



SECCION TECNICA
 CLASIFICACION C
 CLASE C.23
 SUBCLASE C

382402

382402

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: NIAGARA FALLS, New York, U.S.A.

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
 PATENTES
 ABRIL 1970
ENTRADA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE METALIZADO".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 855.037 del 4-8-69
 " " 847.423 3-9-69
 " " 23.967 30-3-70

382402



ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1
Existe una demanda rápidamente creciente de artículos metalizados, por ejemplo en la producción de artículos plásticos de bajo coste que presentan un aspecto metálico simulado. Estos artículos son solicitados en industrias como la del automóvil, artículos domésticos, radio y televisión para uso en recipientes decorativos y similares. Hasta ahora, la metalización de los plásticos y similares requería muchas fases de proceso y, en general, estos procesos solamente han sido aplicables a un substrato o a unos pocos substratos afines. Resultó especialmente sorprendente encontrar que los plásticos y similares podían ser recubiertos con metales mediante el uso de sesquisulfuro de fósforo.

5
10
15
20
25
30
Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento sencillo para el metalizado de los plásticos. Otro objeto del invento es proporcionar un procedimiento que es aplicable al recubrimiento de muchos substratos diferentes. Otro objeto del invento es proporcionar artículos con un revestimiento metálico adherente que es resistente al pelado, a los ciclos de temperatura y a la corrosión. Estos revestimientos son eléctricamente conductores, con lo cual las cargas estáticas pueden ser disipadas rápidamente de las superficies. Los revestimientos metálicos sirven además para proteger los artículos contra la abrasión, arañado y deterioro, reducen su porosidad y aumentan su conductividad térmica. El procedimiento de este invento puede ser utilizado para espejos unidireccionales y similares; dispositivos colectores de agua y líquidos y similares; revestimientos protectores sobre casas, automóviles, canoas, postes del tendido eléctrico, luces callejeras y similares; en el control

382402



1 térmico de prendas de vestir, casas y similares; y así suce-
sivamente.

COMPEIDIO DE LA INVENCION

5 Esta invención proporciona un procedimiento que con-
siste en formar un compuesto de metal-fósforo o metal-fós-
foro-azufre en la superficie de un substrato para volverla
susceptible al recubrimiento no electrolítico convencional y/o
al recubrimiento electrolítico. Más especialmente, esta in-
vención proporciona un procedimiento que consiste en some-
10 ter un substrato a la acción de fósforo elemental o de ses-
quisulfuro de fósforo de forma que se deposite fósforo o
sesquisulfuro de fósforo sobre la superficie y poner en con-
tacto después la superficie así tratada con una solución
de una sal metálica o un complejo de la misma para formar
15 un compuesto de metal-fósforo o de metal-fósforo-azufre. En
un aspecto de la invención, la superficie tratada es sometida
a un metalizado no electrolítico para depositar un revesti-
miento conductor sin electrodos sobre la superficie. A con-
tinuación, el artículo es recubierto electrolíticamente pa-
20 ra depositar un revestimiento metálico adherente del espesor
deseado sobre el revestimiento conductor no electrolítico.

Asímismo, de acuerdo con la invención, se proporció-
na un artículo con un compuesto de metal-fósforo o de me-
tal-fósforo-azufre formado adherentemente en la superficie
25 del substrato.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El procedimiento de esta invención es aplicable a
substratos, como plásticos y a otros substratos sustancial-
mente no metálicos. Los substratos adecuados son, aunque sin
30 limitarnos a ellos, los materiales celulósicos y cerámicos

382402



1 como tela, papel, madera, corcho, cartón, arcilla, porce-
lana, cuero, vidrio poroso, amianto, cemento y similares.

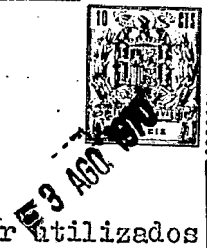
Los plásticos típicos a los que es aplicable el pro-
cedimiento de esta invención son los homopolímeros y copo-
5 límeros de hidrocarburos alifáticos etilénicamente insa-
turados, alicíclicos y aromáticos, como copolímeros de
polietileno, polipropileno, polibuteno y etilenpropileno;
copolímeros de etileno o propileno con otras olefinas, po-
libutadieno; polímeros de butadieno, poli-isopreno, tanto
10 natural como sintético, poliestireno y polímeros de pente-
no, hexeno, hepteno, octeno, 2-metilpropeno, 4-metil-he-
xeno-1, biciclo-(2.2.1)-2-hepteno, pentadieno, hexadieno,
2,3-dimetilbutadien-1,3,4-vinilciclohexeno, ciclopentadie-
no, metilestireno y similares. Los polímeros útiles en la
15 invención son las resinas de poli-indenindenocumarone; polí-
meros de ésteres acrílicos y polímeros de ésteres metacri-
licos, resinas de acrilato y metacrilato como acrilato de
etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo,
metacrilato de etilo y metacrilato de metilo; resinas al-
20 quídicas; derivados de celulosa como acetato de celulosa,
acetato-butirato de celulosa, nitrato de celulosa, etilce-
lulosa, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetil-
celulosa sódica; resinas epóxicas; resinas furánicas (alco-
hol furfurílico o furfural-cetona); resinas hidrocarbonadas
25 procedentes del petróleo; resinas isobutilénicas (poli-iso-
butileno); resinas de isocianato (poliuretanos); resinas de
melamina como las de melamina-formaldehído y melamina-urea-
formaldehído; oleorresinas; resinas fenólicas como las de
fenol-formaldehído, fenólico-elastómero, fenólico-epoxi,
30 fenólico-poliamida y fenólico-vinilacetales; polímeros de

382402



1 poliamida, como poliamidas, poliamida-epoxi y especialmen-
te las amidas poliméricas sintéticas de cadena larga que
contienen grupos carbonamida periódicos como parte inte-
5 gral de la cadena polimérica principal; resinas de poliés-
ter como poliésteres saturados de ácidos dibásicos y com-
puestos dihidroxílicos y resinas de poliéster-elastómero
y resorcinol como las de resorcinol-formaldehído, resor-
cinol-furfural, resorcinol-fenol-formaldehído, resorcinol-
poliamida y resorcinol-urea; cauchos como caucho natural,
10 poli-isopreno sintético, caucho regenerado, caucho clorado,
polibutadieno, caucho ciclado, caucho de butadieno-acrilo-
nitrilo, caucho de butadieno-estireno y caucho butílico;
caucho de neopreno (policloropreno); polisulfuros (Thiokol);
resinas terpénicas; resinas de urea; resinas vinílicas como
15 los polímeros de vinilacetal, acetato de vinilo o copolíme-
ro de alcohol vinílico-acetato de vinilo, alcohol viníli-
co, cloruro de vinilo, vinilbutiral, copolímero de cloruro-
acetato de vinilo y copolímero de vinilpirrolidona y cloru-
ro de vinilideno; poliformaldehído; óxido de polifenileno;
20 polímeros de dialilftalatos y ftalatos; policarbonatos de
fosgeno o tiofosgeno y compuestos dihidroxilados como bis-
fenoles, polímeros termoplásticos de bisfenoles y epiclor-
hidrina (cuyo nombre comercial es polímeros Phenoxy); copo-
límeros y polímeros de injerto de hidrocarburos insatura-
25 dos y un monómero insaturado, como copolímeros de injerto
de polibutadieno, estireno y acrilonitrilo, normalmente
denominados resinas ABS, polímeros de ABS-cloruro de poli-
vinilo, recientemente introducidos con el nombre comercial
de Cycovin; y polímeros acrílicos de cloruro de polivinilo,
30 conocidos con el nombre de Kydex 100.

382402



1
5
10
15
20
25
30

Los polímeros de la invención pueden ser utilizados sin contener cargas o con cargas como fibra de vidrio, vidrio en polvo, perlas de vidrio, amianto, talco y otras cargas minerales, serrín de madera y otras cargas vegetales, carbón en sus diversas formas, colorantes, pigmentos, ceras y similares.

Los substratos de la invención pueden encontrarse en diversas formas físicas, tales como artículos configurados, por ejemplo piezas moldeadas, láminas, varillas y similares; fibras, películas y tejidos y similares.

En la primera etapa del procedimiento preferido de la invención, el substrato se trata con sesquisulfuro de fósforo o fósforo elemental, que comprende fósforo blanco y los diversos tipos comerciales o impuros de fósforo amarillo. El sesquisulfuro de fósforo puede ser utilizado en forma líquida o disuelto en un disolvente. El fósforo elemental puede ser utilizado en fase de vapor, en forma líquida o disuelto en un disolvente. Los disolventes o diluyentes adecuados para el sesquisulfuro de fósforo o para el fósforo elemental son aquellos que disuelven al sesquisulfuro de fósforo o al fósforo elemental y que preferiblemente hinchan la superficie de un plástico sin afectar perjudicialmente a la superficie del mismo. Estos disolventes son los hidrocarburos halogenados y halocarburos como cloroformo, etilcloroformo, fenilcloroformo, dicloroetileno, tricloroetileno, percloroetileno, tricloroetano, dicloropropano, dibromuro de etilo, clorobromuro de etilo, dibromuro de propileno, monoclorobenceno, monoclorotolueno y similares; hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, naftaleno y similares; cetonas como acetona, metil-

382402

3 AGO



1 etil-cetona y similares; ácido acético; mezclas de ácido
acético y tricloroetileno; disulfuro de carbono y simi-
lares.

5 Cuando se emplea en el procedimiento una solución
de sesquisulfuro de fósforo, la concentración de la solu-
ción está comprendida generalmente entre 0,0001 % en peso
de sesquisulfuro de fósforo, calculado sobre el peso de la
solución, y la saturación y preferiblemente está comprendi-
do entre 0,5 y 2,5 % aproximadamente. Antes de poner en
10 contacto el substrato con el sesquisulfuro de fósforo, lí-
quido o en solución, la superficie del substrato debe es-
tar limpia. Cuando se utiliza una solución, generalmente
el disolvente sirve para limpiar la superficie. Puede ser
conveniente un lavado con disolvente cuando se emplea ses-
quisulfuro de fósforo líquido. El tratamiento con sesqui-
sulfuro de fósforo se realiza generalmente a una temperatu-
ra por debajo del punto de ablandamiento del substrato y
por debajo del punto de ebullición del disolvente, si se
utiliza un disolvente. En general, la temperatura está com-
20 prendida entre unos 0° y 135°C, pero de preferencia está
comprendida entre 15° y 75°C aproximadamente. El tiempo de
contacto varía con la naturaleza del substrato, con el di-
solvente y con la temperatura, pero generalmente es del
orden de 1 segundo a 1 hora o más, preferiblemente del
orden de 1 a 20 minutos.

25 Cuando se emplea en el procedimiento una solución
de fósforo, la concentración de la solución está compren-
dida generalmente entre 0,0001 % en peso de fósforo, calcu-
lado sobre el peso de la solución, y la saturación y, pre-
feriblemente, entre alrededor de 1,5 a 2,5 %. Sin embargo,
30

382402



1

no es necesario someter la superficie a un tratamiento especial como ataque químico, pulimento y similares. El tratamiento con fósforo se realiza generalmente a una temperatura inferior al punto de ablandamiento del sustrato e inferior al punto de ebullición del disolvente, caso de utilizarse este último. En general, la temperatura está comprendida aproximadamente entre 10° y 135°C pero, de preferencia, entre 50 y 100°C aproximadamente. El tiempo de contacto varía con la naturaleza del sustrato, con el disolvente y con la temperatura, pero generalmente es alrededor de 1 segundo a 1 hora o más, de preferencia entre 1 y 10 minutos aproximadamente.

5

10

15

20

25

Se ha encontrado que sometiendo el sustrato al disolvente antes descrito, antes de someterlo a la acción del sesquisulfuro de fósforo o del fósforo elemental, se ejerce un efecto muy marcado sobre la adhesión del artículo metalizado final. La temperatura del disolvente está relacionada directamente con la adhesión conseguida. En general, la temperatura es alrededor de 30°C por debajo del punto de ebullición del disolvente, preferiblemente alrededor de 50 a 100° y mayor que la temperatura de la solución de sesquisulfuro de fósforo, en caso de utilizarse una solución. El tiempo de contacto varía con la naturaleza del sustrato, con el disolvente y con la temperatura pero preferiblemente es de 1 a 15 minutos.

30

Como resultado de la primera fase del tratamiento, el sesquisulfuro de fósforo o el fósforo elemental se depositan en la superficie del sustrato. Por esto entendemos que el sesquisulfuro de fósforo o el fósforo elemental pueden estar localizados sobre la superficie, incrustados

382402



1 en la superficie e incrustados por debajo de la superfi-
cie del substrato. La localización del sesquisulfuro de
fósforo o del fósforo elemental depende algo de la acción
del disolvente sobre la superficie, si se utiliza disol-
5 vente:

Después de la primera fase de tratamiento, el subs-
trato puede ser enjuagado con un disolvente y después pue-
de ser secado simplemente exponiéndolo a la atmósfera o
a atmósferas inertes como nitrógeno, dióxido de carbono y
10 similares o secando la superficie con calentadores radian-
tes o en una estufa convencional. Los tiempos de secado
pueden variar considerablemente, por ejemplo desde 1 segun-
do a 30 minutos o más, preferiblemente desde 5 segundos a
10 minutos y todavía mejor desde 5 a 120 segundos. Las eta-
15 pas de enjuagado y secado son opcionales.

En la segunda fase de tratamiento del procedimiento
de la invención, el substrato tratado con sesquisulfuro de
fósforo o con fósforo elemental se pone en contacto con
una solución de una sal metálica o un complejo de una sal
20 metálica, que es capaz de reaccionar con el fósforo para
formar un compuesto de metal-fósforo-azufre o un compuesto
de fosfuro metálico. El término compuesto de metal-fósfo-
ro-azufre o compuesto de fosfuro metálico utilizado aquí
se refiere al revestimiento de metal-fósforo-azufre o de
25 fosfuro metálico formado en la superficie del substrato.
Sin quedarnos limitados al fundamento teórico, los compues-
tos pueden ser compuestos iónicos o soluciones (aleaciones).
Los metales generalmente empleados son los de Grupos IB,
IIB, IVB, VB, VIB, VII y VIII del Sistema Periódico que apa-
rece en las páginas 60-61 de la obra Lange's Handbook of
30

382402



1 Chemistry (décima edición revisada). Los metales preferidos son cobre, plata, oro, cromo, manganeso, cobalto, níquel, paladio, titanio, circonio, vanadio, tántalo, cadmio, wolframio, molibdeno y similares.

5 Las sales metálicas que son utilizadas en la invención pueden contener una amplia variedad de aniones. Los aniones adecuados son los de los ácidos minerales como sulfato, cloruro, bromuro, yoduro, fluoruro, nitrato, fosfato, clorato, perclorato, borato, carbonato, cianuro y similares. También son útiles los aniones de los ácidos
10 orgánicos como formiato, acetato, citrato, butirato, valerato, caproato, estearato, oleato, palmitato, dimetilglicoxima y similares. En general, los aniones de los ácidos orgánicos contienen de 1 a 18 átomos de carbono.

15 Algunas sales metálicas útiles son el sulfato de cobre, el cloruro de cobre, el nitrato de plata, el cloruro de níquel y el sulfato de níquel.

Las sales metálicas pueden estar complejadas con un agente complejante que produce una solución con un pH
20 básico (>7). Especialmente útiles son los complejos amoniacales de las sales metálicas, en los que están complejadas de 1 a 6 moléculas de amoníaco con las sales metálicas citadas. Entre los ejemplos típicos se encuentran los siguientes: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$,
25 $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{AgNO}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ y similares. Otros agentes complejantes útiles son la quinoleína, las aminas y la piridina. Los complejos útiles son los compuestos de fórmula MX_2Q_2 donde M es el ión metálico, X es cloro o bromo y Q es quinoleína.
30 Los ejemplos típicos son: CoCl_2Q_2 , CoBr_2Q_2 , NiCl_2Q_2 ,



382402

- 3 APR

1 NiBr₂Q₂, CuCl₂Q₂, CuBr₂Q₂ y ZnCl₂Q₂. Los complejos amíni-
cos útiles son los complejos de mono(etilendiamina), bis-
(etilendiamina), tri(etilendiamina), bis(1,2-propanodiami-
5 na) y bis(1,3-propanodiamina) de sales, como el sulfato
de cobre. Los complejos de piridina típicos son NiCl₂.
(Pi)₂ y CuCl₂.(Pi)₂, donde Pi es piridina.

Las sales metálicas anteriores y sus complejos son
utilizados en medios iónicos, preferiblemente en solucio-
nes acuosas. Sin embargo, pueden emplearse medios no acu-
10 sos como alcoholes, por ejemplo alcohol metílico, alcohol
etílico, alcohol butílico, alcohol heptílico, alcohol de-
cílico y similares. Pueden emplearse mezclas de alcohol
y agua. También son útiles las mezclas ionizadas de alco-
hol con otros disolventes miscibles de los tipos antes
15 descritos. La concentración de la solución está generalmen-
te comprendida entre 0,1 % en peso de sal metálica o com-
plejo, calculado sobre el peso total de la solución, y la
saturación, preferiblemente entre alrededor de 1 a 10 % en
peso de sal metálica o complejo. El pH de la solución de
20 sal metálica o complejo puede oscilar entre 4 y 14 aproxi-
madamente, pero generalmente se mantiene en la región básí-
ca, es decir superior a 7 y preferiblemente alrededor de
10 a 13.

La fase de poner en contacto el substrato tratado
25 con sesquisulfuro de fósforo o con fósforo elemental con
la solución de sal metálica se realiza generalmente a una
temperatura inferior al punto de ablandamiento del substra-
to e inferior al punto de ebullición del disolvente, caso
de emplearse alguno. En general, la temperatura está com-
30 prendida entre 30° y 110°C aproximadamente y de preferencia

382402



1 entre unos 50° y 100°C. El tiempo de contacto puede variar
considerablemente, dependiendo de la naturaleza del sub-
trato, de las características de las sales metálicas emplea-
das y de la temperatura de contacto. Sin embargo, el tiempo
5 de contacto está comprendido generalmente entre 0,1 y 30 mi-
nutos y preferiblemente entre unos 5 y 10 minutos.

Dependiendo de las condiciones empleadas en las dos
fases de tratamiento, de la duración de los tratamientos
y de la naturaleza del substrato tratado, la superficie
10 tratada resultante puede ser (1) conductora, de forma que
la superficie pueda ser recubierta electrolíticamente con
facilidad mediante las técnicas convencionales o (2) no
conductora. En este último caso, la superficie tratada con-
tiene puntos activos o catalíticos que la hacen suscepti-
15 ble a un nuevo tratamiento por procedimientos de recubri-
miento no electrolíticos que producen un revestimiento con-
ductor sobre la superficie plástica. Este revestimiento
conductor es después susceptible de ser recubierto por pro-
cedimientos electrolíticos convencionales.

20 Los substratos tratados, resultantes del contacto
de la superficie tratada con sesquisulfuro de fósforo o
con fósforo elemental con una solución de una sal metálica,
pueden ser sometidos a un procedimiento que ha sido cono-
cido en la técnica como recubrimiento no electrolítico o
25 recubrimiento químico. En un procedimiento típico de recu-
brimiento no electrolítico, una superficie catalítica se
pone en contacto con una solución de sal metálica en condi-
ciones en las cuales el ión metálico de la sal es reducido
al estado metálico y depositado sobre la superficie cata-
30 lítica. El uso de este procedimiento con los productos de



382402-3 AGO

1

esta invención se basa en los puntos metálicos catalíticos depositados sobre la superficie como resultado del tratamiento con la solución de sal o complejo metálico de esta invención. Un baño de tratamiento químico adecuado para la

5

deposición de un revestimiento de níquel sobre la superficie catalítica producida de acuerdo con el procedimiento de la invención puede comprender, por ejemplo, una solución de sal de níquel en una solución acuosa de hipofosfito. Los hipofosfitos adecuados son los hipofosfitos de metales alcalinos como hipofosfito sódico e hipofosfito potásico y los hipofosfitos de metales alcalino-térreos como hipofosfito cálcico e hipofosfito bórico. Otras sales metálicas adecuadas para uso en el baño de tratamiento químico son las sales metálicas antes descritas al referirnos al

10

tratamiento con sal metálica del substrato tratado con fósforo de la invención. Otros medios reductores son formaldehído, hidroquinona e hidrazina. En las soluciones o baños de recubrimiento químico se incluyen otros agentes como reguladores de pH, agentes complejantes y otros aditivos.

15

20

Los substratos tratados de la invención que son conductores pueden ser recubiertos electrolíticamente por procedimientos conocidos. El artículo es utilizado generalmente como cátodo. El metal que se desea depositar se disuelve generalmente en un baño acuoso electrolítico, aunque pueden emplearse otros medios. En general, puede emplearse un ánodo metálico soluble del metal que ha de ser depositado. Sin embargo, en algunos casos se utiliza un ánodo de carbón u otro ánodo inerte. Los metales, soluciones y condiciones adecuadas para la electrodeposición están descritos en la obra Metal Finishing Guidebook Direc-

25

30

382402



1 tory para 1967, publicado por Metals and Plastics Publications, Inc. Westwood, N.J.

5 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención pero no se pretende que la limiten. Salvo indicación en contrario, todas las temperaturas se dan en °C y se entiende que las partes están expresadas en partes en peso.

EJEMPLO 1

10 Una muestra de lámina de polipropileno se sumerge durante 2 minutos en una solución que contiene 2 % en peso de sesquisulfuro de fósforo en una mezcla de 700 ml de tricloroetileno, 700 ml de percloroetileno y 14 ml de etanol, a 70°C. Después la muestra se sumerge durante 10 minutos en una solución de pirofosfato de cobre a 60°C. La
15 solución de pirofosfato de cobre se prepara agregando al agua los siguientes ingredientes, seguido de dilución hasta 6 litros de solución y filtración: 223 g de óxido de cobre, 2660 g de trihidrato de pirofosfato tetrapotásico, 123 g de ácido oxálico, 40 g de amoníaco acuoso al 30 %
20 en volumen y 61,2 g de ácido nítrico acuoso al 70 % en volumen. Sobre la superficie del polipropileno se produce un revestimiento rojo conductor de cobre-fósforo-azufre. A continuación, se unen adherentemente unas capas de níquel y cromo al polipropileno mediante electrodeposición de la
25 siguiente forma: los artículos son recubiertos en un baño de níquel semibrillante (Harshaw Co.), empleando una densidad de corriente de 50 amperios/pie² (0,054 amperios/cm²) seguido de recubrimiento en un baño de níquel brillante (Harshaw Co.), a una densidad de corriente de 50 amperios/
30 pie² (0,054 amperios/cm²) y después recubriendo en un baño

382402



1

de cromo (Udylite Corp.), a una densidad de corriente de 150 amperios/pie² (0,162 amperios/cm²).

EJEMPLOS 2-14

5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se obtiene un revestimiento de metal-fósforo-azufre sobre los siguientes plásticos, empleando una solución al 2 % de sesquisulfuro de fósforo en tricloroetileno y percloroetileno, seguido de exposición del plástico así tratado a los baños de sales metálicas indicados. La Tabla I establece el plástico, el baño de sal metálica y el aspecto del revestimiento resultante del metal-fósforo-azufre.

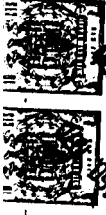
10

15

20

25

30



382402

- 16 - *Pis*

TABLA I

	Plástico	Baño de sal metálica	Aspecto
2	Polipropileno	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento rojo
3	Polipropileno	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento negro
4	Polipropileno	Sulfato de cobre	Revestimiento cobreado
5	Polipropileno	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento negro
6	Poliétileno	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento gris
7	Acetato de polivinilo/clo ruro de polivinilo	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento negro
8	Polipropileno cargado	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento negro y amarillo
9	ABS	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento de color pizarra
10	Polipropileno	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento rojo
11	Poliétileno	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento ambarino transparente
12	Acetato de polivinilo/clo ruro de polivinilo	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento gris oliva mate
13	Polipropileno cargado	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento marrón y amarillo
14	ABS	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento gris oliva brillante

16

382402

1

5

10

15

20

25

30

16

- 16 - *Pis*

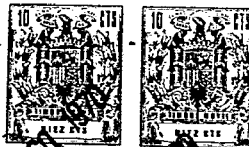
382402

TABLA I

	<u>Ej.</u>	<u>Plástico</u>	<u>Baño de sal metálica</u>
	2	Polipropileno	Pirofosfato de cobre en agua
5	3	Polipropileno	Sulfato de níquel amoniacal
	4	Polipropileno	Sulfato de cobre
	5	Polipropileno	Sulfato de níquel amoniacal
	6	Poliétileno	Sulfato de níquel amoniacal
	7	Acetato de polivinilo/ <u>clo</u> ruro de polivinilo	Sulfato de níquel amoniacal
10	8	Polipropileno cargado	Sulfato de níquel amoniacal
	9	ABS	Sulfato de níquel amoniacal
	10	Polipropileno	Pirofosfato de cobre en agua
15	11	Poliétileno	Pirofosfato de cobre en agua
	12	Acetato de polivinilo/ <u>clo</u> ruro de polivinilo	Pirofosfato de cobre en agua
	13	Polipropileno cargado	Pirofosfato de cobre en agua
20	14	ABS	Pirofosfato de cobre en agua

25

30



9 AGO 1934
9 AGO 1934

382402

TABLA I

	<u>Baño de sal metálica</u>	<u>Aspecto</u>
	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento rojo
	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento negro
	Sulfato de cobre	Revestimiento cobreado
	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento negro
	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento gris
nilo/clo	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento negro
lo		
gado	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento negro y amarillo
	Sulfato de níquel amoniacal	Revestimiento de color pizarra
	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento rojo
	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento ambarino transparente
nilo/clo	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento gris oliva mate
nilo		
gado	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento marrón y amarillo
	Pirofosfato de cobre en agua	Revestimiento gris oliva brillante

382402



- 3 Ago

1

EJEMPLO 15

5

Se sumerge una placa moldeada de polipropileno, durante 5 minutos, en una solución al 1 % de sesquisulfuro de fósforo en tricloroetileno a la temperatura ambiente, se enjuaga con agua e inmediatamente se somete durante 10 minutos a una solución acuosa que contiene 0,063 moles por litro de sulfato de níquel y 2,5 moles por litro de amoníaco, mantenida a 60°C. Después de secar, la superficie plástica negra tiene una resistencia de 10.000 ohmios/cm.

10

EJEMPLO 16

15

Se sumerge durante 15 minutos una placa de polipropileno en un baño a 50° que contiene tricloroetileno y después se trata como en el Ejemplo 15. La resistencia de la superficie plástica tratada resultante es de 3000 ohmios/cm. La muestra se recubre electrolíticamente dando una tira de níquel semibrillante de 0,3 mils (0,0076 mm) y una tira de 1,7 mils (0,043 mm) de espesor de cobre ácido sobre la misma. Se determina la adhesión que es de 10,0 libras/pulgada (1,79 kg/cm).

20

EJEMPLO 17

25

Un laminado resinoso de resina epóxida/fibra de vidrio se sumerge durante 5 minutos en una solución al 1,3 % de sesquisulfuro de fósforo en cloruro de metileno a la temperatura ambiente, se seca al aire durante 10 segundos y después se sumerge durante 10 minutos en una solución amoniacal de sulfato de níquel a 60°C. La resistencia del depósito previo neto es de 500 ohmios/cm. A continuación el laminado es recubierto electrolíticamente.

30

EJEMPLOS 18-26

Se prepara una solución al 2 % de sesquisulfuro de

382402

-3



1
5
10

fósforo en los disolventes indicados a continuación. Después se sumergen unas muestras de polipropileno, ABS, resina fenólica, resina epóxida y cloruro de polivinilo en la solución de sesquisulfuro de fósforo durante 3 minutos a 50°C y se transfiere a un baño de sulfato de níquel amoniacal a 65°C, durante 30 minutos. Cada una de las experiencias se repite sustituyendo el níquel por un baño que contiene una solución amoniacal de sulfato de cobre al 5%. En todos los casos, se forma el compuesto de metal-fósforo-azufre.

15
20

<u>Ejemplo</u>	<u>Disolvente</u>
18	Triclorometano
19	Tetracloruro de carbono
20	Tricloroetano
21	Benceno
22	Tolueno
23	Trementina
24	Decalina
25	Dimetilformamida
26	Dimetilsulfóxido.

EJEMPLO 27

25

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 18, se emplean las siguientes sales metálicas en un baño de sal metálica para obtener un compuesto de metal-fósforo-azufre: cloruro de níquel, nitrato de níquel, acetato de níquel, formiato de níquel, citrato de níquel, nitrato de plata, cloruro de hierro y cloruro de cobalto.

EJEMPLO 28

30

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 18, los siguientes substratos son dotados de un revestimiento metálico.

382402



1 co adherente: resina novolac, cordel de algodón, Teflón,
cartón, cuero, caucho, masonita, cerámica, madera, Lexan
(policarbonato), nylon, poliacetilo, acrílico (plexiglass)
y poliestireno.

5 EJEMPLO 29

Un laminado de resina epóxida/fibra de vidrio se
sumerge durante 5 minutos a la temperatura ambiente en una
solución al 1 % de sesquisulfuro de fósforo disuelto en
una mezcla disolvente 2:1 (en volumen) de tricloroetile-
10 no y cloruro de metileno. Después de enjuagar en un baño
de agua, el laminado se sumerge durante 15 minutos en una
solución acuosa, a 65°C, que contiene 0,063 moles por li-
tro de sulfato de níquel y 2,5 moles por litro de amonia-
co. La muestra se enjuaga con agua y después se sumerge en
15 un baño acuoso no electrolítico de cobre, durante 10 minu-
tos a la temperatura ambiente. El baño no electrolítico
de cobre tiene la siguiente composición:

	$CuNO_3 \cdot 3H_2O$	15 g/litro
	$NaHCO_3$	10 g/litro
20	Sal de Rochelle	30 g/litro
	NaOH	20 g/litro
	Formaldehido (37 %)	100 ml/litro

Después de secar la muestra, se recubre electrolí-
ticamente con una capa de 0,3 mils (0,0076 mm) de níquel
25 senibrillante y 1,7 mils (0,043 mm) de cobre ácido.

EJEMPLO 30

Un laminado de resina epóxida/fibra de vidrio se
trata como en el Ejemplo 29 a excepción de que se utiliza
un baño no electrolítico de níquel en lugar de un baño
30 no electrolítico de cobre. El baño de níquel no electro-

382402



- 3 AM

1 lítico tiene la siguiente composición:

NiSO ₄	28,9 g
Citrato sódico	8,9 g
Hipofosfito sódico	12,0 g
5 Sulfato magnésico	7,8 g
Agua	800 ml

La muestra se sumerge en el baño a 85°C durante 10 minutos y después se recubre electrolíticamente en la forma descrita en el Ejemplo 29.

10 EJEMPLO 31

Un juego de cuatro discos de polipropileno se sumerge en una solución al 1 % de sesquisulfuro de fósforo en percloroetileno, durante 15 minutos a unos 32,5°C y después durante 15 minutos en una solución acuosa de cloruro de cobre/etilendiamina a 70°C. Un segundo juego de cuatro discos se somete al mismo procedimiento, a excepción de que son sumergidos durante 2 minutos en percloroetileno a 65°C antes de ser sometidos a la acción del sesquisulfuro de fósforo. Ambos juegos de discos tratados son después lavados, secados y recubiertos electrolíticamente de forma idéntica, para formar unas capas de 3 mils (0,076 mm) de níquel Watts sobre los mismos. La adhesión máxima media del primer juego de discos es de 4,4 libras/pulgada (0,79 kg/cm²) y la adhesión máxima media del segundo juego es de 32,8 libras/pulgada (5,86 kg/cm).

Se obtienen resultados similares cuando se emplean otros disolventes como benceno, acetona y análogos en una fase de tratamiento previa a la exposición al sesquisulfuro de fósforo.

25
30 De la misma forma que en el Ejemplo 31, los métodos



382402

1 de los ejemplos anteriores pueden ser modificados análogamente añadiendo un tratamiento previo con disolvente para aumentar la adhesión del revestimiento metálico a la superficie de los substratos.

5 EJEMPLO 32

Se repite el Ejemplo 16 a excepción de que se emplea ABS en lugar de polipropileno y se emplea percloroetileno en lugar de tricloroetileno.

EJEMPLOS 33-41

10 Unas muestras de polipropileno se sumergen en un baño que contiene tricloroetileno, durante el periodo de tiempo y a la temperatura indicados más adelante. A continuación las muestras se sumergen en una solución al 0,5 % de fósforo en tricloroetileno a 30°C, durante 2 minutos
15 y después en una capa de agua que se mantiene sobre la superficie de la solución de fósforo, durante 2,5 minutos a 30°C. Las muestras se sumergen en un baño que contiene NiCl₂, etilendiamina y sosa cáustica durante 15 minutos a 70°C, se lavan con agua a 55°C durante 5 minutos y se
20 secan a 85°C durante 20 minutos. El tiempo de transferencia entre cada baño es de 1 minuto. A continuación las muestras se recubren electrolíticamente con unas capas de 3±0,5 mils (0,076±0,0127 mm) de níquel Watts y se determina la adhesión. El tiempo durante el cual la muestra está sumergida en el baño de tricloroetileno, la temperatura del baño y la adhesión media resultante se encuentran en la Tabla VII.
25
30

382402



3 AGU

TABLA VII

<u>Tiempo, minutos</u>	<u>Temperatura, °C</u>	<u>Resistencia de pelado, libras/pulgada (kg/cm)</u>
2	30	9,3 (1,66)
4	30	7,5 (1,34)
2	40	12,1 (2,16)
4	40	12,1 (2,16)
2	50	19,4 (3,47)
2	60	25,6 (4,58)
4	60	24,6 (4,40)
2	65	32,0 (5,72)
4	65	29,9 (5,35)

La tabla anterior pone de manifiesto el espectacular efecto de la temperatura del baño de tratamiento previo con disolvente sobre la adhesión final del revestimiento metálico al substrato.

EJEMPLO 42

Se repiten los Ejemplos 33-41 con la excepción de que el disolvente empleado para el tratamiento previo es percloroetileno.

EJEMPLO 43

Se repiten los Ejemplos 33-41, a excepción de que el disolvente empleado para el tratamiento previo es benceno.

Pueden introducirse varios cambios y modificaciones en el procedimiento y en los productos de esta invención sin apartarse del espíritu y el alcance de la misma. Las diversas realizaciones de la invención descritas aquí sirven para ilustrarla pero no se pretende que la limiten.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

382402

1
5
10
15

1.- Un procedimiento de metalizado que consiste en: (1) someter un substrato a la acción de sesquisulfuro de fósforo para depositar sesquisulfuro de fósforo sobre la superficie del substrato; (2) someter la superficie tratada con sesquisulfuro de fósforo a la acción de una solución de una sal metálica o de un complejo de la misma con objeto de formar un revestimiento de metal-fósforo-azufre, en el que dicho metal está seleccionado entre los Grupos IB, IIB, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII del Sistema Periódico; (3) someter la superficie obtenida a un recubrimiento metálico no electrolítico para depositar un revestimiento conductor no electrolítico sobre el substrato tratado; y (4) someter el substrato resultante de la etapa anterior a un recubrimiento electrolítico electrolíticamente para depositar un revestimiento metálico adherente sobre el revestimiento conductor no electrolítico.

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que se omite la etapa (3).

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el substrato es un plástico.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el plástico es sometido a la acción de una solución de sesquisulfuro de fósforo disuelto en un disolvente.

25

5.- Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el disolvente es tricloroetileno o cloruro de metileno, el metal de la sal metálica es níquel o cobre y el metal está complejado con amoniaco, amina, quinoleínas o piridinas.

30

6- Un procedimiento según la reivindicación 3,

382402



1 en el que el complejo de sal metálica es un complejo de etilendiamina de una sal de cobre.

5 7.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que por lo menos un componente del plástico es un polímero termoplástico.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que por lo menos un componente del plástico es polipropileno, polietileno, cloruro de polivinilo o un copolímero de injerto de polibutadieno, estireno y acrilonitrilo.

10 9.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, en el que se somete el substrato o el plástico a la acción de un disolvente orgánico y después se trata por el procedimiento de la reivindicación 4.

15 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el disolvente es dicloroetileno y el plástico es polipropileno.

20 11.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el disolvente es percloroetileno y el plástico es un copolímero de injerto de polibutadieno, estireno y acrilonitrilo.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el disolvente orgánico está seleccionado entre el grupo formado por hidrocarburos halogenados, halocarburos e hidrocarburos aromáticos.

25 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que el disolvente orgánico es tricloroetileno, percloroetileno o benceno.

30 14.- Un procedimiento según las reivindicaciones 9 ó 12, en el que la superficie plástica se pone en contacto con una solución de fósforo disuelto en un disolvente

382402



1 y en el que el metal de dicha sal metálica está selecciona-
do entre el grupo formado por níquel, cobre y plata.

5 15.- Un procedimiento según las reivindicaciones
9 ó 12, en el que la superficie resultante es recubierta
electrolíticamente para depositar un revestimiento metáli-
co adherente sobre la superficie plástica tratada.

10 16.- Un procedimiento según las reivindicaciones
9 ó 12, en el que la superficie tratada resultante es re-
cubierta no electrolíticamente para depositar un revesti-
miento conductor no electrolítico sobre la superficie plás-
tica tratada.

15 17.- Un procedimiento según la reivindicación 16,
en el que el sustrato a continuación es recubierto electro-
líticamente para depositar un revestimiento de metal adhe-
rente sobre el revestimiento conductor no electrolítico.

18.- Un procedimiento según la reivindicación 17,
en el que el disolvente orgánico es tricloroetileno y el
complejo de sal metálica es un complejo de etilendiamina de
cloruro de níquel.

20 19.- Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"UN PROCEDIMIENTO DE METALIZADO".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de veinticinco pági-
nas mecanografiadas.

Madrid, 3 Agosto 1970

BERNARDO UNGRIA
P.P.

30

1.
/.