



| | |
|-----------------|---|
| SECCION TECNICA | |
| INDICACION | C |
| CLASE | B |
| | G |

CAS ARL 143

PATENTE
DE
INVENCIÓN

367664

por "PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR RECUBRIMIENTOS METÁLICOS SOBRE MATERIALES PLÁSTICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al revestimiento de materiales plásticos con metal por electroplastia y a los materiales plásticos así revestidos.

- Cada vez se electrochapean más con metales,
5. particularmente con cromo depositado sobre níquel, artículos de material plástico. Antes del chapeado, las superficies del artículo han de tratarse para hacerlas eléctricamente conductores y también para modificarlas de modo que el metal electrodepositado se adhiere bien
10. a ellas. Se conocen bien métodos para lograr esto (véase, por ejemplo, H. Narcus, "Metallising of Plastics",

**POOR
QUALITY**



= 2 =

Reinhold, 1960).

- Primeramente se preacondiciona el artículo, es decir, se mordentan sus superficies con una substancia para facilitar la adherencia con los revestimientos que se aplicarán más tarde. La substancia utilizada depende del tipo de material plástico que se mordente: de ordinario, se usa una mezcla de bicromato potásico, ácido sulfúrico y agua, complejos de sodio-naftaleno-tetrahidrofurano, una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, ácido nítrico o disolventes orgánicos (como acetona, por lo general con hidroquinona y pirocatecol). Este tratamiento químico puede complementarse o substituirse con una operación de limpieza mecánica, en la que las superficies se liden por volteo del artículo en un polvo abrasivo (algunas veces con agua) o por "soplado de vapor" con partículas finísimas de material abrasivo en un chorro de aire y agua. A continuación, en las fases llamadas de "sensibilización" y "activación", se aplica al artículo una capa de metal conductora de la electricidad, algunas veces por medio de pinturas que contienen polvo metálico, por rociadura de polvos metálicos o por deposición electrónica en vacío, pero de ordinario depositando el metal de una solución o de su sal por reducción química. Una película de paladio o de plata se deposita sumergiendo el artículo en una solución de cloruro
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



- estannoso u otra fuente de iones de estaño y luego en una solución, por ejemplo, de cloruro de paladio o de nitrato de plata. A veces el nitrato de plata se usa en solución acuosa amoniacal, en presencia de un agente reductor orgánico (como un aldehído), con tratamiento previo por medio de cloruro estannoso o sin dicho tratamiento previo. A continuación se aplica cobre o níquel por deposición no electrolítica y luego se aplica níquel por electrochapeado, seguido, si es preciso, de cromo.
- 5.
10. En vez de aplicar por electrochapeado níquel, se puede depositar también plata, paladio u otro. En ciertas circunstancias, cuando las superficies del artículo de plástico se han tratado apropiadamente, puede prescindirse de la deposición no electrolítica de cobre o de níquel y en vez de ello se electrochapea el artículo con cobre.
15. Tradicionalmente, las capas de electrochapeado que se aplican a los artículos de plástico están sólo ligeramente solicitadas en tensión y esta solicitud no es mayor de unos 1500 kg/cm².
20. Los materiales termoplásticos que se han electrochapeado incluyen principalmente los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), pero también las poliolefinas, los polimetacrilatos y los policarbonatos. Para algunos fines, es deseable utilizar materiales plásticos termofraguados, que, a diferencia de muchos
- 25.



- materiales termoplásticos, no se ablandan ni fluyen a temperaturas moderadamente altas. Sin embargo, los métodos que, cuando se aplican a los materiales termoplásticos, dan níquel o cobre electrodepositados que
5. tienen adhesión adecuada al sustrato, suelen ser insatisfactorios cuando se los aplica a los materiales plásticos termofraguados, pues el níquel, el cobre y ciertos otros metales electrodepositados se adhieren insuficientemente para resistir a los cambios dimensionales que se producen por el calentamiento y el enfriamiento repetidos, mientras que si el revestimiento se perfora accidentalmente, el metal electrochapeado se descama en torno a la perforación. A causa de que
10. el níquel o el cobre electrochapeados fallan en la adherencia, el revestimiento de cromo sobrepuesto se descama fácilmente con ellos.
- 15.

- Rocientemente se ha sugerido que los revestimientos metálicos que se depositan electrolíticamente sobre los materiales plásticos, en particular los
20. poli-(oximetileno), se pueden adherir firmemente y resistir cambios grandes y repetidos de temperatura con tal de que estos revestimientos metálicos tengan una ductilidad y una resistencia a la tracción (es decir, la fuerza mínima de tensión aplicada necesaria para
25. romper la película) que estén por encima de ciertos



valores y con tal de que los artículos revestidos tengan una resistencia a la compresión dentro de un intervalo específico.

- Ahora se ha descubierto que el níquel, el
5. cobre, la plata, el paladio o el oro depositados electro-líticamente se adhieren bien a los materiales plásticos, y en particular a los materiales plásticos termofragua-dos, con tal de que la capa depositada electrolíticamen-te esté muy solicitada en tensión.
10. La solicitud en tensión está asociada con la condición de que el revestimiento metálico se deposite de modo que, mientras el substrato pueda deformarse, el revestimiento se contraiga; al paso que la carga de compre-sión está asociada con la condición contraria, la de que
15. el revestimiento tenga tendencia a dilatarse.
- Este invento proporciona un artículo de material plástico revestido de una película adherente y muy densa, depositada electrolíticamente, de cobre, níquel, plata, paladio u oro, película que tiene una so-
20. licitud media en tensión de 2000 kg/cm² a lo menos y pre-ferentemente de 2300 kg/cm² a 10 000 kg/cm².
- La película muy densa puede ser de cobre y, con ventaja, hallarse inmediatamente superpuesta a una película, aplicada por deposición no electrolítica,
25. de paladio o de plata. La película muy densa puede ser



también de plata, de paladio o de oro, y en especial de níquel; tal película se aplica convenientemente sobre una película, aplicada por deposición no electrolítica, de níquel o de cobre. Por lo general es más conveniente

5. que tal película sea de níquel, pues los baños no electrolíticos de cobre tienden a ser menos estables que los baños no electrolíticos de níquel. Estas películas de níquel o de cobre, aplicadas por deposición electrolítica, se hallan a su vez, de preferencia, inmediatamente sobre una película, aplicada por deposición no electrolítica, de paladio p de plata.
- 10.

Las películas muy densas son a veces opacas. En tales casos pueden depositarse electrolíticamente sobre ellas una película brillante, ligeramente densa,

15. de níquel, de cobre, de plata, de paladio o de oro, es decir, una película con una carga media de tensión no superior a 1500 kg/cm^2 , y preferentemente de 1050 kg/cm^2 a 1400 kg/cm^2 . Sin embargo, el espesor medio de esta película ligeramente densa, junto con cualquier película consecutiva de metal depositada electrolíticamente, no debe exceder, por ejemplo, de unas diez veces el espesor de la película muy densa, para que no se pierdan las ventajas del invento.
- 20.

25. Cuando la película muy densa es de níquel, puede depositarse electrolíticamente sobre ella una pe-



lícula de cadmio, de estaño, de plata, de oro, de plomo o, particularmente, de cromo.

- El níquel, el cobre, la plata, el paladio y el oro pueden depositarse en ambas condiciones, es decir, con gran tensión o con ligera tensión, por el uso de baños de chapeado con composición y/o pH diferentes. Por ejemplo, los baños de níquel contienen de ordinario cloruro de níquel y sulfato de níquel, y las proporciones diferentes de iones de cloruro respecto a iones de sulfato favorecen la formación de níquel en condición más densa o menos densa: a igualdad de las demás circunstancias, cuando los iones de cloruro preponderan, el níquel está más denso, y cuando los iones de sulfato se hallan en mayoría, el níquel está menos denso. El uso de una solución chapeadora menos ácida (típicamente con un pH entre 5 y 6,8) favorece también la formación de una capa más densa que el uso de una solución con pH inferior a 5.
- 5.
- 10.
- 15.

- Para determinar la carga de tensión se dispone de varios métodos (véase, por ejemplo, el capítulo 14, de Kushner, en "Electroplater's Process Control Handbook", editado por D. Gardener Foulke y Francis D. Crane, publicado por Reinhold). Un método conveniente es el de Graham y Soderberg, descrito por Kushner. En este método, se dobla en un arco de radio de curvatura conocido acero en lámina delgada, de unos 7 cm de longi-
- 20.
- 25.



- tud y 1 cm de anchura, y se reviste de un barniz la superficie opuesta (interna), para impedir que el metal se deposite en ella. Se sujeta la lámina de acero firmemente a una base de plancha de acero de unos 3 mm de espesor, para evitar que se doble durante el chapeado, y luego se le electrodeposita níquel, cobre, plata, paladio u oro. Se retira la lámina de acero chapeada y se mide el cambio en el radio de curvatura causado por la resistencia de la película de metal electrodepositado a la tracción. El esfuerzo medio de tensión, S_a , puede hallarse por medio de la relación
- 5.
- 10.

$$S_a = \frac{E (t + d)^3}{3d(2t + d)} \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

15. donde
- t es el espesor de la base
 - d es el espesor del depósito,
 - E es el módulo de Young para la base y
- r_b y r_a son los radios de curvatura de la tira de acero laminar antes y después del chapeado.
- 20.

Para facilitar el electrochapeado, el material plástico debe contener un relleno; el relleno, como es lógico, debe ser inerte, es decir, resistente



al ataque de las diversas soluciones empleadas. Es también descable que el relleno se halle en cantidad importante, es decir, que el material plástico contenga 20 % a lo menos, y mejor 50 % a lo menos, del relleno, en volumen.

5. Los rellenos apropiados incluyen el caolín, que puede ser calcinado (moloquita), y el dióxido de titanio; pero se prefieren en particular las fibras de vidrio o de un material textil como un poliéster.

- El artículo de plástico debe ser mordentado,
10. preferentemente por medios químicos, a causa de que el acabado superficial del material de plástico mordentado mecánicamente puede ser deficiente a menos que se aplique por electrochapeado una capa muy gruesa de metal; pero aplicar tales capas no es económico, y además estas capas no se adhieren tan bien como las del espesor acostumbrado. Suelen ser aptas las mezclas de ácido crómico (bicromato potásico-ácido sulfúrico-agua).
 - 15.

- El procedimiento de este invento puede aplicarse a termoplastos, tales como una poliolefina, un poli-
20. metacrilato, un policarbonato, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno o una polisulfona; pero es particularmente apto para chapear materiales plásticos termofraguados y curados, en especial, los materiales de esta índole que se someten en el uso a temperaturas de
 25. 80° C a lo menos y que, en consecuencia, aún contienen



= 10 =

- do rellenos si es preciso, tienen un punto de distorsión térmica (medido según la norma británica 2732, método 102 G) de 80° C a lo menos. El material plástico termofraguado puede ser, por ejemplo, una resina epóxida curada,
5. es decir, obtenida curando una substancia que contenga por término medio más de un grupo 1,2-epoxídico por molécula, tal como un éter poliglicidílico o un éster poliglicidílico; un aminoplasto curado, como una resina de melamina-formaldehído; o un fenoplasto curado, como una
10. resina de fenol-formaldehído. El material plástico termofraguado y con relleno puede ser un laminado de fibra de vidrio. Tales laminados, electrochapeados con plata, paladio u oro, son útiles para los circuitos impresos.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.



= 11 =

EJEMPLO I

Los artículos de plástico empleados se prepararon a base de una composición de resina epóxida para moldeo, cuyos ingredientes eran:

| | | <u>Partes en peso</u> |
|-----|--|-----------------------|
| 5. | un éter poliglicidílico de bisfenol A, con un contenido de epóxido de 5 a 5,2 equivalentes por kg | 23,3 |
| 10. | bis-(4-aminofenil)-metano (agente de curado) | 6,3 |
| | "moloquita superfina" (relleno) | 60 |
| | cera de Montana modificada, expandida por la Hoechst con la designación "OP Wax" (agente desmoldeador) | 0,33 |
| 15. | fibras de vidrio, tratadas con silano (relleno) | 10 |

En lugar de la cera de Montana modificada, pueden usarse otros agentes desmoldeadores, como el estearato cálcico, el monoestearato de glicerol, el ácido esteárico o la cera de carnauba. Los artículos se formaron mediante moldeo de transferencia, con un tiempo de moldeo de tres minutos y a la temperatura de 165° C. Se



utilizó precalentamiento de radiofrecuencia.

Al final de cada una de las etapas que siguen, se lavaron los artículos con agua destilada.

Mordentado

5. Las piezas de moldeo así preparadas se mordentaron por sumersión durante 10 a 20 minutos, a la temperatura ambiente o mejor a 65°C, en una mezcla de 11 g de bicromato potásico, 250 cc de agua destilada y 750 cc de ácido sulfúrico concentrado.

10. Sensibilización

Las piezas de moldeo mordentadas se sumergieron por 2 a 4 minutos y a la temperatura ambiente en una solución de 10 g de cloruro estannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 40 cc de ácido clorhídrico concentrado en 1 litro de agua destilada; y luego, por 3 a 5 minutos y a la temperatura ambiente o a 35°C, en una solución de 1 g de cloruro de paladio ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 10 cc de ácido clorhídrico concentrado en 4 litros de agua destilada.

15.

Chapeado no electrolítico de cobre o níquel

20. La etapa siguiente fue el chapeado con cobre o níquel.

Para revestir de cobre los artículos, se prepararon las soluciones siguientes, que se mezclaron en volúmenes iguales cuando se necesitó usarlas:



I

| | | |
|----|---|---------|
| | sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) | 250 g |
| | cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | 60 g |
| | sulfato de hidracina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) | 200 g |
| 5. | agua destilada | 4000 cc |

II

| | | |
|-----|--|---------|
| | hidróxido sódico | 200 g |
| | sal de Rocholle (tetrahidrato de tartrato sódico-potásico) | 750 g |
| 10. | carbonato sódico ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) | 60 g |
| | agua destilada | 4000 cc |

Los artículos se sumergieron en ellas por 5 a 10 minutos, a la temperatura ambiente,

- Para revestir de níquel los artículos, se
15. los sumergió por 4 a 6 minutos y a temperatura de 65° a 85° C en una solución que contenía 35 g de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 10 g de citrato sódico ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 10 g de acetato sódico ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 15 g de hipofosfito sódico ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 20 g de sulfato magnésico ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 1 litro de agua destilada.

Chapeado de níquel por electroplastia de gran tensión

- Los artículos se electrochapearon luego con níquel a partir de una solución mantenida a temperatura de 30 a 35° C y que contenía, por litro de agua
25. destilada, 300 g de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 64 g



= 14 =

- de cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 32 g de ácido nítrico, 18 g de formiato sódico y 8 g de sulfato de cobalto ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). La densidad de la corriente era de 1 a 2 amperios/ dcm^2 y el pH de la solución era de 5,3; en algunos experimentos, el pH se ajustó antes del chapeado a 5,6 o 6,1 por adición de carbonato de níquel, o a 4,2 por adición de ácido sulfúrico concentrado. El revestimiento tuvo por término medio 0,02 mm de espesor. Determinados por el método de Graham-Soderberg, los esfuerzos de tracción del níquel chapeado a los diversos índices de pH fueron:

| | <u>pH</u> | <u>Esfuerzo a la tracción</u> (kg/cm^2) |
|-----|-----------|--|
| | 4.2 | 1260 |
| 15. | 5.3 | 2440 |
| | 5.6 | 3780 |
| | 6.1 | 6460 |

- Con el pH más bajo, 4,2, el esfuerzo del níquel a la tracción fue insuficiente y el níquel tenía adhesión inadecuada.

Chapeado de níquel con ligera tensión

- Se aplicó a partir de una formulación registrada convencional, que expende, con la designación de "Silvercrown Supersonic Bright Nickel", la Silvercrown Limited, de Slough, Bucks., Inglaterra.



El baño. que se mantuvo a temperatura de 37 a 43° C, tenía un pH en el intervalo de 3,5 a 4,5 y la densidad de la corriente era del 2,7 a 4,3 amperios/dcm. Este revestimiento tuvo también un espesor medio de 0,02 mm. En lugar de "Silvercrown Supersonic Bright Nickel", se utilizaron también con buen resultado:

- 5. - "EFCO Bright Nickel" (formulación registrada, que expende la Electro-Chemical Engineering Co., Ltd. Woking, Surrey, Inglaterra), con el baño mantenido a temperatura de 45° a 55° C y un pH de 3,9 y con una densidad de corriente de 3,2 a 5,4 amperios/dcm².

o bien

- 15. - "Canning Super Gleanax Bright Nickel" (formulación registrada, que expende la W. Canning and Co., Ltd., Birmingham 18, Inglaterra); con el baño mantenido a 45-50° C y un pH de 3,9 a 4,5 y con la densidad de corriente de 4,3 amperios/dcm².

Chapeado de cromo

- 20. Finalmente, los artículos chapeados con níquel se chapearon con cromo. Se utilizó una formulación registrada, "Silvercrown Bright Chromium", que expende la Silvercrown Limited, de Slough, Bucks., Inglaterra; el baño se mantuvo a temperatura de 38 a 42° C, con la densidad de corriente de 11 a 13 amperios/dcm² y la tensión
- 25.



- máxima en el encendido de 5. El tiempo de chapeado fue de 2 minutos. En lugar de "Silvercrown Bright Chrome Solution", se usó también un baño que contenía 250 g por litro de óxido crómico (CrO_3) y 2 g por litro de ácido sulfúrico concentrado; este baño se mantuvo a 50°C y la densidad de corriente fue de 10 a 20 amperios/ dcm^2 .
5. Para fines de comparación, piezas de moldeo preparadas a base de la misma formulación de resina epóxida se chapearon tal como se ha descrito antes, salvo que la electrodeposición del níquel se efectuó en las condiciones convencionales.
- 10.

- El baño fue similar al empleado para depositar el revestimiento de gran tensión, pero contenía 50 g de formiato sódico por litro de agua destilada en vez de 18 g, y carecía de sulfato de cobalto; su pH era de 4,5 y su temperatura de 40°C , mientras que la densidad de la corriente era de 2,7 a 3,2 amperios/ dcm^2 . El níquel así depositado tuvo fundamentalmente el mismo espesor medio que el espesor medio combinado de las dos capas de níquel electrodepositadas tal como se ha descrito antes, o sea un promedio de 0,05 mm, comparado con el promedio total de 0,04 mm para las dos capas electrodepositadas de acuerdo con este invento. La resistencia a la tracción de la capa única electrodepositada convencionalmente fue de $1400\text{ kg}/\text{cm}^2$. Luego se aplicó
- 15.
- 20.
- 25.



romo por electrochapeado de manera convencional.

La prueba de descamación de Jaquet no pudo efectuarse con las piezas de moldeo chapeadas con cromo que tenían capas de níquel electrodepositadas tal como se ha descrito de acuerdo con el procedimiento de este invento; la adhesión era tan grande que no pudo arrancarse el revestimiento. Por otra parte, el cromo pudo desprenderse fácilmente de las piezas de moldeo preparadas de la manera convencional.

5. Los revestimientos producidos tal como se ha descrito por el procedimiento de este invento se distinguieron por su resistencia a los cambios extremos y repetidos de temperatura. Se mantuvieron unas muestras de las piezas de moldeo chapadas con cromo a temperatura de -72°C o de -85°C por una hora y luego se colocaron inmediatamente en una estufa calentada a 145°C , donde se mantuvieron una hora; a continuación, se enfriaron inmediatamente las muestras hasta -72°C o -85°C y se repitió la operación. Al cabo de seis o incluso ocho ciclos de enfriamiento y calentamiento, los revestimientos se adherían todavía al material plástico subyacente, mientras que el cromo de las piezas chapeadas de manera convencional pudo arrancarse antes de completar menos de seis de dichos ciclos.



EJEMPLO II

En otros experimentos se utilizaron:

- a) probetas de una resina termoplástica, a saber, una polisulfona que expende la Union Carbide Corporation con la designación de "Polysulphone P 1700" y que contiene 10 % en peso de moloquita,
5. b) probetas preparadas a base de una resina de fenol-formaldehído rellena con amianto y
- c) probetas preparadas a base de una resina de melamina-formaldehído con relleno mineral.
- 10.

Se electrochapearon estas probetas con níquel, de acuerdo con el invento, y luego con cromo, tal como se ha descrito antes. El chapeado de cromo permaneció intacto a pesar de someterse los artículos a cuatro ciclos de enfriamiento hasta -60°C por una hora y luego calentamiento a 80°C por una hora, con intervalos de 15 minutos solamente entre cada fase de calentamiento o de enfriamiento.

15.

EJEMPLO III

20. Se preparó un laminado por una técnica de superposición húmeda, a base de ocho capas de tela de vidrio y, como material termofraguado, una mezcla de 100



- partes en peso de una resina epóxida, un éter poliglicídico de bisfenol A (es decir, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano), con un contenido de 1,2-epóxido de 5,2 equivalentes por kilogramo, y 27 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano. Se calentó el conjunto a 150°C por una hora, bajo presión de 7 kg/cm², y luego se curó ulteriormente la resina a 180°C por 3 horas.
- 5.

- Se hicieron también laminados por una técnica de "prepregs": se impregnaron capas de tela de vidrio con una solución en etilmetilcetona de la misma mezcla de resina epóxida y agente curante y se pasó la mezcla a una resina de fase B por calentamiento durante 30 minutos a 100°C. Luego se curó la resina por calentamiento como antes, o sea por una hora a 150°C, bajo presión de 7 kg/cm², y a continuación por 3 horas a 180°C.
- 10.
- 15.

- Los laminados se mordentaron, se sensibilizaron y se revistieron de níquel por deposición no electrolítica de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I. A continuación se aplicó un revestimiento de cobre de gran tensión, a partir de un baño que contenía, por litro, 19 g de cianuro cuproso, 42 g de cianuro sódico y 4 g de hidróxido sódico. Se mantuvo el baño a temperatura de 40°C a 45°C y la densidad de la corriente fue de 2,15 amperios/dcm². Se obtuvo una película de cobre muy adherente, con un esfuerzo de tensión de más de 2000 kg/cm².
- 20.
- 25.



- Revestimientos de plata, que igualmente mostraban buena adhesión y se hallaban en gran esfuerzo de tensión, se electrodepositaron sobre laminados semejantes de tela de vidrio que llevaban níquel aplicado por deposición no electrolítica.
- 5.



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 25253/68 depositada el 27 de Mayo de 1968 y

5. completada el

1. Procedimiento para depositar recubrimientos metálicos, sobre materiales plásticos, caracterizado porque un artículo de material plástico se reviste de una película adherente, depositada electrolíticamente y muy tensa, de cobre, níquel, plata, paladio u oro, la cual tiene un esfuerzo medio de tensión de 2000 kg/cm^2 a lo menos.

10.

2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, en el que dicha película tiene un esfuerzo medio de tensión entre 2300 kg/cm^2 y 10.000 kg/cm^2 .

15.

3. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha película es de cobre o níquel.

4. Procedimiento como se define en la reivindicación 3, en el que dicha película de cobre yace directamente sobre una película de paladio o plata, aplicada por deposición electrolítica.

20.



5. Procedimiento como se define en la reivindicación 3, en el que dicha película de níquel yace directamente sobre una película de níquel o de cobre aplicada por deposición electrolítica.

5. 6. Procedimiento como se define en la reivindicación 5, en el que la película de níquel o de cobre, aplicada por deposición electrolítica, yace directamente sobre una película de paladio o de plata aplicada por deposición electrolítica.

10. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la película de paladio o de plata se aplica por deposición electrolítica sobre una superficie de material plástico mordentada químicamente.

15. 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha película muy tensa de cobre o de níquel yace directamente sobre una película de níquel o de cobre ligeramente tensa, depositada electrolíticamente, que tiene un esfuerzo medio de tensión de 1500 kg/cm^2 a lo sumo.

20. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicha película ligeramente tensa de cobre, níquel, plata, paladio u oro tiene un esfuerzo medio de tensión 1050 kg/cm^2 y 1400 kg/cm^2 .



10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, en el que el espesor medio de dicha película ligeramente tensa junto con cualquier película metálica siguiente depositada electrolíticamente no excede de 10 veces el espesor de
5. dicha película ligeramente tensa.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que dicha película ligeramente tensa es de níquel y yace directamente sobre una película, depositada electrolíticamente, de cromo, cadmio, estaño, plata, oro o
10. plomo.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicha película de níquel ligeramente tensa yace directamente sobre una película de cromo.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el material plástico contiene un relleno inerte.
- 15.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que material plástico contiene a lo menos 20% en volumen de relleno.
- 20.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el material plástico contiene a lo menos 50% en volumen de relleno.



16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el relleno es fibras de vidrio o de un género textil.
17. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el material plástico es un material termofraguado.
18. Procedimiento como se define en la reivindicación 17, en el que el material plástico termofraguado es un laminado de fibra de vidrio.
10. 19. Procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el material plástico sin relleno o con un relleno inerte, tiene un punto de distorsión térmica (medido según la norma británica 2782, método 102 G) de 80°C a lo menos.
15. 20. Procedimiento, como se define en cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que el material plástico es una resina epóxida curada, un aminoplasto curado o un fenoplasto curado.
21. Procedimiento para depositar recubrimientos metálicos sobre materiales plásticos.
20. licos sobre materiales plásticos.

Según se describe y reivindica en la presente memo-



ria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de Mayo de 1969

p.a.

[Handwritten signature]
Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ