

375284

28 ENE. 1970

P. 43,645.-  
Case No 68365-M  
U.S. Serial No 793,193

Memoria descriptiva

CLASSIFICACION
INVENTOR
623
SUBCLASE
C

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **BORG-WARNER CORPORATION**

entidad / ~~corporacion~~ **norteamericana**

con domicilio en **200 South Michigan Avenue, Chicago,  
Illinois, Estados Unidos de America**

por: **"METODO PARA PREPARAR LA SUPERFICIE DE UN SUSTRATO  
TERMOPLASTICO ANTES DE LA DEPOSICION NO ELECTROLI-  
TICA DE UN METAL SOBRE ELLA" (Clase Internacional  
C23c )**

La presente invención se refiere en general a la deposición no electrolítica de metal sobre un sustrato no conductor, químicamente atacable como operación precedente a la deposición electrolítica de metal sobre él. Más en particular, la invención se refiere a un método para aumentar el revestimiento y la adhesión entre la capa de metal no electrolítico y el sustrato, lo que es particularmente útil en el tratamiento de sustratos difíciles de recubrir, tal como poliolefinas alifáticas.

En la presente invención se ha hallado que el uso de amoniaco acuoso, aminas, y otras soluciones capaces de formar complejo con cromo trivalente, como neutralizadores de atacante de cromo, pueden aumentar sustancialmente el revestimiento y adhesión de metal a sustrato.

Las operaciones básicas comunes a prácticamente todos los procedimientos conocidos de chapado de plásticos se pueden relacionar en general como sigue: (1) preparación de la superficie por ataque químico o haciéndose rugosa mecánicamente; (2) sensibilización catalítica con sales de metal noble, por ejemplo  $PdCl_2$ ; (3) deposición no electrolítica de metal, por ejemplo usando un baño de hipofosfito de níquel-sodio; y (4) deposición electrolítica de metal. El principal factor que afecta al revestimiento y adhesión del metal no electrolítico, en este tipo de procedimiento, es la anterior operación (1), ya que, si la superficie no está preparada apropiadamente, puede tener lugar un mal chapado.

En los procedimientos comerciales para chapar plásticos, el sustrato es limpiado normalmente en una solución alcalina diluida, para eliminar grasa y suciedad superfi-

cial acumulada durante la manipulación de las piezas antes del chapado. La siguiente operación implica el uso de un producto de ataque con ácido oxidante fuerte, que contenga, por ejemplo, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico y sal de cromo. Todos los atacantes químicos que han resultado ser más eficaces para tratar amplia variedad de substratos termoplásticos contienen ácido cromico. Aunque los fenómenos superficiales no se entienden del todo, se cree que el efecto oxidante del atacante químico forma grupos epoxídicos o de ácido carboxílico en algunos de los enlaces carbono a carbono, los cuales son activados más fácilmente por el catalizador usado como siguiente operación del procedimiento.

La presente invención se refiere al reconocimiento del hecho de que el uso de ácido cromico en el atacante tiene un efecto secundario indeseable. Se cree que algo del cromo trivalente del atacante se coordina con el oxígeno epoxídico o el grupo carboxílico, de diversas maneras. La reacción no puede ser identificada fácilmente, pero se avanza la teoría de que el ión formado puede contener de 2 a 3 ligandos de agua, o puede estar combinado además con el anión sulfato, en el caso de un atacante de ácido sulfúrico y cromo.

El cromo trivalente, al coordinarse con el oxígeno, impide aparentemente que el catalizador active la superficie de manera uniforme. En la técnica anterior, la operación que sigue al ataque químico es usualmente un baño ácido débil. Se cree que la reacción compleja por la que el cromo trivalente se coordina con grupos funcionales adicionales hace muy difícil que el "neutralizador" tipo ácido

(para "neutralizar" compuestos de cromo) tenga mucho efecto absoluto sobre ciertos sustratos plásticos, tales como polipropileno. Por tanto, el impulso de la presente invención se dirige al uso de un agente formador de complejo que tenga capacidad para eliminar cromo trivalente de la superficie. Además de los agentes de quelación conocidos, tales como etilendiamina, pueden ser también eficaces el amoniaco acuoso y otros derivados de amina.

5

10

Por tanto, un objeto principal de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la deposición no electrofítica de un metal, tal como, por ejemplo, níquel o cobalto, sobre un sustrato termoplástico.

15

Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo neutralizador de cromo para el atagante químico que contiene cromo comúnmente empleado en la fase de tratamiento superficial del procedimiento de chapado.

20

Otro objeto de la invención es reducir el tiempo requerido para el ciclo de ataque, que en el caso de sustratos difíciles de recubrir es actualmente de 20 minutos o más.

25

Por lectura de la siguiente descripción detallada se rán evidentes otros objetos y ventajas adicionales.

30

Para los fines de esta exposición, se hará referencia a un sustrato termoplástico que puede ser chapado. En el estado actual de la técnica, los sustratos de éstos que tienen más éxito son los copolímeros de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABE), polisulfonas y polipropileno. Otros termoplásticos que también se prestan a chapados metálicos por el procedimiento de la invención son otras poliolefinas, incluyendo polietileno, poli(4-metil

-penteno), poli(1-buteno), y copolímeros tales como copolímero de etileno-propileno; poliestireno; poli(óxido de fenileno); policarbonatos; copolímeros de acrilonitrilo y estireno (poliSAN); plásticos tipo ABS, incluyendo polímeros e interpolímeros de injerto de éster acrilato-butadieno-estireno, mezclas de caucho nitrilo y poliSAN, e interpolímeros y polímeros de injerto tipo ABS, en los que uno o más de los monómeros esté sustituido con grupos halógeno o hidrocarburo. No es particularmente importante cuál sea el sustrato usado, ya que la función del neutralizador de cromo es esencialmente la misma en cualquier caso. Virtualmente en todos los procedimientos comerciales de recubrimiento de plásticos se utiliza un atacante químico que tiene ácido crómico como uno de sus ingredientes. Es el problema de eliminar cromo trivalente adsorbido sobre la superficie a lo que la presente invención propone una solución.

El procedimiento empieza con limpieza general de los artículos, para eliminar suciedad superficial, grasa, etc, usualmente en un baño alcalino suave. Esta operación no tiene ningún efecto directo sobre la adhesión del metal. Tras un aclarado con agua, las piezas son sumergidas luego en el atacante químico, que contiene una mezcla de ácido sulfúrico, ácido crómico, y a veces ácido fosfórico. La pieza es lavada luego en agua y sumergida en el baño neutralizador de cromo.

Tras ser lavada de nuevo, empieza la fase de chapado no electrolítico, con un baño catalítico seguido por un acelerador. El procedimiento de deposición no electrolítica puede ser de varios tipos conocidos, tales como, por ejemplo, los descritos en la memoria descriptiva de la patente

EE.UU. 3.011.920, expedida a C.R. Shipley, Jr, el 5 de Diciembre de 1961. En el procedimiento usual de chapado no electrolítico, la deposición del metal tiene lugar en dos operaciones: (1) sensibilización de la superficie del sustrato mediante un metal catalítico; y (2) deposición del metal primario, mediante un agente reductor.

5  
10  
15  
20  
25  
30

En general, la superficie del sustrato, tras ser atacada de forma apropiada por el procedimiento antes descrito, es sumergida en un baño que contiene el metal catalítico, y después se lleva el sustrato catalizado a un baño que contiene la solución de deposición, que ordinariamente contiene una sal de níquel, cobalto, cobre, plata, oro, cromo o miembros de la familia del platino, y un agente reductor, comúnmente formaldehído, una sal hipofosfito, o dimetilaminoborano.

Las diversas combinaciones de metales catalíticos y de deposición son conocidas en la técnica. Por ejemplo, los siguientes han sido señalados como catalíticos para la deposición de níquel y cobalto; cobre, plata, boro, talio, vanadio, titanio, níquel, oro, germanio, silicio, molibdeno, selenio, hierro, estaño y paladio, siendo preferidos los metales preciosos oro, paladio y platino. Los mismos catalizadores promueven la deposición de cobre, plomo, platino, rodio, rutenio, osmio, iridio, hierro, plata, aluminio, oro, paladio y gagesio, siendo preferidos el oro, platino y paladio. El cobalto, níquel y particularmente el hierro han sido también usados para catalizar la deposición de cromo.

Tras sacarlo del baño de chapado no electrolítico, el artículo es aclarado para eliminar la solución residual

de metal no electrolítica, y luego es chapado electrolíticamente por cualquier método usual. Una serie preferida de metales aplicados electrolíticamente es (1) cobre (para reducir el efecto de choque térmico), (2) níquel, y (3) cromo. Sin embargo, se debe entender que se puede usar conjuntamente con el procedimiento cualquier metal depositado electrolíticamente, o combinación de metales.

Como se ha mencionado antes, la presente invención se dirige principalmente al uso de un neutralizador de cromo mejorado, que es capaz de formar complejo con el cromo trivalente. Entre los ejemplos de tales compuestos se incluirían el hidróxido amónico, etiléndiamina y otras poliaminas, ácido etilendiamintetracético y otros poliacidos carboxámicos, aminoácidos tales como glicina, hidroxirritinas tales como mono-, di y trisnolanina; ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácidos glicólico, cítrico y tartárico; y posiblemente fosfatos formadores de quelatos, tal como el ácido pirofosfórico.

Para ilustrar más la invención, se hace referencia a los siguientes ejemplos, que se pretende que sean ilustrativos y no limitativos en ningún sentido. Cuando se indican valores de adhesión, se debe indicar que todos los tales valores se miden según la descripción contenida en la memoria descriptiva de la solicitud de patente serie n.º. 494.861, presentada a nombre de K.A. Klinger y otros el 11 de octubre de 1965.

Los ejemplos descritos a continuación implican el chapado de plásticos usando los métodos antes esquematizados. Los ejemplos difieren solo en algunas características que son parte de la preparación para las operaciones 1 a 6 de chapado.

Ejemplo I

Unos artículos moldeados con ABS de grado para chapar (Cycloc EP-5510, Marbon División, Borg-Warner Corporation) fueron sometidos a las siguientes operaciones previas al chapado:

5

1. Inmersión durante 5 min en un baño limpiador alcalino suave, a 38-60°C.

2. Aclarado en un baño de agua fría.

10

3. Inmersión durante 5-20 min, a 57-63°C, en un baño de ataque químico que contiene: 47% en peso de H<sub>2</sub>O, 28% en peso de CrO<sub>3</sub>, y 25% en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (93%).

4. Aclarado en un baño de agua fría.

5. Inmersión durante 0,25-2 min, a temperatura ambiente, en un baño neutralizador de cromo, del tipo ácido.

15

6. Aclarado en un baño de agua fría.

Las siguientes operaciones de chapado no electrolítico y electrolítico, que fueron usadas en todos los ejemplos, son representativas de varios sistemas usuales de chapado de plásticos, de los que se dispone comercialmente.

20

7. Catalizador, según se describe en la patente EE.UU.

3.011.920, a temperatura ambiente, durante de 1 a 8 min.

8. Aclarado con agua fría.

9. Acelerador, según se describe en la patente EE.UU.

25

3.011.920, a 18-60°C, durante de 1 a 5 min.

10. Aclarado con agua fría.

11. Níquel no electrolítico, baño alcalino de níquel que

contiene sales hipofosfite y compuestos usuales

formadores de complejo y estabilizadores (Marbon H-35).

30

a temperatura ambiente, durante de 3 a 8 min.

12. Aclarado con agua fría.

13. Chapado electrolítico usual.

5 Unas piezas adicionales fueron tratadas variando la composición del baño de la operación 3: de 25 a 50% en peso de  $H_2O$ , de 5 a 30% en peso de  $CrO_3$ , y de 20 a 70% en peso de  $H_2SO_4$  (95%).

Una vez completado el procedimiento de chapado, las piezas chapadas tenían valores de adhesión de 1,96 a 2,32 kg por cm de tira, y revestimiento total.

10

#### Ejemplo II

15 En este ejemplo se usó el mismo tipo de artículos moldeados de ABS que se usaron en el ejemplo I. Las operaciones 1, 2, 3 y 4 fueron las mismas que en el ejemplo I. El neutralizador de cromo de la operación 5 estaba compuesto por lo siguiente: 10% en vol. de solución de  $NH_4OH$  (26g B6), y 90% en vol. de  $H_2O$ .

20 El tiempo de inmersión en la operación 5 fué de 2 min. Tras la operación 6 (la misma que en el ejemplo I), las piezas fueron chapadas según las operaciones 7 a 12. Se consiguió una cobertura total de las piezas, y valores de adhesión de 2,50 a 2,68 kg por cm de tira.

#### Ejemplo III

25 Unos artículos moldeados de otro ABS de grado para chapado (Marbon EPA-3530), fueron tratados según la rutina descrita en el ejemplo I. Se consiguió un revestimiento del 80%. Estas piezas no pudieron ser sometidas a ensayo para determinar la adhesión.

#### Ejemplo IV

30

Los artículos moldeados descritos en el ejemplo III

fueron tratados según el método descrito en el ejemplo II.  
Se consiguió un revestimiento total.

#### Ejemplo V

5 Se preparan artículos moldeados de polipropileno de grado para chapado, para ser chapado usando la siguiente secuencia de operaciones:

1. Igual que en el Ejemplo I.
2. Igual que en el Ejemplo I.
- 3A. Igual que la operación 3 del ejemplo I.
- 10 3B. Inmersión durante 20-25 min., a 71°C, en un baño de agua que químico que contiene: 17% en peso de  $H_2O$ , 1% en peso de  $CrO_3$ , 52% en peso de  $H_2SO_4$  (93%), y 30% en peso de  $H_3PO_4$  (84%).
4. Igual que en el ejemplo I.
- 15 5. Igual que en el ejemplo I.
6. Igual que en el ejemplo I.

20 Se trataron piezas adicionales variando la composición del baño de la operación 3B: de 5 a 25% en peso de  $H_2O$ , de 1 a 30% en peso de  $CrO_3$ , de 20 a 70% en peso de  $H_2SO_4$  (93%), y de 10 a 50% en peso de  $H_3PO_4$  (84%); el tiempo de inmersión varió entre 20 y 25 min. Las piezas recubiertas tenían un revestimiento de solo 50-60%.

#### Ejemplo VI

25 Se siguió el método del ejemplo V para chapar algunos más de los mismos artículos de polipropileno, salvo en que la operación 5 se realizó a 20°C y a 21°C, y se usó un neutralizador de cromo de la siguiente composición: 10%

en vol. de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (26% B6), y 90% en vol. de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tras chapar, las muestras tenían una cobertura de al menos 99%, y valores de adhesión de 4,75 kg por cm de tira.

5

#### Ejemplo VII

Se siguió el método del ejemplo VI, salvo en que se varió la composición del baño neutralizador de cromo de la operación 5, a de 5 a 50% en vol. de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . En todos los casos se consiguió más del 99% de revestimiento.

10

#### Ejemplo VIII

Unos artículos de polipropileno de grado para chapado fueron tratados de la manera descrita en el ejemplo VI, salvo en que el tiempo normal de ataque, de 20-25 min (operación 2), fué reducido a 5, 10 y 15 min. Se obtuvieron, respectivamente, valores de adhesión de 2,86, 4,29 y 5,25 kg por cm de tira, y todas las muestras presentaron un revestimiento de 99-100%.

15

#### Ejemplo IX

Se usó como neutralizador una solución de 134 g de acetato amónico por litro de agua. El baño fué mantenido a aproximadamente 79°C. Los tiempos de tratamiento variaron entre 1 y 3 min. El revestimiento de níquel no electrolítico varió de 85 a 90%.

20

#### Ejemplo X

se usó, sobre tres muestras de polipropileno, nitrato amónico en concentraciones de 134 g/litro, 268 g/litro

25

y 402 g/litro. Los tiempos de tratamiento estuvieron comprendidos entre 1 y 3 min, y se obtuvo por término medio un revestimiento de níquel no electrolítico de aproximadamente 85%.

5

#### Ejemplo XI

Se empleó sulfato de níquel amonio acuoso como neutralizador, sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo VI, es decir, a 134 g/litro. Se obtuvo un revestimiento mayor del 85%.

10

#### Ejemplo XII

Se empleó como neutralizador fosfato de amonio sodio acuoso, sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo VI, es decir, con 134 g/litro. Se obtuvo un revestimiento mayor del 99%.

15

#### Ejemplo XIII

Se empleó fosfato amónico (dibásico) sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo VI, usando 350 g/litro. Se obtuvo un revestimiento de sustancialmente el 100%. Unas muestras adicionales, usando 87 g/litro y 175 g/litro, dieron unos resultados casi igual de buenos, ya que el revestimiento fué consistentemente mayor que 95%, y solo raramente tan baja como 90%.

20

#### Ejemplo XIV

Se empleó fosfato amónico (monobásico) sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo VI, usando 350 g/litro. Se obtuvo un revestimiento de sustancialmente 100%.

25

19.1.70

#### Ejemplo XV

5 Se repitió el ejemplo VI, salvo en que se utilizó como neutralizador de cromo etilendiamina en solución acuosa. Se sometieron muestras a tiempos de inmersión de 1, 2 y 3 min, y el revestimiento fué superior al 99%. Los valores de adhesión de las muestras subsiguientemente chapadas fueron del orden de 1,79 a 2,14 kg/cm.

#### Ejemplo XVI

10 Se repitió el ejemplo VI, salvo en que se utilizó como neutralizador de cromo trietanolanina en solución acuosa. Se sometieron muestras a tiempos de inmersión de 1, 2 y 3 min, y el revestimiento fué aproximadamente de 70 a 85%.

#### Ejemplo XVII

15 Se repitió el ejemplo VI, salvo en que se utilizó como neutralizador de cromo hexametilentetramina en solución acuosa. Se sometieron muestras a tiempos de inmersión de 1, 2 y 3 min, y el revestimiento fué mayor del 99%.

#### Ejemplo XVIII

20 Se repitió el ejemplo VI, salvo en que se usaron como neutralizador de cromo mezclas de hexametilentetramina y etilendiamina en solución acuosa, en concentraciones comprendidas entre 10% de etilendiamina y 90% de hexametilentetramina hasta 50% de cada componente. Todas las muestras  
25 fueron diluidas con el agua suficiente para formar soluciones al 5%. El revestimiento de níquel no electrolítico, en todas las muestras, fué aproximadamente el 100%.

### Ejemplo XIX

Se ensayó el ácido cítrico en un procedimiento similar al del ejemplo XVIII. El revestimiento de níquel no electrolítico fué aproximadamente 100%.

5

### Ejemplo XX

En un procedimiento similar al del ejemplo XVIII se ensayó una solución acuosa al 5% de sal disódica del ácido etilendiamintetracético. El revestimiento de níquel no electrolítico fué mayor del 95%.

10

Aunque la invención ha sido descrita en relación con ciertas realizaciones específicas de la misma, se ha de entender que ello es a título de ilustración y no a título de limitación; y el ámbito de las reivindicaciones adjuntas ha de ser considerado de la forma más amplia que lo permita la técnica anterior.

15

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 22 de Enero de 1969, bajo el número 793.193, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

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:

19.1.70

- 14 -

- 18.- Método para preparar la superficie de un sustrato termoplástico antes de la deposición no electrolytica de un metal sobre ella, que comprende las operaciones de tratar dicha superficie con un atacante químico que contiene ácido crómico, y formar subsiguientemente un complejo con cualquier cromo trivalente adherido a la superficie, tratando dicha superficie con una composición acuosa capaz de formar un complejo con dicho cromo trivalente.
- 5
- 19.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición se elige del grupo que consta de soluciones acuosas de amoníaco, sales crómicas, poliaminas, aminoácidos, hidroxiaminas, ácidos hidroxicarboxílicos y fosfatos formadores de quelatos.
- 10
- 20.- Método según las reivindicaciones 1 y 2, donde dicha superficie es sumergida en un baño que contiene dicha composición durante menos de 30 min, manteniéndose dicho baño entre aproximadamente 2 y 82°C.
- 15
- 30.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene amoníaco.
- 20
- 40.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene acetato crómico.
- 50.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene nitrato crómico.
- 60.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene sulfato de níquel y amonio.
- 25
- 70.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene fosfato sódico crómico.
- 80.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene fosfato crómico (dibásico)
- 90.- Método según la reivindicación 1, donde dicha
- 30
- 100.- Método según la reivindicación 1, donde dicha

composición contiene fosfato amónico (monobásico).

119.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene etilendiamina.

5 120.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene trietanolamina.

131.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene hexametilentetraamina.

142.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene ácido cítrico.

10 150.- Método según la reivindicación 1, donde dicha composición contiene la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético.

15 162.- Método según la reivindicación 1, donde dicho atacante químico contiene de 25 a 50% en peso de  $H_2O_2$ , de 5 a 30% en peso de  $CrO_3$ , y de 20 a 70% en peso de  $H_2SO_4$  (93%).

20 172.- Método según la reivindicación 1, donde dicho atacante químico contiene de 5 a 25% en peso de  $H_2O_2$ , de 1 a 30% en peso de  $CrO_3$ , de 20 a 70% en peso de  $H_2SO_4$  (93%), y de 10 a 5% en peso de  $H_3PO_4$  (84%).

182.- Método para preparar la superficie de un sustrato termoplástico antes de la deposición no electroli- tica de un metal sobre ella.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

28 ENE. 1970

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizauri  
For Podes.



avm. 19.1.70

- 17 -