

14 A



No. 370.257  
-----

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE C-23	_____
SUBCLASE B	_____

~~370258~~

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

- PATENTE DE INVENCION -

Solicitante: HOOKER CHEMICAL CORPORATION

Residencia : Niagara Falls, NEW YORK, U.S.A.

Enunciado : "UN PROCEDIMIENTO DE APLICACION DE UN PLAQUEADO METALICO ADHERENTE SOBRE UN SUBSTRATO".

Prioridad : de la solicitud de patentes estadounidenses No. 750.477 del 6 de Agosto de 1.968; y No. 839.080 del 3 de Julio de 1.969.

-----



1

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5

10

Existe una demanda rápidamente creciente de artículos enchapados, por ejemplo, en la producción de artículos plásticos de bajo coste que tienen un aspecto metálico simulado. Tales artículos encuentran demanda en industrias tales como las de automóvil, artículos del hogar, radio y televisión y para su uso en recipientes decorativos, etc. Hasta ahora, el enchapado de plásticos y de productos similares requería muchas etapas de tratamiento, y generalmente tales tratamientos eran aplicables a solamente uno o a unos pocos substratos relacionados.

15

20

25

30

Es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento simple para el enchapado de substratos. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que sea aplicable al plaqueado de muchos substratos diferentes, particularmente de los polímeros termoplásticos. Otro objeto de la invención es proporcionar artículos que tienen un revestimiento metálico adherente que resista al desconchamiento, a las oscilaciones de temperatura y a la corrosión. Tales revestimientos son conductores de la electricidad, con lo que las cargas estáticas se disipan con facilidad de las superficies. Los revestimientos metálicos sirven además para proteger los artículos de la abrasión, rayado y arañazos, para reducir su porosidad y para mejorar su conductividad térmica. El procedimiento de esta invención puede utilizarse en espejos unidireccionales y similares; mecanismos de recogida de agua y líquidos y similares; revestimientos protectores de casas, automóviles, canoas, postes de energía eléctrica, luces de calles y similares; en control térmico de revestimientos, casas y similares; etc.



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Esta invención proporciona un procedimiento que consiste en formar un revestimiento fósforo-metálico en la superficie de un substrato para hacer la superficie susceptible de quimioplastia convencional y/o plaqueado electrolítico.

10

Más en particular, la invención proporciona un procedimiento que consiste en someter un substrato a un compuesto fosforado en bajo estado de oxidación a fin de que se deposite el compuesto fosforado en bajo estado de oxidación sobre la superficie del substrato y en someter después el substrato así tratado a una solución de una sal metálica o complejo de la misma para formar un revestimiento fosforo-metálico. En un aspecto de la invención, el substrato resultante se electroplaquea para depositar un revestimiento metálico adherente sobre el substrato. En otro aspecto de la invención, el substrato tratado se somete a plaqueado químico para depositar un revestimiento conductor por vía química sobre la superficie. A continuación, el artículo se electroplaquea para depositar un revestimiento metálico adherente del espesor deseado sobre el revestimiento conductor químico.

15

20

25

Además, de acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento que consiste en someter un substrato a un compuesto fosforado en bajo estado de oxidación y en someter después el substrato a plaqueado químico para depositar un revestimiento conductor químico sobre el substrato. Después de esto, se electroplaquea el artículo a fin de depositar un revestimiento metálico adherente del espesor deseado sobre el revestimiento conductor químico.

30

También de acuerdo con la invención, se proporciona un artículo que posee un revestimiento fósforo-metálico for-

370258



1968

1 mado adherentemente en la superficie del sustrato.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

5 El procedimiento de esta invención es aplicable a sustratos, tales como plásticos, y a otros sustratos sustancialmente no metálicos. Los sustratos apropiados incluyen, pero no están limitados a, los materiales celulósicos y cerámicos tales como tela, papel, madera, corcho, cartón, arcilla, porcelana, piel, vidrio poroso, cemento de amianto, etc.

10 Plásticos típicos a los que es aplicable el procedimiento de esta invención incluyen los homopolímeros y copolímeros de hidrocarburos alifáticos etilénicamente insaturados, alicíclicos y aromáticos, tales como copolímeros de polietileno, polipropileno, polibuteno y etilenpropileno; copolímeros de etileno o propileno con otras olefinas, polibutadieno; polí-  
15 meros de butadieno, poliisopreno, tanto natural como sintético, poliestireno y polímeros de penteno, hexeno, hepteno, octeno, 2-metilpropeno, 4-metil-hexeno-1, biciclo-(2,2,1)-2-hepteno, pentadieno, hexadieno, 2,3-dimetilbutadieno-1,3,4-vinilciclohexeno, ciclopentadieno, metilestireno, etc. Otros polí-  
20 meros útiles en la invención incluyen el poliindeno, las resinas de indenocumarona; polímeros de perhaloetilenos tales como poli(tetrafluoroetileno) y poli(monoclorotrifluoroetileno); polímeros de esteres de acrilato y polímeros de esteres de metacrilato, resinas de acrilato y metacrilato tales como acrilato etílico, metacrilato n-butílico, metacrilato isobutílico,  
25 metacrilato etílico y metacrilato metílico; resinas alquídicas; derivados de celulosa tales como el acetato de celulosa, butiroacetato de celulosa, nitrato de celulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa só-  
30 dica; resinas epoxi; resinas furánicas (alcohol furfurílico o



- 1     furfuralcetona); resinas hidrocarbурadas del petróleo; resinas de isobutileno (poliisobutileno); resinas de isocianato (poliuretanos); resinas melamínicas tales como el melamina-formaldehido y el melamina-urea-formaldehido; oleo-resinas;
- 5     resinas fenólicas tales como fenol-formaldehido, elastómero fenólico, fenólico-epoxi, fenólico-poliamida, y acetales fenólico-vinílicos; polímeros poliamídicos tales como poliamidas, poliamida-epoxi y particularmente amidas poliméricas sintéticas de cadena larga que contienen grupos carbonamídicos
- 10    cíclicos como parte integral de la cadena polímera principal; resinas de poliéster tales como los poliesteres insaturados de ácidos dibásicos y compuestos dihidroxílicos, y elastómero de poliéster y resinas de resorcinol tales como resorcinol-formaldehido, resorcinol-furfural, resorcinol-fenol-formaldehido, resorcinol-poliamida y resorcinol-urea; cauchos tales
- 15    como el caucho natural, el poliisopreno sintético; el caucho regenerado, el caucho florado, el polibutadieno, el caucho ciclizado, el caucho de butadieno-acrilonitrilo, el caucho de butadieno-estireno, y el caucho butílico; caucho de
- 20    neopreno (policloropreno); polisulfuros (Thiokol); resinas terpénicas; resinas de urea; resinas vinílicas tales como los polímeros de acetal vinílico, acetato vinílico o copolímeros alcohol vinílico-acetato, alcohol vinílico, cloruro vinílico, vinil butiral, copolímero cloruro vinílico-acetato,
- 25    copolímero de vinil pirrolidona y cloruro de vinilideno, poliformaldehido; óxido polifenilénico; polímeros de ftalatos dialílicos y ftalatos; policarbonatos de fosgeno o tiofosgeno y compuestos dihidroxílicos tales como los bisfenoles, polímeros termoplásticos de bisfenoles y epiclorohidrina
- 30    (nombre comercial polímeros Phenoxy); copolímeros y polímeros



1 injertados de hidrocarburos insaturados y un monómero insatu-  
rado, tales como los copolímeros injertados de polibutadieno,  
estireno y acrilonitrilo, llamados corrientemente resinas ABS;  
polímeros de ABS-cloruro de polivinilo, recientemente intro-  
5 ducidos bajo el nombre comercial de Cycovin; y polímeros  
acrílicos de cloruro de polivinilo, conocidos por el nombre  
comercial de Kydex 100.

Los polímeros de la invención pueden utilizarse sin  
carga o con cargas tales como fibra de vidrio, polvo de vidrio,  
10 perlas de vidrio, amianto, talco y otras cargas minerales,  
serrín y otras cargas vegetales, carbón en sus diversas for-  
mas, colorantes, pigmentos, parafinas, etc. Si se utiliza pa-  
rafina como carga, se ha encontrado que cuanto más dura es la  
parafina el metal se une al sustrato de forma más adherente.

15 Los sustratos de la invención pueden encontrarse en  
diversas formas físicas, tales como artículos conformados,  
por ejemplo, piezas moldeadas, láminas, barras, etc.; fibras,  
películas y tejidos, etc.

En el procedimiento de la invención, el sustrato se  
20 somete por lo menos a un compuesto fosforado en bajo estado  
de oxidación, generalmente en un disolvente. El compuesto  
fosforado en bajo estado de oxidación, el cual es inferior a 5,  
es decir, un grado de oxidación de -3 a +3, puede prepararse  
haciendo reaccionar fósforo elemental, preferiblemente fós-  
25 fero blanco elemental (el cual incluye varios grados impuros  
o comerciales a veces denominados fósforo amarillo), con un  
reactivo nucleofílico apropiado o compuesto organometálico  
(incluyendo los reactivos Grignard). Reactivos nucleofí-  
licos apropiados incluyen los compuestos básicos que tienen  
30 un par de electrones sin compartir de un átomo de carbono,



1 oxígeno, nitrógeno, azufre, o fósforo. Los reactivos nucleó-  
filos preferidos tienen la fórmula  $MZ_y$ , siendo M un metal al-  
calino (Grupo IA) o un metal alcalinotérreo (Grupo IIA), y es  
1 ó 2, y Z es hidróxido, alcóxido, amida, sulfito, tiosulfato,  
5 mercapto, cianato, tiocianato, cianuro, azida, etc.

Los compuestos organometálicos tienen la fórmula gene-  
ral  $R_xD$ , siendo D un metal seleccionado de los Grupos IA, II y  
IIIA de la Tabla Periódica, x es 1 a 3, y R es alquilo de 1 a  
18 átomos de carbono, arilo de 6 a 18 átomos de carbono, ali-  
cíclico de 5 a 18 átomos de carbono, aralquilo de 6 a 18 áto-  
10 mos de carbono y alquilarilo de 6 a 18 átomos de carbono. Los  
grupos R pueden estar sin sustituir o sustituidos con halóge-  
no, grupos nitro, etc. Compuestos organometálicos típicos in-  
cluyen el di(n-butil) cadmio, difenilcadmio, dimetilcadmio,  
15 diisopropilcadmio, di(p-nitrofenil) cadmio, trifenilmetilsodio,  
dianilincadmio, dietilcinc, di(o-tolil) cinc, cloruro de metil-  
cinc, fenillitio, butil-litio, ciclohexil-litio, trietilalumi-  
nio, etc.

Los compuestos organometálicos incluyen reactivos  
20 Grignard que son los bien conocidos haluros de alquilmagnesio,  
tales como yoduro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio,  
cloruro de n-propilmagnesio, cloruro de isopropilmagnesio,  
bromuro de fenilmagnesio, etc.

Hidróxidos útiles incluyen el hidróxido sódico, el  
25 hidróxido potásico, el hidróxido lítico, hidróxido de cesio,  
hidróxido magnésico, hidróxido de estroncio, hidróxido cálc-  
cico, hidróxido bórico, etc.

Los alcóxidos metálicos son alcoholes o fenoles en  
los que el átomo de hidrógeno del grupo hidroxílico ha sido  
30 sustituido por el metal. Así, la palabra alcóxido abarca



370258

1 alquilatos y fenatos. En estos compuestos, Z es OR, que re-  
presenta el alcohol o fenol sin el hidrógeno hidroxílico o  
fenólico, siendo R como se ha definido anteriormente. El al-  
cohol o fenol del cual se deriva el alcóxido puede estar sin  
5 sustituir o sustituido con grupos hidrocarburoados, halógeno,  
grupos nitro, etc. Alcoxidos típicos son metóxido de litio,  
etóxido de litio, metóxido sódico, etóxido sódico, propóxido  
sódico, metóxido potásico, etóxido potásico, etóxido de cesio,  
10 metóxido bórico, etóxido cálcico, pentadecanoóxido sódico, fe-  
nato sódico, fenato potásico, fenato cálcico, clorofenato só-  
dico, clorofenato potásico, clorofenato bórico, feniletóxido  
sódico, feniletóxido potásico, feniletóxido magnésico, p-nitro-  
fenóxido sódico, p-nitrofenóxido cálcico, β-naftóxido sódico,  
β-naftóxido potásico, β-naftóxido bórico, etc.

15 Las amidas metálicas son compuestos en donde Z es  
R'R"N- en donde R' y R" se seleccionan individualmente del  
grupo compuesto por hidrógeno, R y R -  $\overset{O}{\parallel}{C}$  -. Los grupos R pue-  
den estar sin sustituir o sustituidos por halógeno, grupos  
nitro, grupos hidrocarburo, etc. Las amidas metálicas útiles  
20 incluyen amida sódica, amida potásica, amida de litio, amida  
de cesio, amida de magnesio, amida cálcica, amida bórica,  
anilida sódica, nitroanilida potásica, cloroanilida cálcica,  
etilamida sódica, dietilamida potásica, propilamida sódica,  
ciclopentalamida sódica, acetamida N-sódica, etc.

25 Los sulfitos y tiosulfatos útiles incluyen sulfito  
sódico, sulfito potásico, sulfito lítico, sulfito cálcico,  
sulfito bórico, sulfito magnésico, tiosulfato sódico, tio-  
sulfato potásico, tiosulfato cálcico, tiosulfato bórico,  
30 tiosulfato magnésico, etc.



1            Los mercapturos son derivados metálicos de mercapta-  
nos en los que el hidrógeno del azufre se sustituye por un  
metal. Ejemplos típicos incluyen el metilmercapturo sódico,  
etilmercapturo potásico, propilmercapturo de cesio, butilmer-  
5            capturo cálcico, octilmercapturo bórico, fenilmercapturo sódico,  
nitrofenilmercapturo potásico, clorofenilmercapturo cálcico,  
tolilmercapturo sódico, p-etilfenilmercapturo potásico, etc.

          Los compuestos útiles de cianato, tiocianato, cianuro  
y azida incluyen cianato sódico, cianato potásico, cianato bá-  
10            rico, cianato cálcico, tiocianato sódico, tiocianato potásico,  
tiocianato lítico, tiocianuro magnésico, tiocianato bórico,  
cianuro sódico, cianuro potásico, cianuro de estroncio, azida  
sódica, azida potásica, azida bórica, etc.

          El fósforo se hace reaccionar con el reactivo nucleo-  
15            fílico o compuesto organometálico en una proporción molar que  
puede variar desde 100/1 a 1/100 de fósforo al reactivo o com-  
puesto, preferiblemente de 10/1 a 1/10. La reacción se lleva  
a cabo generalmente por debajo del punto de descomposición  
del reactivo nucleofílico o compuesto organometálico y por  
20            debajo del punto de ebullición del disolvente, si se utiliza  
un disolvente, preferiblemente desde unos menos 20 a unos 200  
grados centígrados y más preferiblemente a unos 0 a unos 60  
grados centígrados. El tiempo de reacción varía según la na-  
turalidad del reactivo nucleofílico o compuesto organometáli-  
25            co, el disolvente y la temperatura, pero generalmente cae  
dentro del intervalo aproximado de 1 minuto a 24 horas.

          Los compuestos fosforados resultantes de bajo es-  
tado de oxidación se emplean en general en un disolvente.  
El fósforo puede hacerse reaccionar con un reactivo nucleó-  
30            filo o compuesto organometálico en el disolvente, o bien el



1 fósforo puede hacer reaccionar con el reactivo o compuesto  
y combinarse después con el disolvente. Por ejemplo, el fós-  
foro puede hacerse reaccionar con etóxido sódico en presencia  
de etanol, o bien el fósforo puede hacerse reaccionar con etó-  
5 xido sódico y combinarse con etanol. De un modo análogo, el  
fósforo puede hacerse reaccionar con una mezcla de reactivos  
nucleófilos en un disolvente corriente o hacerse reaccionar  
con cada reactivo, combinándose los productos. Disolventes  
o diluyentes apropiados para los compuestos fosforados en bajo  
10 estado de oxidación son disolventes o mezclas de los mismos  
que disuelven los compuestos fosforados y no interaccionan  
con los compuestos destruyendo rápidamente su actividad. Pue-  
den utilizarse disolventes que reduzcan o destruyan sólo len-  
tamente la actividad de los compuestos fosforados de esta in-  
15 vención, si tienen propiedades compensadoras, tales como la  
propiedad de hinchar la superficie del sustrato.

Los disolventes apropiados son generalmente neutros  
o sólo débilmente ácidos. Pueden ser polares o no polares.  
Disolventes fuertemente solvatores, bien sean próticos o  
20 apróticos bipolares son los preferidos. Son preferibles di-  
solventes que hinchen una superficie plástica o penetren por  
debajo de la superficie sin perjudicar a ésta. Los disolventes  
o diluyentes típicos pueden ser alifáticos o aromáticos y con-  
tienen generalmente hasta 30 átomos de carbono. Ellos inclu-  
25 yen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres y tioéte-  
res; compuestos carbonílicos, tales como esterres y cetonas;  
compuestos que contienen nitrógeno, tales como amidas, aminas,  
nitrilos y nitrocompuestos; alcoholes; fenoles; mercaptanos;  
y compuestos que contienen halógeno. Ejemplos de disolventes  
30 incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, propanol,



1 butanol, alcohol octílico, alcohol decílico, alcohol bencílico, ciclohexanol, etilenglicol, glicerina, etc.; hidrocarburos aromáticos de 6 a 18 átomos de carbono tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, naftaleno, tetralina, etc.; éteres tales como éter metílico, éter etílico, éter propílico, éter isopropílico, éter metil t-butílico, 3-metoxihexano, anisol, carbitol, óxido de difenilo, etc.; alcanos de 1 a 18 átomos de carbono tales como metano, etano, propano, hexano, octano, decano, octadecano, ciclopentano, ciclooctatetraeno, etc.; sulfuro de dipropilo; sulfuro de dibutilo; sulfóxido de dimetilo; tetrahidrotiofeno; formiato butílico; acetato metílico; acetato etílico; acetato bencílico; carbonato fenílico; formamida; dimetilformamida; acetamida; N-metil-2-pirrolidona; acetona; nitrobenzeno; monoclorobenzeno; acetofenona; isofurona; tetrahidrofurano; hidrocarburos halogenados y halocarburos tales como cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, tricloroetano, dicloropropano, dibromuro de etilo, clorobromuro de etilo, etc.; anilina; hexilamina; acetonitrilo; benzonitrilo; hexametilfosforamida; dodecilmercaptano; fenoles tales como fenol, resorcinol, catecol, hidroquinona, para-butil-terciario fenol, para-clorofenol, para-fenil fenol, cresol, tiofenol, mercaptofenol, etc.; y los disolventes o diluyentes análogos. La cantidad de compuestos fosforados en bajo estado de oxidación en solución, según se mide por la cantidad de fósforo en los mismos, puede variar desde 0,0001 aprox. por ciento en peso de fósforo referido al peso total de la solución hasta una solución aproximadamente saturada, siendo preferible desde 0,01 a 0,5 por ciento de fósforo.

30 Como resultado del tratamiento con el compuesto



1 fosforado en bajo estado de oxidación, el compuesto se depo-  
sita en la superficie del substrato. Por esto quiere decirse  
que el compuesto fosforado en bajo estado de oxidación puede  
establecerse sobre la superficie, embeberse dentro de la su-  
5 perficie y embeberse por debajo de la superficie del substrato.  
La localización del compuesto fosforado en bajo estado de oxi-  
dación depende algo de la acción del disolvente sobre el subs-  
trato.

10 Antes de poner en contacto el substrato con los com-  
puestos fosforados en bajo estado de oxidación, la superficie  
del substrato debe estar limpia. Sin embargo, no es necesario  
someter la superficie a tratamientos especiales tales como  
ataque químico, pulimento, etc. El sometimiento del substrato  
a la solución de los compuestos fosforados en bajo estado de  
15 oxidación se efectúa generalmente a una temperatura inferior  
al punto de ablandamiento del substrato, y por debajo del pun-  
to de reblandecimiento del disolvente. Generalmente, la tem-  
peratura varía desde unos menos 30 a 135°C, pero preferible-  
mente desde unos 15 a 100°C. El tiempo de contacto varía se-  
20 gún la naturaleza del substrato, el disolvente y la temperatu-  
ra, pero generalmente varía entre 1 segundo aprox. y 1 hora  
o más, preferiblemente entre 1 y 10 minutos.

Después de la primera etapa de tratamiento, el subs-  
trato puede lavarse con un disolvente, y luego secarse por  
25 mera exposición del substrato a la atmósfera o a atmósfera  
inerte como nitrógeno, dióxido de carbono, etc., o bien se-  
cando la superficie con calentadores por radiación o en una  
estufa convencional. Los tiempos de secado pueden variar con-  
siderablemente, por ejemplo, desde 1 segundo a 30 minutos o  
30 más, preferiblemente desde 5 segundos a 10 minutos, más pre-



1 feriblemente desde 5 a 120 segundos. Las etapas de limpieza  
y secado son opcionales. El sustrato tratado se almacena des-  
pués antes de otro tratamiento o puede inmediatamente someter-  
se a las siguientes etapas de tratamiento.

5 En la segunda etapa de tratamiento del procedimiento  
de la invención, el sustrato tratado con fósforo se pone en  
contacto con una solución de una sal metálica o complejo de  
una sal metálica, que sea capaz de reaccionar con el compues-  
to fosforado en bajo estado de oxidación formando un revesti-  
10 miento fósforo-metálico. La expresión revestimiento fósforo-  
metálico, tal como se usa aquí, significa el revestimiento  
que se forma en la superficie del sustrato. Sin limitarse  
a la teoría, el revestimiento fósforo-metálico puede ser un  
compuesto iónico o una solución (aleación). Los metales ge-  
15 neralmente empleados son aquellos de los Grupos IB, IIB,  
IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica que figura  
en las páginas 60-61 del Handbook of Chemistry de Lange (10<sup>a</sup>  
ed. revisada). Los metales preferidos son cobre, plata, oro,  
cromo, manganeso, cobalto, níquel, paladio, titanio, circo-  
20 nio, vanadio, tántalo, cadmio, volframio, molibdeno, etc.

Las sales metálicas utilizadas en la invención pue-  
den contener una amplia variedad de aniones. Aniones conve-  
nientes incluyen a los aniones de ácidos minerales tales como  
sulfatos, cloruros, bromuros, yoduros, fluoruros, nitratos,  
25 fosfatos, cloratos, percloratos, boratos, carbonatos, cia-  
nuros, etc. También son útiles los aniones de ácidos orgá-  
nicos tales como formiatos, acetatos, citratos, butiratos,  
valerianatos, caproatos, heptilatos, caprilatos, naftenatos,  
2-etil caproatos, cinamatos, estearatos, oleatos, palmitatos  
30 dimetilglioxima, etc. Generalmente los aniones de ácidos or-

370258



1969

1 gánicos, contienen de 1 a 18 átomos de carbono.

Algunas sales metálicas útiles incluyen al sulfato de cobre, cloruro de cobre, nitrato de plata y cianuro de níquel.

5 Las sales metálicas pueden complejarse con un agente complejante que produzca una solución que tenga un pH básico ( $\geq 7$ ). Particularmente útiles son los complejos amoniacaes de las sales metálicas, en donde una a seis moléculas de amoniacio son complejadas con las sales metálicas anteriores.

10 Ejemplos típicos incluyen  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{AgNO}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , etc. Otros agentes complejantes útiles incluyen quinolina, aminas y piridinas. Complejos útiles se incluyen compuestos de la fórmula  $\text{MX}_2\text{Q}_2$  en la que M es el ión metálico, X es cloro o bromo y Q es quinolina. Ejemplos

15 típicos incluyen:  $\text{CoCl}_2\text{Q}_2$ ,  $\text{CoBr}_2\text{Q}_2$ ,  $\text{NiCl}_2\text{Q}_2$ ,  $\text{NiBr}_2\text{Q}_2$ ,  $\text{NiI}_2\text{Q}_2$ ,  $\text{MnCl}_2\text{Q}_2$ ,  $\text{CuCl}_2\text{Q}_2$ ,  $\text{CuBr}_2\text{Q}_2$  y  $\text{ZnCl}_2\text{Q}_2$ . También son útiles los correspondientes complejos de monoquinolina tales como  $\text{CoCl}_2\text{Q}$ . Complejos amínicos útiles incluyen los complejos de mono-(etilenodiamina)-, bis-(etilenodiamina)-, tris-(etilenodiamina)-, bis(1,2-propanodiamina)-, y bis-(1,3-propanodiamina)- de sales tales como el sulfato de cobre. Complejos piridínicos típicos incluyen  $\text{NiCl}_2(\text{pi})_2$  y  $\text{CuCl}_2(\text{pi})_2$  donde pi es piridina.

25 Las sales metálicas citadas y sus complejos se utilizan en medios iónicos, preferiblemente en soluciones acuosas. Sin embargo, pueden usarse medios no acuosos tales como alcoholes, por ejemplo, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol butílico, alcohol heptílico, alcohol decílico, etc. Pueden utilizarse mezclas de alcohol y agua. También son útiles

30 las mezclas iónicas de alcohol con otros disolventes mis-



1 cibles de los tipos descritos anteriormente. La concentración  
de la solución varía generalmente desde cerca de 0,1 por cien-  
to en peso de sal metálica o complejo referido al peso total  
de la solución, hasta una solución saturada, preferiblemente  
5 desde alrededor del uno a alrededor del diez por ciento en pe-  
so de sal metálica o complejo. El pH de la solución de sal me-  
tálica o complejo puede variar desde 4 aprox. hasta 14, pero  
se mantiene generalmente entre límites básicos, es decir, ma-  
yor que 7, y preferiblemente desde 10 aprox. hasta 13 aprox.

10 La etapa de poner en contacto el substrato tratado con  
compuesto fosforado con la solución de sal metálica se realiza  
generalmente a una temperatura inferior al punto de reblande-  
cimiento del substrato, e inferior al punto de ebullición del  
disolvente, si se utiliza éste. Generalmente la temperatura  
15 está comprendida en el intervalo de unos 30 a 110°C, prefe-  
riblemente desde unos 50 a 100°C. El tiempo de contacto puede  
variar considerablemente, de acuerdo con la naturaleza del  
substrato, las características de las sales metálicas empleadas  
y la temperatura de contacto. Sin embargo, el tiempo de con-  
20 tacto oscila generalmente desde 1,0 aprox. a 30 minutos, pre-  
feriblemente desde unos 5 a 10 minutos.

Según las condiciones empleadas en las dos etapas de  
tratamiento, la duración de los tratamientos, y la naturale-  
za del substrato tratado, la superficie tratada resultante  
25 puede ser bien conductora (1), de manera que la superficie  
puede electroplacarse fácilmente por técnicas convenciona-  
les, o bien no conductora (2). En el último caso la superfi-  
cie tratada contiene lugares activos o catalíticos que ha-  
cen a la superficie susceptible a ulterior tratamiento median-  
30 te procesos de plaquedo por vía química que producen un re-



1 vestimiento conductor sobre la superficie plástica. Tal revestimiento conductor es, así pues, capaz de ser plaqueado por procedimientos electrolíticos convencionales.

5 Los substratos tratados que resultan de poner en contacto la superficie tratada con compuesto fosforado con una solución de sal metálica pueden someterse a un tratamiento que en esta técnica se conoce como plaqueado sin electrodos o químico. En un tratamiento típico de plaqueado químico una superficie catalítica se pone en contacto con una solución  
10 de una sal metálica bajo condiciones en las que el ion metálico de la sal metálica se reduce al estado metálico y se deposita sobre la superficie catalítica. Un baño apropiado de tratamiento químico para el depósito de un revestimiento de níquel sobre la superficie catalítica producida de acuerdo  
15 con el procedimiento de la invención, puede consistir, por ejemplo, en una solución de una sal de níquel en una solución acuosa de hipofosfito. Hipofosfitos apropiados comprenden los hipofosfitos de metal alcalino tales como hipofosfito sódico e hipofosfito potásico, y los hipofosfitos de metal alcalinotérreo tales como hipofosfito cálcico e hipofosfito bórico. Otras sales metálicas idóneas para su uso  
20 en el baño de tratamiento químico incluyen las sales metálicas descritas anteriormente respecto al tratamiento con sal metálica del substrato tratado con fósforo de la invención.  
25 Otros medios reductores comprenden formaldehído, hidroquinona e hidracina. Otros agentes, tales como agentes tampón, agentes complejantes, y otros aditivos van incluidos en las soluciones o baños de plaqueado químico. En el Metal Finishing Guidebook Directory for 1967, publicado por Metal and  
30 Plastics Publications, Inc., Westwood, N. J., se describen



1 metales, soluciones y condiciones apropiadas para el electro-  
plaqueado.

En una realización de la invención, en la que se em-  
plea plaqueado metálico químico, la sal metálica o complejo  
5 es proporcionada por medio del baño de plaqueado metálico  
químico, de forma que el tratamiento del sustrato tratado  
con compuestos de fósforo con la solución de sal metálica o  
complejo puede eliminarse como etapa separada. Aquí, el subs-  
trato se somete al compuesto fosforado en bajo estado de  
10 oxidación y luego se somete al plaqueado metálico químico  
tal como se describe anteriormente.

Los sustratos tratados de la invención pueden elec-  
troplaquearse por medio de los procedimientos conocidos en  
esta técnica. El artículo se utiliza generalmente como cátodo.  
15 El metal que se desea plaquear se disuelve generalmente en un  
baño acuoso de plaqueado, si bien pueden emplearse otros me-  
dios. Generalmente, puede emplearse un ánodo metálico solu-  
ble del metal a plaquear. En algunos casos, sin embargo, se  
utiliza un ánodo de carbón u otro ánodo inerte.

20 Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la in-  
vención, pero no están destinados a limitarla. A menos que  
se especifique otra cosa, todas las temperaturas están en  
grados centígrados y las partes se entienden que están expre-  
sadas en partes en peso.

25 Ejemplo 1

Se prepara medio mol de  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  añadiendo 11,5 g  
de sodio a 300 ml de etanol. Se prepara un compuesto fosfo-  
rado en bajo estado de oxidación agitando a la temperatura  
ambiente durante varias horas una mezcla de 0,5 moles de  
30 fósforo blanco con la solución de  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . Se sumergen en



1 esta solución durante unos 3 minutos y a la temperatura ambien-  
te muestras de poliuretano, un copolímero injertado de polibu-  
tadieno, estireno y acrilonitrilo (ABS), y cloruro de polivi-  
nilo, se expone al aire durante 5 minutos, se lava con agua.  
5 y se sumerge en un baño químico preparado a partir de 40 ml  
de agua, 10 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28%, 1,8 gramos de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  
1 gramo de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ . Tras dos minutos en el baño, el plástico  
ha obtenido revestimientos adherentes conductores. La conduc-  
tividad de cada muestra está en el intervalo de 0 a 20 ohmios  
10 por 0,75 cm.

### Ejemplo 2

Tal como se describe en el Ejemplo 1 se prepara un  
compuesto fosforado en bajo estado de oxidación a partir de  
fósforo blanco, etanol y etóxido sódico. Se somete al compues-  
15 to una muestra de poliuretano durante 30 segundos a la tempera-  
tura ambiente, se lava con agua durante 30 segundos y se sumer-  
ge en una solución amoniacal al 5% de cloruro de níquel a la  
temperatura ambiente durante 10 minutos. Se forma un revesti-  
miento níquel-fosforoso adherente. Se lava la muestra con agua  
20 durante 30 segundos y luego se somete a un baño químico que  
contiene 100 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1,0 gramos de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , y 50 ml de  
una solución preparada disolviendo 15 gramos de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
en 300 ml de agua. Al cabo de 95 segundos, se retira el po-  
liuretano, encontrándose que tiene un revestimiento adherente  
25 y conductor.

### Ejemplo 3

Se prepara una solución de compuesto fosforado en  
bajo estado de oxidación a partir de 1 mol de  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , 1 mol  
de fósforo amarillo y 600 ml de etanol. Se somete a la solu-  
30 ción una muestra de ABS a la temperatura ambiente durante



1 2 minutos y luego se seca al aire durante 1 minuto. Se somete  
 la muestra a una solución que contiene 5 gramos de  $AgNO_3$ , 100  
 ml de agua y 100 ml  $NH_4OH$  concentrado durante unos 5 minutos.  
 La muestra resultante tiene un revestimiento argento-fosforoso  
 5 en la superficie del substrato. Se somete la muestra tratada  
 al baño químico del Ejemplo 2 a 70 grados centígrados para for-  
 mar un revestimiento conductor.

Ejemplos 4 - 13

Se someten muestras de ABS a una solución de un com-  
 10 puesto fosforado en bajo estado de oxidación a la temperatura  
 ambiente durante unos 3 minutos, se seca al aire y se somete  
 a un plaqueado metálico químico como se describe en el Ejem-  
 plo 2 para proporcionar sobre los substratos revestimientos  
 adherentes y conductores. La solución de compuesto fosforado en  
 15 bajo estado de oxidación se prepara disolviendo los siguien-  
 tes reactivos nucleofílicos o compuestos organometálicos en  
 los siguientes disolventes y añadiendo después a la solución  
 fósforo blanco en una proporción de 1 a 1 moles con el reac-  
 tivo o compuesto:

20	<u>Ejemplo</u>	<u>Reactivo o Compuesto</u>	<u>Disolvente</u>
	4	Propóxido sódico	Alcohol propí- lico
	5	Butóxido sódico	Butanol
	6	Hidróxido sódico	Metanol
	7	Hidróxido sódico	Etanol
25	8	Etóxido sódico	Etanol
	9	Metóxido sódico	Metanol
	10	Bromuro de butilmagnesio	Eter etílico
	11	Amida sódica	Etanol
	12	Mercapturo sec-butílico	Etanol
30	13	sódico Trietilaluminio	Tetrahidrofu- rano



370258

1 Ejemplos 14 - 26

En estos ejemplos se emplean varios disolventes. A menos que se indique otra cosa, el sustrato se somete a los compuestos fosforados en bajo estado de oxidación a la temperatura ambiente durante 1 a 3 minutos, se seca, se lava con agua, y se somete al plaqueado metálico químico según se describe en el Ejemplo 2. En cada ejemplo se obtiene una superficie conductora. También a menos que se indique lo contrario el reactivo nucleofílico o compuesto organometálico se añade a fósforo blanco en el disolvente.

<u>Ejemplo</u>	<u>Substratos</u>	<u>Reactivo o compuesto</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Observaciones</u>
14	ABS	NaOCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
15	Cloruro de polivinilo	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
16	Poliuretano	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Fósforo añadido a mezcla reactivo-disolvente
17	Polipropileno	NaOCH <sub>3</sub>	Tetrahidrofurano	
18	ABS	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	Tetrahidrofurano	
19	Cloruro de polivinilo	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Hexano	
20	ABS	NaOCH <sub>3</sub>	Benzonitrilo	
21	ABS	NaOCH <sub>3</sub>	Piridina	
22	Mylar	NaOCH <sub>3</sub>	N-metil-2-pirrolidina	
23	Mylar	NaOCH <sub>3</sub>	Morfolina	Inmersión de 5 seg.

30



GC. 1969

370258

1	24	Polipropileno	NaOCH <sub>3</sub>	Dimetil formamida	Inmersión de 1 seg.
	25	ABS	NaOCH <sub>3</sub>	Acetonitrilo	
5	26	ABS	NaOCH <sub>3</sub>	Clorobenceno	

Ejemplos 27 - 30

Se someten muestras de ABS a una solución durante 10 minutos y a la temperatura ambiente preparada mezclando fósforo amarillo, etanol y etóxido sódico. Después se secan las muestras al aire durante 1 minuto, se lavan con agua y se secan con paño. Después se sumergen las tiras plásticas en los siguientes baños químicos de 1 litro durante 15 minutos (20 minutos en el Ejemplo 30) para obtener un revestimiento adherente y conductor:

<u>Ejemplo</u>	<u>Baño Químico</u>
27	Baño Acido de Níquel Cloruro de níquel 30 g Glicolato sódico 50 g Hipofosfito sódico 10 g pH 4-6 Temperatura 190°F (87,8°C)
28	Baño Básico de Níquel Cloruro de níquel 30 g Citrato sódico 100 g Cloruro amónico 50 g Hipofosfito sódico 10 g Temperatura 190°C
29	Baño de Cobalto Cloruro de cobalto 30 g Citrato sódico 35 g NH <sub>4</sub> Cl 50 g NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> 20 g pH. 9-10 Temperatura 90-95°C
30	

370258



AGU. 1968

1	<u>Ejemplo</u>	<u>Baño Químico</u>	
	30	Baño de Cobre	
		Nitrato de cobre	15 g
		NaHCO <sub>3</sub>	10 g
		Citrato sódico	30 g
5		NaOH	20 g
		Formaldehido (38%)	100 ml
		pH 11,5	
		Temperatura ambiente	

Ejemplo 31

10           Se somete una muestra de un novolac de fenol-formaldehido a una solución de compuesto fosforado en bajo estado de oxidación preparada añadiendo 1 mol de sodio a 600 ml de etanol y añadiendo despues 1 mol de fósforo elemental. Al cabo de 3 minutos en la solución, a temperatura ambiente, el plástico se seca al aire durante 1 minuto, se seca en una estufa con circulación de aire a 85 grados centigrados durante 20 minutos, se seca al aire durante 1 minuto, se enjuaga con agua y se seca con paño. Luego se plaquea por vía química la muestra tratada según se escribe en el Ejemplo 2.

Ejemplo 32

20           Se somete un disco de ABS durante 10 minutos a la solución de compuesto fosforado en bajo estado de oxidación del Ejemplo 8 a temperatura ambiente, se seca al aire durante 2 minutos y se plaquea por vía química con níquel en una Solución MacDermid Electroless Nickel #28 (ácida) durante 3 minutos. A continuación se electroplaquea el disco con cobre en un baño de cobreado ácido brillante UdyLite con una densidad de corriente de 40 amperios por pie cúbico (1,4 amperios por litro). La adhesión del metal plaqueado a la superficie plástica (resistencia de adherencia), medida por la cantidad de fuer-

25

30

370258



1 za requerida para separar una tira de metal de 1 pulgada de anchura de la superficie plástica, es de 10,8 libras por pulgada (1,92 kg/cm).

Ejemplo 32

5 Se añade metanol adicional a la solución de compuesto fosforado en bajo estado de oxidación del Ejemplo 9. Cinco días después, se sumerge en esta solución un disco de ABS durante 5 minutos a 50 grados centígrados, se seca al aire durante 15 minutos, se seca en estufa (a 85°C) durante 2 minutos, se se-  
10 ca al aire durante 15 segundos, se enjuaga en agua durante 30 segundos y se seca con una toalla de papel. Después se plaquea el plástico por vía química y se electroplaquea tal como se escribe en el Ejemplo 32 salvo que el tiempo que el plástico que está dentro del baño químico es de 2 minutos. La resisten-  
15 cia de adherencia determinada es de 17,0 libras por pulgada (3,0 kg/cm).

Ejemplos 33 - 39

Los substratos siguientes se plaquean con metales mediante el procedimiento del Ejemplo 32:

20	<u>Ejemplo</u>	<u>Substrato</u>
	33	Polietileno
	34	Poliestireno
	35	Polimetilmetacrilato
	36	Cartón
25	37	Papel
	38	Cemento de amianto
	39	Madera

Ejemplos 40 - 42

30 Se someten los substratos siguientes durante unos 15 segundos en la solución de compuesto fosforado en bajo estado

370258



1 de oxidación del Ejemplo 22, se seca al aire durante 1 minuto,  
 se seca en estufa a 85°C durante 2 minutos y se lava con agua.  
 Acto seguido, los substratos se someten durante 2 minutos a  
 la Solución MacDermid Electroless Nickel #28 para formar re-  
 5 vestimientos conductores adherentes en las superficies de los  
 substratos.

<u>Ejemplo</u>	<u>Substrato</u>
40	Porcelana
41	Caucho de neopreno
10 42	Vidrio

Ejemplo 43

Se sumergen varias muestras de ABS en una solución  
 de un compuesto fosforado en bajo estado de oxidación. La so-  
 lución se prepara añadiendo 7 gramos de litio a 600 ml de eta-  
 15 nol absoluto, añadiendo 31 gramos de fósforo amarillo a la mis-  
 ma con agitación, y mezclando después 20 ml de la solución  
 resultante con 600 ml de etanol. El fósforo constituye cerca  
 del 0,20 por ciento en peso referido al peso total de la solu-  
 ción. El tiempo de inmersión es de 3 minutos y la temperatura  
 20 es 25°C. Se sacan las muestras al aire durante 3 minutos y  
 luego se niquelan químicamente durante 3 minutos a 85-88°C.  
 Después, las muestras se electroplaquean del modo siguiente:  
 unas 2,5 milésimas de níquel se aplican empleando el ABS tra-  
 tado como cátodo, y utilizando un ánodo de níquel, en un Baño  
 25 de Níquel Watts. La adhesión media resultante es de 18,0 li-  
 bras por pulgada (3,21 kg/cm).

Ejemplo 44

Se repite el Ejemplo 43 salvo que en lugar de sumer-  
 ger las muestras de ABS en la solución de compuesto fosfora-  
 30 do en bajo estado de oxidación, se rocía la solución sobre el

370258

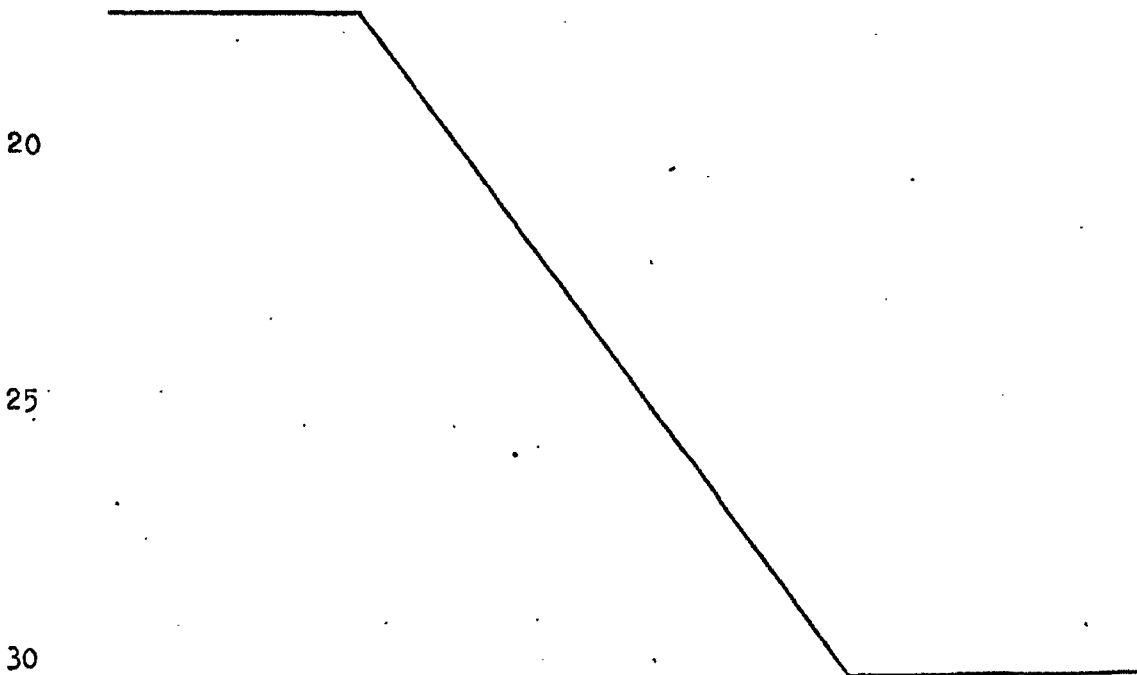


1 substrato mediante una pistola pulverizadora sin aire que uti-  
liza nitrógeno. Las muestras resultantes tienen revestimientos  
unidos adherentemente a sus superficies.

5 Este Ejemplo ilustra un método adicional de someter  
un substrato al compuesto fosforado en bajo estado de oxida-  
ción.

10 En el procedimiento y en los productos de esta inven-  
ción pueden hacerse diversos cambios y modificaciones sin sa-  
lirse del espíritu y alcance de la misma. Por ejemplo, un  
substrato puede atacarse mecánicamente o químicamente, si se  
desea, antes de someterlo al compuesto fosforado en bajo es-  
tado de oxidación. Las diferentes realizaciones de la inven-  
ción descritas aquí sirven para ilustrar adicionalmente la  
invención, pero no están destinadas a limitarla.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
debera recaer sobre las siguientes





14 ABR 1971

1c

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento de aplicación de un plaqueado metálico adherente sobre un substrato que comprende las etapas siguientes:

10

(a) revestir un substrato sometiendo éste a la acción de por lo menos un producto de reacción de fósforo blanco elemental y un reactivo nucleófilo o compuesto organometálico en un disolvente;

15

(b) opcionalmente, someter el substrato tratado de (a) a la acción de una sal metálica o complejo de la misma, estando seleccionado el metal de dicha sal o complejo entre los Grupos IB, IIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica;

20

(c) someter el substrato tratado de (a) o (b) a un plaqueado metálico por vía química para depositar un revestimiento químico conductor sobre el substrato tratado;

(d) someter el substrato tratado resultante de (b) o (c) a un plaqueado electrolítico para depositar un revestimiento metálico adherente sobre el substrato tratado o el revestimiento conductor respectivamente.

25

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que el substrato es un plástico.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el reactivo nucleófilo es un alcóxido de metal alcalino.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el reactivo nucleófilo es etóxido sódico.

30

5. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que el reactivo nucleófilo es etóxido lítico.



1971

1                   6. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el  
que el plástico es un copolímero injertado de polibutadieno,  
estireno y acrilonitrilo,

5                   7. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que el plástico es cloruro de polivinilo.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en  
el que el plástico es polipropileno.

9. Se reivindica por último, como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
10 "UN PROCEDIMIENTO DE APLICACION DE UN PLAQUEADO METALICO  
ADHERENTE SOBRE UN SUBSTRATO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete pá-  
ginas mecanografiadas.

15

Madrid, 5 de Agosto de 1.969

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'B. Ungria', written over a horizontal line.

20

25

30