferiblemente del orden de 60° a 100° C, con tiempos de inmersión que varían desde unos minutos hasta una hora. - - - - -

5.

Como se ha indicado antes, la presente invención es particularmente útil en la preparación de superficies de plástico para recubrimiento electrolítico. Si bien se han desarrollado una gran variedad de procedimientos para el recubrimiento electrolítico de superficies no conductoras y, en particular, de plásticos, suelen emplearse las mismas etapas generales. El recubrimiento de superficies de plástico suele llevarse a cabo usando las etapas siguientes: - - - - -

10.

1) Se limpia la superficie que debe recubrirse usando un baño ligeramente alcalino para quitar aceites, agentes de desmoldeo y huellas dactilares. - - - - -

15.

2) El material alcalino retenido por la superficie es neutralizado empleando un ácido débil y la superficie se enjuaga y limpia. - - - - -

20.

3) La superficie limpia se ataca luego químicamente con un acondicionador tal como el descrito. - - - - -

25.

4) La superficie acondicionada se sensibiliza con una solución de sal de estaño de fácil oxidación, como por ejemplo cloruro estannoso, que hace que el estaño sea absorbido en la superficie. - - - - -

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. - - - - -

5. 6) La superficie activada se somete luego a un recubrimiento anelectrolítico usando cobre, níquel o cobalto como metal. Ello se realiza sumergiendo la 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 plástico para lograr un recubrimiento continuo capaz de conducir electricidad. - - - - -

15. 7) La deposición anelectrolítica del 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 1,5 milésimas de pulgada. - -

20. 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 de plástico son bien conocidas en la técnica de recubrimientos electrolíticos, no se estima necesaria

25.



mayor descripción que la dada anteriormente para una total comprensión de la presente invención, ya que el acondicionador de la presente invención puede emplearse con el objeto de atacar la superficie plástica en todos los procedimientos hasta ahora desarrollados para el recubrimiento electrolítico de superficies plásticas. - - - - -

El acondicionador utilizado según la presente invención es útil en el ataque de todas las materias plásticas que tienen una multiplicidad de enlaces carbono-a-carbono, a uno por lo menos de cuyos átomos de carbono va enlazado también por lo menos un átomo de hidrógeno. El acondicionador utilizado según la presente invención es útil por tanto para atacar todos los materiales plásticos que hasta ahora se han empleado para el recubrimiento electrolítico. Los materiales plásticos adecuados que pueden atacarse con dicho acondicionador para hacerlos útiles para el recubrimiento electrolítico incluyen polímeros aromáticos de vinilo, tales como el poliestireno, interpolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polímeros estireno-acrilonitrilo, y polímeros estireno-butadieno; polímeros acrílicos tales como el metacrilato de polimetilo, plásticos celulósicos como por ejemplo el butirato de celulosa; resinas epoxi tales como los productos de reacción del bis-fenol-A con epiclorhidrina; resinas fenólicas tales como resinas de fenol y formaldehído; resinas poliéster tales como resinas alquídicas o resinas poliéster no saturadas así como resinas poliéster con enlaces transversales; poliuretanos; poliacetales; polímidas; poliamidas; policar-



- bonatos; poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, copolímeros etileno propileno, copolímeros etileno-ácido acrílico e ionómeros; óxidos de polifenileno; polisulfonas; y resinas vínicas como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno y fluoruro de polivinilo.
5. La superficie de polímero tratada puede ser la de un termoplástico así como una resina de termofraguado. El plástico puede, además, contener cargas inorgánicas inertes, tales como fibra de vidrio, amianto, talco, carbono, sílice y sales metálicas pesadas. Particularmente preferidas para los fines del recubrimiento electrolítico son las resinas aromáticas de vinilo, resinas poliacetal, resinas poliamida, resinas policarbonato y resinas poliolefina. - - - -
- 10.

- En la actualidad no existe una clara comprensión de la sorprendente mejora en la fuerza de unión de metal a plástico obtenida con el uso de la invención. Así, no está claro cuales de los componentes del acondicionador originan la adhesión grandemente mejorada del metal recubierto al substrato plástico, y de qué manera se realiza esta adhesión mejorada. No obstante, se ha establecido que usando la presente invención, la adhesión medida mediante un ensayo de tracción puede aumentarse desde la fuerza de unión considerada hasta ahora excelente, de 5 a 14 libras por pulgada a una fuerza de unión de 15 a 40 libras por pulgada. Al medir la fuerza de unión por el ensayo de tracción, se practican dos cortes paralelos en el recubrimiento metálico, separados en media pulgada, se practica un corte
- 15.
- 20.
- 25.



vertical adicional para formar una oreja; luego un extremo de la oreja resultante es elevado lo suficiente para permitir que sea agarrada por una máquina de ensayo de tracción; se coloca luego la 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. - - - - -

La utilidad de la presente invención no está, desde luego, limitada al acondicionamiento de superficies de materiales plásticos para recubrimiento electrolítico. El acondicionador es útil para preparar superficies de materiales plásticos para aplicaciones de pintura, de impresión y recubrimientos similares. Se obtiene excelente adhesión de pinturas basadas en resinas alquídicas, resinas acrílicas, resinas vinílicas, a superficies de plástico cuando dichas superficies se tratan con el acondicionador según la presente invención. - - - - -

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

EJEMPLO 1 -- PREPARACION DEL ACONDICIONADOR

A 500 ml de composición de ácido inorgánico que consistía en 40% en peso de ácido sulfúrico (concentración 96%), 39,5% de ácido fosfórico (concentración 85%), 3% de trióxido crómico y 17,5% de agua, se añaden 18 g de un aditivo que consiste en 64% en peso de trióxido crómico y 36%



- de sulfato ácido de sodio. La solución ácida se calienta a 80°C y lentamente se añade a la solución ácida un 3% basado en el volumen de la composición ácida, de un alcohol o espíritu mineral obtenible en el mercado que tiene un punto de ebullición de 159°-193°C y consiste predominantemente en cicloparafinas C₁₁-C₁₅. Se origina una exotermia con concomitante desprendimiento de gas, elevando la temperatura a unos 85°C. Después de unas dos horas no se observa exceso de alcohol mineral y cesa el desprendimiento de gas,
5. indicando una conversión completa del alcohol mineral en productos de oxidación. Durante la reacción, aproximadamente 9% en peso de la mezcla de reacción, de agua es volatilizada de la mezcla de reacción. El acondicionador resultante puede usarse directamente para el tratamiento de superficies de plástico o puede almacenarse y usarse posteriormente.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2 - RECUBRIMIENTO ELECTROLITICO

- Una placa de polipropileno de 3 x 2 x 0.100 pulgadas moldeada a partir de polipropileno cristalino que se halla en el mercado, que contiene 0,5% en peso de Triton X-100, un detergente no iónico, que se halla en el mercado, de isoctilfenilpolietoxietanol, se coloca sucesivamente en el acondicionador del ejemplo 1 a 85°C durante diez minutos; en una solución sensibilizante de cloruro estannoso que contiene 30 g por l de SnCl₂.2H₂O y 10 ml por l de HCl concentrado a temperatura ambiente durante 30-60 segundos;
- 20.
- 25.
- en una solución activadora que contiene 0,05 g por l de PdCl₂.2H₂O y 10 ml por l de HCl concentrado por un periodo de uno a dos minutos a temperatura ambiente; y en una so-



5. lución de recubrimiento de cobre anelectrolítica que contiene por l: 29 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 40 g de hidróxido sódico, 140 g de sal de Rochelle y 166 g de formaldehído (solución al 37%). Entre cada una de las inmersiones la placa es enjuagada completamente con agua desionizada. La placa resultante, después de lavada en agua, se recubre electrolíticamente con cobre durante unos 20 minutos a una densidad de corriente de aproximadamente 30 amp/por pie cuadrado, originando un recubrimiento de 0,001" de cobre sobre la placa. La fuerza de tracción del recubrimiento obtenido es de 29 libras/pulgada. - - - - -

15. Repitiendo el ejemplo precedente y usando un acondicionador que tenía la misma composición que el acondicionador del ejemplo 1 menos la reacción con espíritus minerales, se obtuvo una fuerza de unión de 14 libras/pulgada.

EJEMPLO 3

20. Se repite el procedimiento del ejemplo 2 excepto que se emplea una placa de interpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) que se encuentra en el mercado (Cycolac 3510) en vez de la placa de polipropileno. Usando el acondicionador del ejemplo 1 a 85° durante tres minutos, se obtiene un recubrimiento de cobre que tiene una fuerza de unión de 14-16 libras/pulgada mientras que en ausencia de la modificación con espíritu mineral, el acondicionador del ejemplo 1 origina una fuerza de unión de 8-10 libras/pulgada. - - - - -



EJEMPLO 4

5. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, se desengrasa una placa de polipropileno, se neutraliza y ataca con el acondicionador del ejemplo 1. Después de lavada y secada la superficie atacada, se sumerge la placa en una laca acrílica que se halla en el mercado (Lucite 4625LH). La placa así pintada se seca al aire durante 48 horas. Se obtiene un recubrimiento uniforme, de un espesor aproximado de 0,001" de pintura acrílica roja. El rayado de una

10. sección del recubrimiento seguido de la prueba con cinta de plástico autoadhesiva (Scotch tape) no pudo levantar nada de pintura de la sección rayada. - - - - -

EJEMPLO 5

15. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, un polipropileno cristalino que se halla en el mercado y que contiene 40% de asbesto es recubierto electrolíticamente de la forma que se hizo con la placa indicada en el ejemplo 2. Usando el acondicionador del ejemplo 1 se obtiene una fuerza de unión de 20 libras/pulgada, mientras que sin la modificación de espíritu mineral se obtiene una fuerza de unión

20. de 11,2 libras/pulgada. - - - - -

EJEMPLO 6

25. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, se recubre electrolíticamente un polipropileno cristalino que se halla en el mercado, y que contiene 30% de BaSO₄. Se obtiene una fuerza de unión de 25 libras/pulgada. - - - - -



EJEMPLO 7

A la mezcla de ácidos inorgánicos del ejemplo 1, se añadió 1,0% en volumen de ácido piválico (ácido trimetilacético). No se observó exotermia. Después de haberse volatilizado el exceso de agua, se siguió el procedimiento del ejemplo 2. La parte recubierta tenía una fuerza de unión de 19 libras/pulgada. - - - - -

EJEMPLOS 8 y 9

Se repitió el ejemplo 7, excepto que se substituyó el ácido piválico por, respectivamente, 1,0% en volumen de ácido neoheptanoico y 1,0% de ácido neotetradecanoico. En ambos casos se observó exotermia indicadora de mayor oxidación. En estos ejemplos se obtuvieron fuerzas de unión de 18-20 libras/pulgada. - - - - -

15. EJEMPLO 10

Se preparó un acondicionador como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que la mezcla de ácido contenía 431 g de ácido fosfórico al 85%, 86 g de ácido sulfúrico al 96%, 15,3 g de trióxido crómico y 10,5 g de dicromato potásico. Siguiendo el procedimiento de recubrimiento del ejemplo 2, se obtuvo una fuerza de unión de 30 libras/pulgada. - -

EJEMPLO 11

25. Se preparó un acondicionador como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que la mezcla ácida contenía 431 g de ácido fosfórico al 85%, 86 g de ácido sulfúrico al 96% y 25 g de dicromato potásico. Siguiendo el procedimiento de



recubrimiento del ejemplo 2, se obtuvo una fuerza de unión de 25 libras/pulgada. - - - - -

- Los ejemplos precedentes han ilustrado la preparación del nuevo acondicionador utilizado según la presente invención, la utilización del acondicionador para preparar las superficies de plástico para el recubrimiento electrolítico y pintura así como las superiores propiedades obtenidas con las superficies de plástico recubiertas electrolíticamente y pintadas cuando se usa la presente invención. Se apreciará que los procedimientos específicamente ilustrados pueden emplearse igualmente bien con otros plásticos dentro del alcance de la presente invención y que la composición de ácido que reacciona con el hidrocarburo alifático saturado así como el hidrocarburo alifático pueden variarse dentro del alcance de la presente invención para redundar en la mejora demostrada de la fuerza de unión de metales y pinturas así como otros recubrimientos para superficies de plástico. Los ejemplos anteriores deben considerarse como ilustrativos de la invención, y no se pretende limitar el alcance de la invención a los mismos, siendo obvias muchas variaciones y modificaciones de los procedimientos y materiales empleados en los ejemplos para los expertos en la técnica. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

N O T A

- Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanías, las siguientes: - - -
- 25.

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

1.- Procedimiento para preparar artículos de plás-



- tico recubiertos con metales, pinturas y similares, particularmente por electrodeposición del metal sobre el plástico, caracterizado porque comprende atacar la superficie del plástico con un acondicionador obtenido mezclando una composición de ácido inorgánico con de 0,1% a 6% en peso de un aditivo elegido de entre el grupo formado por: a) una fracción de petróleo que hierve entre 80° y 240°C rica en hidrocarburos alifáticos de cadena ramificada e hidrocarburos cíclicos saturados, b) olefinas que contengan un grupo neopentilo, y c) ácidos carboxílicos que contengan un grupo neopentilo, conteniendo dicha composición ácida por lo menos 60% en peso de la composición de un ácido mineral fuerte normalmente líquido, del 1% al 10% de un compuesto crómico hexavalente y de 10% a 25% de agua. - - - - -
- 5.
- 10.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido mineral se elige de entre el grupo formado por ácido sulfúrico, ácido fosfórico y mezclas de los mismos. - - - - -
20. 3.-Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la fracción de petróleo son alcoholes minerales en proporción de 0,5% a 6,0%. - - - - -
25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente de cromo hexavalente se elige de entre el grupo formado por trióxido crómico y dicromatos alcalinos. - - - - -
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de composición de ácido inor-



gánico y el aditivo tiene lugar a de 70° a 100°C. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aditivo es ácido piválico en proporción de 0,1% y 1,0%. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina que contiene un grupo neopentilo es diisobutileno en proporción de 0,2% a 2,0%. - -

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo de plástico se forma a partir de una poliolefina, un polímero aromático vinílico, un poliacetal o una poliamida. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo de plástico se forma a partir de un polímero de propileno cristalino o copolímero con etileno. - - - - -

10.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ARTICULOS DE PLASTICO RECUBIERTOS CON METALES, PINTURAS Y SIMILARES". -

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

BARCELONA, - 3 MAYO 1968

P. A. M. CURELL SUÑOL

ct.