

Pp- 39.247

U.S. 663.514

ICE(AHS)

357518

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~: norteamericana

con domicilio en Independen Mall West, Filadelfia, Estado de Pensilvania, Estados Unidos de América.

por: UN METODO DE METALIZAR SELECTIVAMENTE SUPERFICIES DE ARTICULOS (Clase Internacional



Este invento se refiere a métodos para metalizar superficies.

5 Son bien conocidos numerosos métodos que hacen posible que un metal sea aplicado como chapeado o revestimiento sobre artículos metálicos, plásticos o poliméricos sintéticos. Entre estos métodos se encuentran la metalización en vacío, el revestimiento químico o no electrolítico (sin corriente eléctrica) y el revestimiento electrolítico de tipo convencional. Este invento es particularmente útil en métodos de revestimiento que emplean un baño ácido, un agente corrosivo ácido, y soluciones ácidas de revestimiento previo.

10 Son conocidos diversos materiales en calidad de composiciones de formación de reserva o para evitar la deposición sobre ciertos lugares. Sin embargo, una desventaja importante en ciertas de estas composiciones de recubrimiento es la presencia de un disolvente orgánico que es perjudicial para superficies plásticas y, consiguientemente, dichas composiciones de recubrimiento son indeseables cuando el sustrato que ha de ser revestido es un artículo polimérico sintético o plástico. Por otra parte, las composiciones de recubrimiento susceptibles de ser eliminadas con agua son igualmente indeseables dado que dichos recubrimientos serán separados en un baño de revestimiento ácido. Además, otras composiciones formadoras de reserva conocidas son separables solo con disolventes orgánicos que son similarmente perjudiciales para las superficies plásticas. Las composiciones formadoras de reserva eliminables a mano implican una tarea larga y ardua, especialmente cuando el sustrato que ha

15

20

25

30



de ser revestido contiene depresiones abruptas o estructura moldeada dentro de la superficie, tal como pequeños elementos reflectores de una lente de farol trasero.

5 Este invento se dirige a una mejora en el revestimiento con metal de superficies de artículos en que una porción de la superficie que no ha de ser revestida es reservada con un recubrimiento que evita la deposición, y el artículo es sumergido en un baño de revestimiento ácido, agente corrosivo ácido, o baño de tratamiento ácido de revestimiento previo. La mejora comprende aplicar a la superficie que ha de ser reservada un recubrimiento que impide la deposición a base de un copolímero resistente a los ácidos en que el copolímero se prepara a partir de (1) al menos un ácido seleccionado del grupo que consiste en 10 ácidos monocarboxílicos insaturados y ácidos dicarboxílicos insaturados y (2) al menos otro monómero polimerizable insaturado.

20 Un objeto principal de este invento es crear, en calidad de capa de reserva en un procedimiento de revestimiento selectivo, una composición de recubrimiento resistente a los ácidos que es fácilmente separable por un agente que no tendrá un efecto perjudicial sobre la superficie del artículo plástico.

25 Otro objeto de este invento es emplear como reserva una composición de recubrimiento que es fácilmente separable con una solución alcalina, y evitar de esta manera la separación a mano, disolventes orgánicos perjudiciales, y una manipulación larga del artículo acabado.

30 Un objeto adicional es crear una composición formadora de reserva que es aplicada con facilidad al



substrato por técnicas convencionales.

Todavía un objeto adicional de este invento es crear, como capa de reserva o que impide la deposición, una composición de recubrimiento que puede ser secada en
5 aire a la temperatura ambiente.

Estos y otros objetos resultarán evidentes en la siguiente descripción del invento y en las reivindicaciones.

Materiales de sustrato típicos que pueden ser reservados para subsiguiente metalización son diversos
10 metales, y artículos plásticos o poliméricos sintéticos tales como policarbonatos, poliésteres, polímeros fluorocarbonados, polímeros acrílicos, resinas de ABE (acrilonitrilo-butadieno-estireno), poli(cloruros de vinilo), poli-
15 sulfonas, poliacetales, poli(óxidos de fenileno), resinas epoxídicas, y poliolefinas tales como polipropileno. Aunque las composiciones formadoras de reserva de este invento están proyectadas principalmente para ser aplicadas a
20 substratos plásticos, las composiciones son también reservas eficaces cuando se aplican a otros numerosos materiales que han de ser revestidos, tales como metales u otras superficies conductoras.

La composición formadora de reserva de este invento es un recubrimiento resistente a los ácidos que es
25 aplicada a la superficie que ha de ser protegida por medios convencionales, acto seguido es secada, y subsiguientemente es eliminada por un agente alcalino. Las composiciones de recubrimiento que impiden la deposición son una clase conocida de materiales. las composiciones de recubrimiento
30 de reserva o que impiden la deposición preferidas son dis-



persiones acuosas de copolímeros vinílicos que contienen al menos 4% en peso, con relación a los monómeros totales, de un ácido carboxílico. Más particularmente, los copolímeros se preparan por polimerización en emulsión de una mezcla de monómeros que contiene al menos dos de los siguientes tipos de materiales polimerizables: (a) un éster de un ácido monocarboxílico insaturado o dicarboxílico insaturado, particularmente acrilatos y metacrilatos, (b) un ácido monocarboxílico insaturado o dicarboxílico insaturado, y (c) otros monómeros insaturados polimerizables que no obstaculizarán la resistencia a los ácidos del copolímero final.

Los monómeros del tipo (a) son ilustrados por ésteres acrílicos y metacrílicos en que el resto alcohólico del éster se deriva de un alcohol alifático saturado, especialmente un alcohol que tiene 1 a 18 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, ter-butanol, cualquiera de los pentanoles, hexanoles, octanoles, decanoles, dodecanoles, hexadecanoles y octadecanoles. Entre los ésteres monoméricos de los ácidos acrílicos y metacrílicos que han mostrado ser máximamente satisfactorios, están los ésteres alcohólicos en que el grupo alcohilo contiene 1 a 8 átomos de carbono y están ilustrado por: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo y metacrilato de butilo.

Los ácidos del tipo (b) pueden utilizarse en cantidades desde 4% hasta aproximadamente 35% en peso de los monómeros totales utilizados. Ácidos representativos son cualquier ácido insaturado tal como ácido acrílico,



ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumérico, ácido
aconítico, ácido crotónico y ácido itacónico, Opcional-
mente, el polímero en emulsión puede contener uno o más
monómeros del tipo (c) seleccionados del grupo que consis-
5 te en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo,
estireno, vinil-tolueno (orto, metao para), cloruro de
vinilo o cloruro de vililideno. Como se pretende que el
polímero en emulsión sea resistente a los ácidos, se de-
berá evitar cualquier cantidad importante de monómeros
10 que contengan amina.

Los copolímeros utilizados en este invento son
bien conocidos y son preparados preferiblemente por copo-
limerización en emulsión convencional de los diversos mo-
nómeros en las proporciones deseadas. Técnicas para pre-
15 parar polímeros acrílicos en emulsión están descritas en
las patentes USA números 2.754.280 y 2.795.564. Así, los
monómeros pueden ser emulsificados con un agente disper-
sante aniónico, catiónico o no iónico, utilizándose apro-
ximadamente 0,5% a 10% del mismo con relación al peso de
20 monómeros totales. El monómero ácido es, desde luego,
soluble en agua, de manera que el agente dispersante sir-
ve para emulsificar el otro monómero. Un iniciador de
polimerización del tipo de radicales libres, tal como per-
sulfato de amonio o de potasio, puede ser utilizado solo
25 o en unión con un acelerador, tal como metabisulfito de
potasio o tio-sulfato de sodio. El iniciador y el acele-
rador, citados comúnmente como catalizadores, pueden uti-
lizarse en proporciones de 0,5 a 2% de cada uno basadas
en el peso de los monómeros que han de ser copolimerizados.
30 La temperatura puede ser desde 0°C hasta aproximadamente



60°C o más, tal como es convencional.

5 Agente dispersantes apropiados incluyen tipos
aniónicos representados por las sales de sodio de los sul-
ratos de ácido graso superior tales como alcohol lauríli-
co, las sales de ácidos grasos superiores, tales como los
oleatos o estearatos, o morfolina, trietanolanina o etanol-
aminas mixtas, o cualquiera de los tipos no iónicos tales
como alcohol-fenoles modificados con óxido de etileno, de
10 los cuales es representativo el ter-octilfenol modifica-
do con 20 a 40 unidades de óxido de etileno, alcoholes
grasos superiores modificados con óxido de etileno, tales
como alcohol laurílico que contiene 20 a 50 unidades de
óxido de etileno, mercaptanos de cadena larga modificados
similamente, ácidos grasos, aminas, o similares.

15 La viscosidad intrínseca de los polímeros emplea-
dos en este invento oscila entre aproximadamente 0,05 y
aproximadamente 0,5 y preferiblemente entre 0,1 y 0,2,
cuando se mide en acetona a 25°C.

20 La dispersión de polímero en emulsión puede ser
aplicada a la zona del artículo plástico que será reser-
vada por técnicas convencionales tales como pulverización,
aplicación con brocha, aplicación con rodillo, u otros mé-
todos apropiados. Un método preferido de aplicar la compo-
sición formadora de reserva del invento es mediante un
25 equipo de pulverización automático. Se puede utilizar un
recubrimiento polimérico de desde aproximadamente 0,0075
hasta aproximadamente 0,3 mm de espesor, y se prefieren
desde 0,025 a 0,075 mm. La protección es inadecuada si el
recubrimiento es demasiado delgado y la eliminación es
30 prolongada indebidamente si el recubrimiento es demasiado



grueso. Después de aplicar el polímero en emulsión sobre el artículo plástico, el recubrimiento polimérico es secado en aire. Generalmente, esto requiere solamente unos pocos minutos pero el tiempo específico depende parcialmente del espesor del recubrimiento. Desde luego, el tiempo de secado puede ser acderado por aplicación de calor a la superficie del artículo plástico.

En el momento apropiado durante el ciclo de revestimiento, la composición protectora que impide la deposición es eliminada con un agente alcalino. Los agentes eliminadores preferidos son agentes limpiadores amoniacales tales como una solución al 2-15% de hidróxido de amonio. Sin embargo, se estiman apropiadas otras bases tales como trietilamina, etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina y trietanolamina en una solución al 5 al 10% o en cualquier otra concentración. Si se utilizan soluciones de hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio en calidad de agente separador, la eliminación del recubrimiento que impide la deposición será facilitada empleando agua bajo alta presión.

Los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes están en peso a menos que se indique otra cosa, son ilustrativos del invento.

Ejemplo A.- Se preparó un copolímero en emulsión con la siguiente composición porcentual empleando 3% de laurisulfato de sodio (basado en el peso total de los monómeros) en calidad de emulsificador y una técnica convencional de polimerización en emulsión:



	<u>Porcentaje</u>
Acrilato de butilo	45
Metacrilato de metilo	27
Estireno	15
5 Acido metacrílico	13

La concentración final de sólidos poliméricos de la dispersión era de 38%. La viscosidad intrínseca del copolímero era de 0,15, cuando se midió en acetona a 25°C.

10 Ejemplo B.- Se repitió el Ejemplo A con los siguientes cambios:

15 Emulsificador - se utilizó 4% (basado en el peso total de los monómeros) de octilfenol modificado con un promedio de 30 grupos de óxido de etileno en lugar de lauril sulfato de sodio.

Monómeros - Estos monómeros fueron utilizados en lugar de los enumerados en el Ejemplo 1:

	<u>Porcentaje</u>
Metacrilato de metilo	50
20 Acrilato de butilo	38
Acido metacrílico	12

La concentración final de sólidos poliméricos de la dispersión de polímero era de 39%.

25 Ejemplo C.- Se preparó un copolímero en emulsión con la siguiente composición porcentual empleando 6% (basado en el peso total de monómeros) de octilfenol modificado con un promedio de 40 unidades de óxido de etileno en calidad de emulsificador y una técnica convencional de polimerización en emulsión:



	<u>Porcentaje</u>
Acrilato de 2-etil hexilo	24
Estireno	70
Acido itacónico	6

5 La concentración final de sólidos de la dispersión era de 40%.

 Ejemplo D.- Se repitió el Ejemplo C con los siguientes cambios:

10 Emulsificador - Se utilizó 3%(basado en el peso total de los monómeros) de octilfenol modificado con un promedio de 30 unidades de óxido de etileno.

 Monómeros - Estos monómeros fueron utilizados en lugar de los enumerados en el Ejemplo C:

	<u>Porcentaje</u>
15 Metacrilato de metilo	49
Acrilato de 2-etilhexilo	41
Acido metacrílico	10

 La concentración final de sólidos de la emulsión era de 35%

20 Ejemplo 1 .- Este ejemplo es ilustrativo de un procedimiento completo de revestimiento selectivo que emplea la mejora de este invento. En una barra limpia de poli(metacrilato de metilo), la zona que ha de ser revestida es reservada con una capa de reserva metálica formada electrolíticamente y el copolímero en emulsión del

25 Ejemplo A es aplicado por pulverización para obtener un recubrimiento que impide la deposición de 0,05 mm de espesor. La capa de reserva metálica formada electrolíticamente es eliminada acto seguido y la barra es secada en

30 aire. Utilizando otra capa de reserva metálica formada



electrolíticamente para proteger el recubrimiento que impide la deposición, se pulveriza una composición imprimadora de copolímero de butadieno adhesiva solo sobre las zonas que han de ser revestidas. La capa de reserva metálica es eliminada y el imprimador es acto seguido secado en estufa. Las barras imprimadas selectivamente son sumergidas durante 2 a 5 minutos en una mezcla ácida compleja fría que contiene ácido crómico que está descrita en la página 65 de "The Iron Age", 11 de agosto de 1966. Acto seguido, las barras son enjuagadas en agua corriente y son sumergidas en un baño débil neutralizador de ácido durante aproximadamente 0,5 minutos para neutralizar cualquier cantidad de ácido residual. Las barras son sumergidas acto seguido en una solución sensibilizadora de SnCl₂ durante aproximadamente 1 minuto en que una sal metálica fácilmente oxidada es adsorbida sobre las superficies imprimadas de las barras. Acto seguido, las barras son enjuagadas y sumergidas en una solución activadora de paladio durante aproximadamente 1 minuto en que se deposita una sal de metal noble sobre la superficie por reacción con el sensibilizador, y se enjuaga. En este momento, las barras fueron sumergidas en una solución al 5% de hidróxido de amonio durante 5 ó 10 minutos para eliminar la composición que impide la deposición, seguido por un enjuagado a fondo. Acto seguido, las barras son sumergidas en una solución de cobre no electrolítico durante aproximadamente 10 a 30 minutos para depositar químicamente una película de cobre conductora densa sobre las superficies imprimadas de las barras. Esta solución de cobre no electrolítico es alcalina y reblandecerá el recubrimiento que impide la deposición



si no ha sido eliminado antes, pero es posible dejar la composición que impide la deposición en esta solución, si se desea). Finalmente, las barras son colocadas en un baño ácido de revestimiento electrolítico de cobre brillante, y se deposita electrolíticamente sobre las barras una capa de cobre de aproximadamente 0,0125 a 0,038 mm de espesor. El revestimiento electrolítico se lleva a cabo durante aproximadamente 30 minutos con una densidad de corriente de 6,2 amperios por dm².

10 Un revestimiento final de níquel, cromo, latón, oro o cualquiera de los otros metales susceptibles de ser depositados electrolíticamente, puede ser aplicado además del cobre.

15 En un procedimiento opcional, el recubrimiento que impide la deposición fue eliminado por una solución al 10% de trietanolamina después del revestimiento final.

Los artículos poliméricos revestidos electrolíticamente de este invento pueden ser utilizados para piezas de automóviles (particularmente piezas revestidas selectivamente, tales como conjuntos de lente de farol trasero que tienen facetas chapeadas selectivamente), herramientas, y herrajes para marina y para instalaciones sanitarias. En particular, pueden ser utilizados para envolventes para luces traseras y de marcha atrás para automóviles, envolventes para calefactores, paneles de instrumentos, rejillas de radiador para automóviles, manillas para puertas, faros, tapacubos, espejos retrovisores, placas de tapa para radios y para relojes, compartimientos de guantera, botones de control, guarniciones, tapas de articulaciones para asientos, cubiertas y manillas para grifos, rebordes para desagües,



blasones, filtros para fregaderos, piezas para distribuidores de jabón, herrajes para laboratorios, chinchetas, brzos para carros de máquina de escribir, palancas, cuerpos para plumas y una matriz, u otros objetos moldeados.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 28 de agosto de 1967, Nº 663.514, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

15 1.-Un método de metalizar selectivamente superficies de artículos en que una porción del artículo que no ha de ser revestida es reservada con una composición que impide la deposición, y dicho artículo es sumergido en un baño de revestimiento ácido, un agente corrosivo ácido, o un baño de tratamiento ácido de revestimiento
20 previo, caracterizado por aplicar sobre la superficie que



5 ha de ser reservada un recubrimiento de un copolímero resistente a los ácidos preparado a partir de al menos un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos insaturados y ácidos dicarboxílicos insaturados en que el copolímero contiene al menos 4% en peso, con relación al total de monómeros, de dicho ácido.

10 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque dicho copolímero es una dispersión acuosa preparada a partir de (a) al menos un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos insaturados y ácidos dicarboxílicos insaturados y (b) al menos un éster seleccionado del grupo que consiste en acrilatos y metacrilatos.

15 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2 caracterizado porque (a) es ácido metacrílico.

4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2 caracterizado porque dicho copolímero es una dispersión acuosa preparada a partir de ácido metacrílico, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y estireno.

20 5.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque dicho artículo es de un material plástico o polimérico sintético.

25 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dicho material plástico o polimérico sintético está seleccionado del grupo que consiste en policarbonatos, poliésteres, polímeros fluorocarbonados, polímeros acrílicos, resinas de acrilonitrilo, butadieno y estireno, poliacetales, polisulfonas, poli (cloruros de vinilo), poli(óxidos de fenileno), resinas

30



eposídicas y poliolefinas.

5 7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6 caracterizado porque dicho plástico es una resina polimérica acrílica preparada a partir de metacrilato de metilo.

8.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho recubrimiento es separado subsiguientemente por un agente alcalino.

10 9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque dicho agente alcalino es una solución acuosa de hidróxido de amonio.

10.- Un método de acuerdo con la reivindicación 8 caracterizado porque dicho agente alcalino es una amina.

15 11.- UN METODO DE METALIZAR SELECTIVAMENTE SUPERFICIES DE ARTICULOS.

Taly como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 OCT.

P.A.

Alfonso de Elzabur
For. 10047

2.10.68

TRRR(-