

378720

378720

SECCION TECNICA
CLASIFICACION DE C
CLASE C-23
SUBCLASE F

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

MacDERMID INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en 526  
Huntingdom Avenue, Waterbury, Connecticut,  
U.S.A., relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS  
DE RECUBRIMIENTO QUIMICO"

=====

Inventores: John J. Grunwald y  
Eugene Dennis d'Ottavio

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A.,  
nº 814.180, de fecha 7 abril 1969.

POOR  
QUALITY



378720

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere al recubrimiento con metales de substratos de resina polimérica, y de modo más particular a unos perfeccionamientos en la parte del proceso de metalizado que implica la deposición de un depósito o película inicial de un metal deseado, el cual depósito es continuo en su recubrimiento del substrato y está firmemente unido al mismo. - - - - -

10. La técnica de metalizar plásticos, tanto para aplicaciones funcionales como decorativas, está sufriendo un rápido desarrollo. El método general empleado consiste en depositar primero químicamente, sobre un substrato de plástico polimérico, un recubrimiento preliminar metálico conductor, después de lo cual el substrato puede sufrir el recubrimiento electrolítico por las técnicas electroquímicas conocidas.

15. La aplicación correcta de la capa metálica conductiva inicial es de crucial importancia para el éxito del subsiguiente recubrimiento electrolítico con una o más capas del mismo o diferente metal para efectuar un depósito metálico total del espesor y características de acabado que se desean.

20. El cobre, el níquel, el cromo y a veces el cobalto son los metales más comúnmente aplicados a los artículos comerciales y el proceso se usa en gran escala actualmente en las

- 6 ABR.



378720

industrias del automóvil, utensilios, fontanería y similares. -----

- Hay varios métodos que se emplean regularmente para metalizar plásticos. La mayor parte comprenden un ciclo de etapas de recubrimiento primero o químico, es decir no electrolítico, que consiste en sumergir el objeto que debe recibir el recubrimiento primeramente en un cierto número de soluciones acuosas o no acuosas, contribuyendo cada una de dichas soluciones a una alteración específica de la superficie del polímero de substrato para hacer que éste acepte una capa metálica inicial, delgada y adherente. A continuación, tiene lugar una segunda fase de proceso o sucesión de etapas, durante la cual se aplican electroquímicamente depósitos metálicos más gruesos, por la aplicación de una fuente exterior de energía eléctrica. En el curso de estas operaciones, los substratos o artículos que deben recibir el recubrimiento se someten de modo sucesivo a varias soluciones de tratamiento, como por ejemplo mediante aspersion de los mismos con dichas soluciones o sumergiéndolos en ellas. En una instalación comercial en que se empleen técnicas de producción en serie, los artículos por lo general son soportados desde unas perchas llevadas por unos medios transportadores sin fin, mediante los cuales los artículos son hechos avanzar a través de la sucesión de etapas de tratamiento, incluyendo tanto el ciclo de recubrimiento químico y no electrolítico como las operaciones finales de recubrimiento electrolítico. -----
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

378720 -6



Esta invención se refiere de modo primario a unos perfeccionamientos en el ciclo de operaciones de recubrimiento químico o no electrolítico, y por lo tanto será adecuado, como antecedentes de la invención aquí revelada, considerar

5. ante todo la sucesión de etapas de operación implicadas en un procedimiento típico actual. En general, las etapas de recubrimiento químico de un substrato plástico polimérico comprenden lo siguiente: - - - - -

10. 1. Limpiar la pieza de plástico de la suciedad superficial etc., en una solución acuosa alcalina. - - - - -

15. 2. Poner en contacto la pieza limpia con un medio solvente orgánico que puede ser o bien un sistema de fase única o una emulsión de agua-solvente orgánico. Un ejemplo de dicho material y tratamiento se revela en la solicitud de patente norteamericana nº de serie 654.901 presentada el 14 junio 1967. - - - - -

3. Enjuagar totalmente la pieza en agua. - - - - -

20. 4. Poner en contacto la pieza con una solución acuosa ácida que contenga iones de cromo hexavalente para mordentar la superficie del plástico. Un ejemplo de dicho tratamiento se revela en la patente norteamericana nº 3.370.974; otro ejemplo se revela en la solicitud de patente norteamericana nº de serie 474.198 presentada el 25 junio 1965. - - - - -

25. 5. Uno o más enjuagues en agua y/o soluciones

378720 .o



que contengan agentes reductores de cromo o extractores de cromo. Un ejemplo de ello se revela en la solicitud de patente norteamericana n° de serie 758.589 presentada el 9 septiembre 1968. - - - - -

- 5.                   6. Poner en contacto la superficie del sustrato con un hidrosol ácido estaño-paladio que utilice un activador de "etapa única". Se halla un ejemplo en la patente norteamericana n° 3.011.920; también se revela otra modificación en la solicitud de patente norteamericana n° de serie 654.307 presentada el 28 junio 1967 (que corresponde a la patente española 355.956 del 28 junio 1968). - - - - -

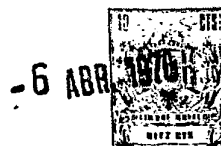
7. Nuevamente enjuagar cuidadosamente la superficie. - - - - -

- 15.                   8. Acelerar la superficie activada del plástico usando una solución diluída de un ácido o un álcali. Ejemplos de soluciones adecuadas se ilustran en la patente norteamericana n° 3.011.920 y en la mencionada solicitud de patente norteamericana n° de serie 654.307. - - - - -

9. Enjuagar en agua. - - - - -

- 20.                   10. Sumergir o poner en contacto de cualquier otra forma la superficie del sustrato con una solución de recubrimiento químico que contenga una sal reducible del metal que ha de depositarse en la superficie. Se hallan ejemplos en la patente y solicitud enumeradas en el apartado 6 anterior; también en las patentes norteamericanas n°s. 3.212.918
- 25.

378720



y 3.370.974 para níquel y cobalto; y también en la patente nortamericana nº 3.095.309 para cobre. - - - - -

5. 11. Enjuagar en agua la superficie metalizada la cual está ahora lista para el recubrimiento electrolítico convencional. - - - - -

10. Si bien la precedente sucesión general de etapas se emplea comercialmente, hay ciertas deficiencias en el proceso, que se han manifestado. Unos pequeños cambios en los procedimientos de operación o en las condiciones de ambiente tienden a dar origen a dificultades, cuya causa o razón es a menudo desconocida o difícil de reconocer dado que la técnica de recubrimiento de plásticos es todavía en gran manera empírica. Ello es particularmente cierto en operación comercial en que las condiciones son mucho menos cuidadosamente controlables que en pruebas de laboratorio. - - - - -

20. Uno de los problemas más importantes es la "laguna" de recubrimiento, o falta de continuidad en el cubrimiento del substrato por el metal depositado. Esto suele apreciarse en zonas del plástico que se someten a elevados esfuerzos debido al método de moldeo de la pieza en particular. Las lagunas de recubrimiento suelen ocurrir también en otras zonas no sometidas a esfuerzos. La pobre adhesión es otro problema importante, y a menudo no se muestra hasta un último estadio del proceso, normalmente no hasta después de haber completado el proceso de metalizado. Todo ello viene a aumentar los gastos, ya que la pieza ha de ser luego dese-

378720-6 ABR. 19



chada. Muy a menudo estas deficiencias tienen su origen en condiciones completamente desconocidas, lo cual viene a complicar aún más el proceso. - - - - -

Se sabe, desde luego, que toda contaminación superficial del sustrato en el momento en que es introducido en la solución de recubrimiento químico desempeña un papel importante en el éxito de la operación de recubrimiento y da origen al tipo de dificultades antes mencionadas. También se sabe que el cromo hexavalente, que está presente en la etapa usual de mordentado que precede a la activación, es un poderoso inhibidor o contaminador para la buena deposición del deseado recubrimiento metálico sobre el sustrato. Es práctica común, por ello, incorporar después de la etapa de mordentado y antes de la operación de recubrimiento químico, uno o más enjuagues totales en agua u otras soluciones de tratamiento que contengan agentes reductores de cromo para "matar" los iones de cromo hexavalente residuales que puedan hallarse presentes en el sustrato. Naturalmente, dichos tratamientos matacromo de preactivación no deben actuar también de forma que impidan la activación de la superficie del sustrato. Existe siempre también un problema de simple atrapado mecánico de trazas de cromo hexavalente en fisuras u otras zonas inaccesibles, en que el artículo de sustrato tiene una forma o configuración compleja. - - -

Se ha descubierto ahora, y ello es un concepto central de la presente invención, que muchas de las dificult-

378720



tades que previamente se encontraban con respecto a la formación de lagunas y a la pobre adhesión de los recubrimientos metálicos depositados químicamente sobre substratos poliméricos pueden reducirse o eliminarse con un proceso especial en el que se emplea una composición de solución "aceleradora", también especial, después de la activación de la superficie del plástico. Antes de exponer la presente invención con detalle, será de ayuda una breve exposición de los procesos de aceleración para una mejor comprensión de la invención.

5. -----

10. -----

El acelerar una superficie de substrato después de su activación es, desde luego, un proceso generalmente bien conocido. El uso de esta etapa viene postulado por la presunción de que durante la activación del substrato no sólo se deposita paladio (u otro metal catalítico) para proporcionar los deseados focos de iniciación para la reducción de iones metálicos en la solución de recubrimiento, sino que el exceso de iones estannosos y/o otras impurezas que también se hallan presentes en todas las soluciones activadoras comerciales, son también depositados sobre, o por lo menos se adhieren a, la superficie del substrato. Estos iones estannosos y otras impurezas son inhibidores de la subsiguiente deposición de metal, precisamente como lo son los iones de cromo hexavalente adherentes residuales mencionados antes, y han de ser eliminados. Esta eliminación de impurezas es la función primaria de la solución aceleradora

15. -----

20. -----

25. -----

378720



corriente. Los enjuagues con agua tienen algún efecto beneficioso, pero comúnmente la práctica ha sido incorporar un ácido, tal como el clorhídrico o el sulfúrico, o bien utilizar compuestos percloro o perfluoro, para acelerar el proceso.

- 5. El problema es el de activar la eliminación de estos contaminantes con preferencia a las partículas de paladio o focos, dado que estos son necesarios como puntos de catálisis. Las soluciones aceleradoras conocidas son muy efectivas en la eliminación de iones estannosos pero su uso es crítico por cuanto deben ser cuidadosamente controladas para evitar que eliminen también la cantidad en exceso de paladio e impidan así el recubrimiento correcto o adecuado debido a ello. La presencia de cromo hexavalente con niveles extremadamente bajos no ha sido reconocida hasta el momento presente como fuente de perturbación, y los tratamientos aceleradores usuales han sido en gran parte inefectivos con respecto a este problema. - - - - -
- 10.
- 15.

Para superar estas deficiencias, se ha encontrado ahora que puede realizarse una aceleración efectiva y más fácilmente controlable con el empleo de una solución de cloruro de paladio diluída ácida después de la activación. También se ha encontrado, sin embargo, que la eficacia de esta solución aceleradora queda seriamente perturbada por las cantidades muy pequeñas o trazas de iones de cromo hexavalente que lleva el sustrato desde la anterior operación de mordentado. El nivel de contaminación de ion de cromo hexavalente que resulta ser crítico en este acelerador es ex-

- 20.
- 25.

378720.6 ABR.



- traordinariamente bajo, siendo del orden de 1 parte por millón; de otra forma, se interferirá y producirá las lagunas de recubrimiento y/o pobre adhesión. Por lo tanto es una parte importante de esta invención el controlar la contaminación de ion de cromo hexavalente de la solución aceleradora por la adición periódica de una fuente soluble de iones estannosos y con ello efectuar la reducción del cromo hexavalente a la condición de trivalente antes de que se alcance dicho punto crítico. Dado que la adición de iones estannosos a la solución aceleradora de cloruro de paladio da origen a una reacción de competición, a saber la indeseable reducción de los iones de paladinosos a metal coloidal o particulado (en partículas), la adición se efectúa con preferencia en solución diluída y en una cantidad total tal que evite la formación substancial de paladio particulado en la solución aceleradora, ciertamente siempre insuficiente para efectuar la reducción estequiométrica del cloruro de paladio. El uso de una solución estannosa diluída impide la alta concentración local de iones en el punto de adición, que podría provocar la deposición de paladio aún cuando la cantidad total de iones estannosos presentes en la solución aceleradora no produjese cantidades importantes de paladio particulado. Dentro de estos límites hay una reacción preferente de los iones estannosos con cromo hexavalente, lo que proporciona una razonable libertad para efectuar la reducción selectiva de aquél contaminante. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La invención se ilustra con los siguientes Ejem-

378720

-6 AB



plos. -----

Ejemplo I

Un substrato de polipropileno moldeado (Shell 5520) previamente limpiado de suciedad superficial y grasa en una solución limpiadora comercial acuosa alcalina suave, fue recubierto con un depósito continuo y firmemente adherente de níquel, del siguiente modo: -----

5.

10.

15.

20.

a) Sumergir el substrato en una emulsión acuosa de un agente orgánico preconditionador que comprende aproximadamente, por litro de solución, 40 ml de trementina destilada al vapor, emulsionada en agua con surfactantes. Esta emulsión y su preparación se revelan más plenamente en la solicitud de patente norteamericana nº de serie 654.901 presentada el 14 junio 1967. La inmersión de la pieza en esta solución es mantenida durante aproximadamente cinco minutos a una temperatura de 150-160°F (aprox., 66-71°C). -----

b) Enjuagar con agua fría. -----

c) Mordentar durante cinco minutos en un baño acuoso de ácido crómico-sulfúrico a una temperatura de 175-180°F (aprox., 79-82°C). -----

d) Doble enjuagado con agua fría en tanques de enjuague separados. -----

e) Sumergir el substrato en una solución acuosa

378720



que contiene cantidades controladas de surfactantes. Las composiciones útiles en esta etapa se ilustran más particularmente en la solicitud de patente norteamericana nº de serie 758.589 presentada el 9 septiembre 1968. - - - - -

5. f) Enjuagar con agua fría. - - - - -

g) Sumergir el sustrato en una solución activadora de hidrosol estaño-paladio ácida que contenga el paladio en estado particulado o coloidal. La inmersión se mantiene durante aproximadamente 3 minutos en dicha solución a temperatura ambiente. - - - - -

h) Enjuagar con agua fría. - - - - -

i) Sumergir el sustrato activado durante 1 a 3 minutos en una solución acuosa aceleradora a aproximadamente 120°F (aprox., 49°C) que contenga aproximadamente 0,087 g/l de cloruro de paladio y suficiente ácido clorhídrico para bajar el pH de la solución hasta aproximadamente 0,5. - -

j) Enjuagar con agua fría. - - - - -

k) Sumergir el sustrato en cualquiera de los baños comerciales normales de recubrimiento de níquel no electrolítico, durante cinco minutos a una temperatura del baño de 85-90°F (aprox., 29-32°C). - - - - -

l) Enjuagar con agua fría. - - - - -

m) Proceder al recubrimiento electrolítico empleando procesos convencionales. - - - - -

378720



El depósito de níquel resultante es liso, brillante y completamente continuo en el cubrimiento del substrato, incluyendo aquellas zonas difícilmente recubribles como los puntos que corresponden a sitios que ocupan los bebederos del molde, o en que la configuración superficial del substrato produce hondas fisuras o bolsas relativamente inaccesibles. - - - - -

5.

El recubrimiento del substrato con cobre en vez del níquel puede efectuarse de modo similar con resultado igualmente bueno simplemente substituyendo con una solución de recubrimiento de cobre no electrolítico comercial la de níquel de la etapa (k) del ciclo precedente, quedando inalteradas todas las demás etapas. Una solución típica de recubrimiento con cobre se revela en la patente norteamericana nº 3.095.309. El sistema es asimismo eficaz para el recubrimiento no electrolítico con cobalto, usando cualquiera de las soluciones de recubrimiento no electrolítico con cobalto que se hallan disponibles en el comercio. - - - - -

10.

15.

El efecto adverso sobre el recubrimiento completo con metal del artículo de substrato debido a la presencia de cantidades pequeñas o trazas de iones de cromo hexavalente llevados al seno de la solución aceleradora de cloruro de paladio por los propios artículos queda demostrada por el siguiente Ejemplo. - - - - -

20.

378720-6 ABR. 1978



Ejemplo II

Una solución aceleradora idéntica a la empleada en la etapa (i) del Ejemplo I se contamina a propósito con adiciones crecientes de ion de cromo hexavalente en cantidades controladas, y se recubren idénticas muestras de poli propileno siguiendo el proceso previamente descrito, en cada uno de los diferentes niveles de concentración de ion de cromo hexavalente en la solución aceleradora. Se halla que la adición de hasta un total de 0,5 partes por millón (ppm) a la solución aceleradora no produce ningún efecto apreciable sobre el resultante recubrimiento de níquel o de cobre, quedando todavía completo el depósito y sin presentar ninguna evidencia de lagunas. No obstante, como consecuencia de una mayor adición, a aproximadamente un nivel de 0,6 ppm (total) de ion de cromo hexavalente en la solución aceleradora, se originan lagunas o mal recubrimiento de la pieza. -

Ejemplo III

Se realizó una prueba similar a la descrita en el Ejemplo II pero en este caso la concentración de la solución aceleradora de cloruro de paladio fue aumentada a un nivel de aproximadamente 0,0261% (peso) de cloruro de paladio. La adición creciente a esta solución aceleradora de ion de cromo hexavalente en cantidades de 0,5 ppm no produjo evidencia de lagunas después de haber sido añadido un total de 1,0 ppm de contaminante, pero tuvo lugar una seria

378720



producción de lagunas cuando el nivel alcanzó 1,5 ppm de ion de cromo hexavalente. - - - - -

Un mayor aumento en la concentración del cloruro de paladio demuestra dar como resultado un aumento proporcional de la tolerancia de la solución aceleradora al ion de cromo hexavalente, pero para los fines prácticos no resulta económico trabajar con la solución aceleradora en concentraciones de paladio superiores a 0,03% (peso). En la otra dirección, los resultados efectivos precisan en general de una concentración mínima de cloruro de paladio del orden de 0,002%. Si bien pueden utilizarse concentraciones inferiores, en dicho caso debe aumentarse la temperatura de la solución y la tolerancia al cromo hexavalentes se hace críticamente baja. - - - - -

5.

10.

15.

20.

Antes de que el nivel de contaminante de la solución aceleradora alcance el estado máximo tolerable, la solución puede rejuvenecerse o regenerarse fácilmente con la adición de una fuente soluble de iones estannosos para reducir el cromo hexavalente a su condición de tetravalente. Este último ion no se interfiere ni causa lagunas en el recubrimiento. Ello se ilustra con el siguiente Ejemplo.

Ejemplo IV

Se sigue otra vez el mismo ciclo de operación de recubrimiento que el dado en el Ejemplo I, y la solución aceleradora de cloruro de paladio es deliberadamente contamina-

25.

378720



- da en este caso con 2 ppm de iones de cromo hexavalente. En este nivel de contaminante, casi no se obtiene depósito de recubrimiento sobre el sustrato. Con adiciones crecientes de iones estannosos, como solución diluída de cloruro estannoso en ácido clorhídrico, sigue presentándose seria formación de lagunas en el depósito de recubrimiento del sustrato hasta que se ha añadido un total de 35 ppm de ion estannoso a la solución aceleradora. En este punto desaparece toda formación de lagunas, y se obtiene un recubrimiento completo de la superficie del sustrato por el metal de recubrimiento. La reacción implicada en la edición del ion estannoso resulta ser la reducción del ion de cromo hexavalente a su condición de trivalente, con oxidación simultánea de la condición estannosa a estánnica. El ion cromo contamina la operación de recubrimiento sólo cuando está presente en la forma hexavalente, ya que se ha encontrado que la presencia de cromo trivalente hasta por lo menos 650 ppm en la solución aceleradora no produce efectos adversos en el cubrimiento o adhesión del recubrimiento. No obstante, la manera de añadir los iones estannosos a la solución aceleradora es importante al objeto de evitar la reducción simultánea de iones paladinosas en paladio particulado y el deterioro de la solución aceleradora por esta razón. Por ejemplo, la adición de 0,1 ml de una solución rejuvenecedora que contenga 0,84 libras (aprox., 380 g) de cloruro estannoso, 3,96 libras (aprox., 1.790 g) de clorhídrico concentrado, y el resto agua, por galón (aprox., 3,76 l) de solución total origi
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



378720

- na la formación inmediata de substancial paladio particulado en la solución aceleradora. Incluso 0,1 ml de aquella solución es efectiva para contrarrestar el efecto adverso de 2 ppm de ion de cromo hexavalente en un litro de solución aceleradora, por cuanto se obtiene un recubrimiento cubriente completo del artículo de substrato. Una parte de 1 ml de una solución de cloruro estannoso substancialmente más diluída (5% en volumen de la solución rejuvenecedora acabada de mencionar, resto agua) cuando se añade a un litro de solución
5. aceleradora de cloruro de paladio que contenga 2 ppm de ion de cromo hexavalente es también efectiva para suprimir el efecto contaminador y dar un recubrimiento cubriente completo de los artículos de substrato. Incluso con este diluído nivel de ion estannoso, tendrá lugar la formación de algo
10. de paladio particulado. Una mayor dilución de la solución rejuvenecedora estannosa hasta 3% (volumen) es eficaz para suprimir el efecto contaminador de 2 ppm de ion de cromo hexavalente en la solución aceleradora cuando se añaden aproximadamente 3 ml de esta solución diluída a la solución aceleradora; pero incluso así se forman ligeras cantidades de paladio particulado. Esta indeseable reacción secundaria puede, no obstante, evitarse por completo utilizando una solución al 1% (volumen) del cloruro estannoso rejuvenecedor primeramente mencionado. El nivel de ácido clorhídrico en dicha
15. solución es aproximadamente 0,05N. En una solución aceleradora de cloruro de paladio que contenga 2 ppm de ion de cromo hexavalente como contaminante, la formación de lagunas en
- 20.
- 25.

378720



5. el recubrimiento ocasionada por el contaminado desaparecerá con la adición de 7 ml por litro de la solución rejuvenecedora al 1%, y en este caso no se observa ninguna formación de paladio particulado. La gama operativa de soluciones comprende desde aproximadamente 0,05 a 0,3% en peso (0,5 a 3,0 g/l) de cloruro estannoso y 0,05N a 0,15N de ácido clorhídrico. - - - - -

10. El efecto rejuvenecedor del ion estannoso sobre la solución aceleradora resulta ser de carácter único, por cuanto otros agentes reductores comunes no superan el efecto contaminador del ion de cromo hexavalente. Por ejemplo, en una solución aceleradora que contenga 2 ppm de cromo hexavalente como contaminante, la adición de una cantidad tan grande como 24 ml por litro de peróxido de hidrógeno (30%) todavía no es efectiva para superar la completa inhibición por el contaminante de cualquier depósito de metal sobre el substrato. - - - - -

15.

20. El ion de cromo hexavalente no es el único contaminante o impureza en trazas de la solución aceleradora que inhibirá el depósito satisfactorio de un recubrimiento metálico sobre el substrato, aunque es el principal que suele encontrarse por razón de la precedente etapa de mordentado con ácido crómico-sulfúrico en el ciclo de recubrimiento. Por ejemplo, los iones férricos en la solución aceleradora producirán también seria formación de lagunas en el depósito de recubrimiento. En este caso, se halla en general que

25.

378720.6



el nivel en que empieza a tener lugar la formación de lagunas es del orden de 5-6 ppm de ion férrico. La acción inhibidora de este contaminante puede asimismo ser contrarrestada por la adición de iones estannosos a la solución aceleradora para mantener la concentración de ion férrico por debajo de dicho nivel de 5-6 ppm. - - - - -

5.

Resulta así que, en relación con la concentración de ion paladinoso en la solución aceleradora, el mantener la concentración de ion de cromo hexavalente a una razón no superior a aproximadamente 1 ppm a 145 ppm de ion paladinoso, por la adición de la solución estannosa rejuvenecedora, es eficaz para mantener la operabilidad de la solución aceleradora. - - - - -

10.

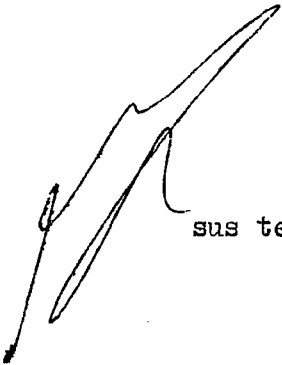
El perfeccionamiento ofrecido por la presente invención es aplicable a substratos que no sean el polipropileno mencionado en los Ejemplos precedentes. Se mejora de manera similar el recubrimiento de polímeros fenólicos, epoxi y polisulfónicos, así como copolímeros tales como el acrilonitrilo-butadieno-estireno, y resulta que la invención es aplicable a cualquiera de los plásticos corrientes capaces de ser recubiertos químicamente. - - - - -

15.

20.

N O T A

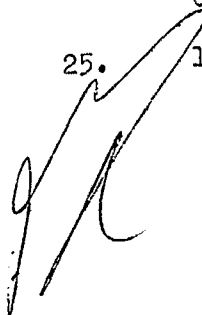
Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -



378720



REIVINDICACIONES

- 1.- Perfeccionamientos en los procedimientos de recubrimiento químico, particularmente para depositar una película metálica continua y adherente sobre la superficie
5. de un substrato plástico polimérico, caracterizados porque -incluyendo el procedimiento las etapas de mordentar la superficie del substrato en un baño que contiene ácido crómico, activar la superficie del substrato por inmersión en un hidrosol ácido de estaño-paladio, acelerar la superficie ac-
10. tivada para reducir el exceso de iones estannosos codepositados con el paladio durante la etapa de activación, y a continuación sumergir la superficie en una solución de recubrimiento químico del metal que ha de depositarse- se emplea en dicha etapa aceleradora una solución ácida diluida
15. de cloruro de paladio y periódicamente se añade a dicha solución aceleradora una solución acuosa regeneradora o rejuvenecedora que consiste esencialmente en una fuente diluida de iones estannosos en forma soluble en cantidad insuficiente para efectuar una formación substancial de paladio particulado pero suficiente para controlar la contaminación máxima de ion de cromo hexavalente, introducida en dicha solución aceleradora desde la etapa de mordentado, a un nivel que no sobrepase aproximadamente una parte por millón de
20. cromo hexavalente por ciento cuarenta y cinco partes por millón de ion paladinoso. - - - - -
25. 

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1,

378720

5 ABR.



caracterizados porque el substrato de plástico polimérico se elige de entre el grupo formado por acrilonitrilo-butadieno-estireno, polipropileno, fenólicos, epoxi, polisulfónicos y plásticos recubribles. - - - - -

5. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicha solución aceleradora contiene aproximadamente 0,002 a 0,03% en peso de cloruro de paladio y ácido clorhídrico para dar un pH de no más de aproximadamente 1,0; siendo mantenido dicho substrato en dicha solución aceleradora a aproximadamente 120°F (aprox., 49°C) durante 1 a 3 minutos. - - - - -

10. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque dicha solución rejuvenecedora consiste esencialmente en aproximadamente 0,05 a 0,3% en peso de cloruro estannoso en ácido clorhídrico 0,05 a 0,15N. - - - - -

15. 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque la solución rejuvenecedora contiene de 0,1 a 0,2% de cloruro estannoso. - - - - -

20. 6.- Perfeccionamientos en los procedimientos de recubrimiento químico, particularmente para depositar una película metálica continua y adherente sobre la superficie de un substrato plástico polimérico recubrible, caracterizados porque -incluyendo el procedimiento las etapas de mordentar la superficie del substrato en un baño que contiene ácido crómico, activar la superficie del substrato por inmersión en un hidrosol ácido de estaño-paladio, acelerar la superficie acti

25. *[Handwritten signature]*



378720

vada sumergiéndola en una solución ácida diluída de cloruro de paladio y a continuación sumergir la superficie en una solución de recubrimiento químico del metal que ha de depositarse- se realiza además la etapa de ir añadiendo periódicamente a dicha solución aceleradora una fuente soluble de iones estannosos, siendo dicha adición insuficiente para efectuar una reducción substancial de iones paladinosos presentes, pero suficiente para controlar el nivel máximo de contaminación por ion de cromo hexavalente, introducida en dicha solución aceleradora desde la etapa de mordentado, a un nivel que no sobrepase aproximadamente una parte por millón de cromo hexavalente por ciento noventa y cinco partes por millón de ion paladinoso. - - - - -

- 5.
- 10.

7.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCEDIMIENTOS DE

- 15. RECUBRIMIENTO QUÍMICO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintidos hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, -6 ABR. 1970

P. A. M. CURELL SUÑOL

mts.