

371797



371797

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-23</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de naciona-
lidad alemana, domiciliada en BERLIN, -
Müllerstrasse 170/172 y BERGKAMEN, Walds-
trasse 14 (ALEMANIA); por: "PROCEDIMIEN-
TO PARA LA GALVANIZACION DE MATERIALES -
SINTETICOS".

-----oooOOOooo-----

El invento concierne a un procedimiento para la galvanización de materiales sintéticos, especialmente a base de polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (en lo que sigue denominados ABE) o polipropileno.

5 Con el fin de poder revestir materiales sintéticos por vía galvánica con metal, según es conocido, debe estar garantizado que sus superficies conduzcan la corriente eléctrica. Esto se logra, en el caso de materiales sintéticos a base de ABE o polipropileno, por ejemplo, corro-
10 yendo los objetos fijados en bastidores, de manera de por sí conocida, en primer lugar con ácido sulfocrómico, y des

371797



pués activandolos de modo sucesivo con una solución que con-
tiene un agente reductor y con una solución que contiene -
iones de metales nobles, y metalizando finalmente con un
baño químico de cobre o de níquel, lavándose en cada caso
5 de vez en cuando en agua.

Para la activación se utiliza en la mayor parte
de los casos una solución en ácido clorhídrico de cloruro de
estaño divalente y una solución amoniacal de nitrato de pla-
ta o una solución en ácido clorhídrico de cloruro de pala-
10 dio. Este procedimiento tiene, desde luego, la desventaja
de que sobre los bastidores aislados con materiales sinté-
ticos a base de poli(cloruro de vinilo) se llega la mayor
parte de las veces a una disposición metálica suelta, lo cual
es indeseable.

Además de esto, existe el peligro de que caen lami-
15 nillas o lentejuelas metálicas desde los bastidores, y per-
judican la actividad de los baños que actúan a continuación.
Por lo tanto, es usual trasladar los objetos que han de ser
galvanizados, antes de la galvanización, a otros bastidores,
20 lo cual es muy costoso.

Estas desventajas deben poder evitarse esencial-
mente, según otra propuesta, invirtiendo el orden de prece-
dencia de la activación, y reemplazando además el cloruro de
estaño divalente usualmente utilizado por un agente reductor
25 libre de iones metálicos.

Sin embargo, con ello no se resuelve la activa-
ción con paladio que depende del valor del pH, la cual tiene



lugar satisfactoriamente especialmente en el caso de los productos de ABE y de polipropileno, la mayor parte de las veces difícilmente corroibles, solo en un margen de pH perfectamente determinado de aproximadamente 1,5 a 2,0. Con valores de pH más
5 bajos la activación es, en efecto, insuficiente, y con valores de pH más altos se llega a la indeseable deposición metálica sobre los bastidores.

Además, es conocido conectar entre sí la corrosión y la activación, tal como se propone en la memoria de patente federal alemana 1.264.921 o utilizar conjuntamente los
10 dos agentes activadores en una solución, tal como se desprende de la DAS 1.197.720. Sin embargo, estos procedimientos exigen un gasto relativamente grande para el mantenimiento y conservación del baño.

15 Se ha encontrado ahora que se evitan las desventajas de los procedimientos conocidos si se lleva a cabo la activación con una solución cuyo valor de pH es menor que 1, y que contiene al menos una sal de metal noble.

- Por lo tanto, el invento está caracterizado porque:
- 20 a) primero se corroen las sustancias sintéticas de manera de por sí conocida, a continuación
- b) se tratan con una solución activadora ácida de pH menor que 1, que contiene al menos una sal de metal noble, después
- 25 c) se hacen actuar de manera de por sí conocida agentes que actúan reductoramente, y luego
- d) se metaliza químicamente y galvaniza de manera de por sí conocida.

371797



El procedimiento según el invento permite la metalización selectiva de materiales sintéticos a base de ABE y polipropileno, y evita con ello la metalización de los bastidores, sobre los que están fijados los materiales sintéticos que han de ser metalizados.

5

Es especialmente sorprendente que la activación de acuerdo con el procedimiento del invento tenga lugar con un valor de pH inferior a 1. Esto se logra utilizando una solución que contiene aproximadamente 1 a 8 moles de ácido/litro, preferiblemente 2 a 4 moles de ácido/libre, o una mezcla de ácido y de sal con esta concentración. Con valores de pH superiores a 1, es decir con concentraciones de ácido más bajas entre 0,01 moles y 1 mol/litro, no tiene lugar por el contrario sobre materiales sintéticos de ABE o polipropileno estables frente a los ácidos ninguna activación o solamente una activación incompleta. En la realización del procedimiento de acuerdo con el invento se suprime por lo tanto el control de pH y la corrección de las soluciones, en otro caso necesarias. Además, se pueden galvanizar productos comerciales tanto fácilmente corroides como también difícilmente corroides. Como, además de ello, a causa de la composición indicada de la solución de activación, la sal de paladio no se puede hidrolizar, se suprime también una filtración, que es necesaria regularmente en el caso de los baños conocidos.

10

15

20

25

La solución de activación puede contener, en calidad de ácidos, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico

37 1797



o ácido perclórico, solos o en mezcla, con las sales de estos ácidos, por ejemplo hidrógenosulfato de sodio, dihidrógenofosfato de sodio y perclorato de potasio. También se pueden emplear mezclas de ácido fosfórico y ácido sulfúrico en la proporción molar de 1:2.

En calidad de sales de metales nobles se pueden citar a modo de ejemplo: sales de oro o de paladio, por ejemplo cloruro de oro trivalente, sulfato de paladio divalente o perclorato de paladio divalente, entre otras, que se utilizan en cantidades de 0,0001 a 0,05 moles/litro, preferiblemente de 0,001 a 0,01 moles/litro, referido al metal.

Se ha mostrado como especialmente ventajoso añadir a la solución de activación una pequeña cantidad de un agente de oxidación cuando se utilizan materiales sintéticos con capas metálicas depositadas o bastidores con grandes superficies de contacto metálicas. Con ello se evita una cementación, es decir precipitado, del metal noble. La solución de activación permanece con ello transparente durante largo tiempo y no necesita ser filtrada.

En calidad de agentes de oxidación especialmente apropiados se han mostrado, por ejemplo, peróxidos, persulfatos, compuestos oxigenados con nitrógeno y con halógeno, que contienen el nitrógeno o el halógeno en la etapa de valencia superior, compuestos de cerio tetravalente, oxígeno o gases que contienen oxígeno y similares. En calidad de agentes de oxidación se pueden citar, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, yodato de potasio (en el

37 1797



caso del activador que contiene oro), bromato de potasio, clorato de potasio, sulfato de cerio tetravalente, nitrato de sodio, oxido de nitrógeno y oxígeno.

5 Los agentes de oxidación son añadidos a la solución de activación en concentraciones de 0,0001 a 1,0 moles/litro, preferiblemente de 0,005 a 0,5 moles/litro.

El empleo de la solución de activación se realiza convenientemente a temperaturas de aproximadamente 20 a 80°C, preferiblemente de 55 a 65°C.

10 Para la reducción, que sigue a la activación, son especialmente apropiados compuestos exentos de sales metálicas, preferiblemente borohidruros alcalinos, por ejemplo borahidruro de sodio, e hidrato de hidrazina.

15 La reducción se lleva a cabo convenientemente a temperaturas de aproximadamente 20 a 70°C, escogiéndose en el caso de una más baja concentración de ácido de la solución activadora una temperatura más elevada de la solución de reducción.

20 A continuación de este tratamiento tiene lugar la metalización química de manera de por si conocida, y sobre los materiales metalizados se pueden depositar después de ello cualesquiera metales o aleaciones, según procedimientos usuales.

25 Para explicar el invento sirven los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Piezas de material sintético, todas a base de ABE

371797



o de polipropileno, fueron corroídas de manera de por sí conocida durante 10 minutos a aproximadamente 65°C en una solución de 20% en peso de ácido sulfúrico; 10% en peso de ácido fosfórico; 30% en peso de ácido crómico y 40% en peso de agua, y después de esto fueron tratadas con una solución activadora con la siguiente composición:

Composición de la solución activadora.-

a) 0,001 moles/litro de cloruro de paladio y 4 moles/litro de ácido sulfúrico.

La activación se efectuó a temperaturas de $60 \pm 5^\circ\text{C}$ y duró aproximadamente 6 minutos.

A continuación, se redujo a una temperatura de aproximadamente 25°C durante 2 minutos con una solución alcalina de 300 mg/litro de borohidruro de sodio o hidrato de hidrazina.

En un baño reductor de cobre a base de sulfato de cobre, agentes formadores de complejos, lejía de sosa y formaldehído se revistió con cobre a continuación de modo químico, o en un baño reductor de níquel a base de sulfato de níquel, citrato de sodio, hipofosfito de sodio se níqueló químicamente. En este caso la deposición metálica tuvo lugar siempre sobre las piezas de material sintético pero no sobre los bastidores. Los objetos tratados previamente de esta manera, fueron finalmente revestidos con cobre, níquelados y cromados de modo galvánico. La unión o fijación entre metal y material sintético, medida en el ensayo de arranque de acuerdo con la norma DIN 40.802, fué al comienzo de 2 kg/pul.



371797

gada, y después de una semana de almacenamiento fué de aproximadamente 5 kg/pulgada.

5 A continuación, se indican otras composiciones de la solución activadora, con cuya utilización, tal como se describe precedentemente, tiene lugar la deposición metálica siempre sobre las piezas de material sintético, pero no sobre los bastidores.

Composición de la solución activadora.

- 10 b) 0,002 moles/litro de cloruro de paladio; 2 moles/litro de ácido sulfúrico; 1 mol/litro de hidrógenosulfato de sodio.
- c) 0,001 moles/litro de cloruro de oro trivalente; 6 moles/litro de ácido sulfúrico.
- 15 d) 0,0001 moles/litro de cloruro de oro trivalente; 4 moles/litro de hidrógenosulfato de sodio.
- e) 0,0001 moles/litro de cloruro de paladio; 1 mol/litro de ácido fosfórico; 0,5 moles/litro de dihidrógenofosfato de sodio.
- 20 f) 0,001 moles/litro de perclorato de paladio; 2 mg les/litro de ácido perclórico.

EJEMPLO 2

25 Piezas de material sintético siempre a base de ABE o de polipropileno, que adicionalmente estaban provistas con capas metálicas depositadas con la forma, por ejemplo, de hélices de acero, fueron corroidas tal como se indica en el ejemplo 1, y después de esto fueron tratadas con una solución activadora de la siguiente composición.

37 1797 2



Composición de la solución activadora.

a) 0,001 moles/litro de cloruro de paladio; 4 moles/litro de ácido sulfúrico; 0,01 moles/litro de peróxido de hidrógeno.

5 La activación se llevó a cabo a temperaturas de $60 \pm 5^\circ\text{C}$ y duró aproximadamente 6 minutos. La solución, después de incorporar las piezas de material sintético, que estaban provistas adicionalmente con un metal no noble, permaneció de modo sorprendente totalmente transparente.

10 Después de la activación se redujo de manera de por sí conocida, tal como se describe en el ejemplo 1, y después de esto se metalizó químicamente y se galvanizó según procedimientos usuales.

15 En la metalización química también tuvo lugar la deposición metálica siempre sobre las piezas de material sintético, pero no sobre los bastidores.

20 El ensayo se repitió con soluciones activadoras de la siguiente composición, permaneciendo las soluciones de activación también totalmente transparentes, y metalizándose, en la metalización química, solamente las piezas de material sintético, pero no los bastidores.

Composición de la solución activadora.

25 b) 0,001 moles/litro de cloruro de paladio; 4 moles/litro de ácido sulfúrico; 0,01 moles/litro de persulfato de amonio.

c) 0,001 moles/litro de cloruro de oro trivalente; 6 moles/litro de ácido sulfúrico; 0,02 moles/litro de yodato de potasio.



- d) 0,001 moles/litro de cloruro de paladio; 1 mol/litro de ácido fosfórico; 0,5 moles/litro de hidrógenofosfato de sodio; 0,02 moles/litro de bromato de potasio.
- 5 e) 0,001 moles litro de perclorato de paladio; 2 moles/litro de ácido perclórico; 0,05 moles/litro de sulfato de cerio tetravalente.
- f) 0,001 moles/litro de cloruro de paladio; 2 moles/litro de ácido sulfúrico; 1 mol/litro de hidrógenosulfato de sodio; 0,03 moles/litro de nitrato de sodio.
- 10 g) 0,001 moles/litro de cloruro de paladio; 4 moles/litro de ácido sulfúrico.

15 Durante la activación, se introduce oxígeno, una mezcla de aire y oxígeno, o una mezcla al 5% de dióxido de nitrógeno con aire.

N O T A
=====

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

20 1.- Procedimiento para la galvanización de materiales sintéticos, especialmente a base de polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABE) o polipropileno, caracterizado porque: a) en primer lugar se corroen los materiales sintéticos de manera de por sí conocida; después de esto b) se tratan con una solución activadora ácida de pH menor que 1, que
25 contiene al menos una sal de metal noble; a continuación c) se hacen actuar de manera de por sí conocida agentes que actúan reductoramente; y luego d) se metaliza químicamente y galvaniza de manera de por sí conocida.

371797²



5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza una solución activadora que contiene ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico o una mezcla de estos ácidos con sus sales.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utilizan los ácidos o la mezcla de ácido y sal en concentraciones de aproximadamente 1 a 8 moles/litro, preferiblemente de 2 a 4 moles/litro.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza una solución activadora que contiene una sal de oro y/o una sal de paladio.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las sales de metal noble se utilizan en concentraciones de 0,0001 a 0,05 moles/litro, preferiblemente de 0,001 a 0,01 moles/litro, referido al metal.

20 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la solución activadora se añade adicionalmente un agente de oxidación, especialmente peróxidos, persulfatos, compuestos de nitrógeno y oxígeno o compuestos de halógeno y oxígeno con valencia superior del nitrógeno o del halógeno, compuestos de cerio tetravalente, oxígeno o gases que contienen oxígeno.

25 7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los agentes de oxidación se utilizan en concentraciones de 0,0001 a 1 mol/litro, preferiblemente de 0,005 a 0,05 moles/litro.

37 179 723



8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución activadora se emplea a temperaturas de aproximadamente 20 a 80°C, preferiblemente de 55 a 65°C.

5

9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de agente que actúa reductoramente se utiliza un compuesto exento de sales metálicas, preferiblemente borohidruro de sodio o hidrato de hidrazina.

10

10.- "PROCEDIMIENTO PARA LA GALVANIZACION DE MATERIALES SINTETICOS".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 SEP. 1969

J. J. J.