

7-3-73

P.- 45.653

RE: A 5766

382866

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

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CROWN CITY PLATING CO.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 4350 Temple City Boulevard, El Monte, California, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO DE CHAPADO NO ELECTROLITICO"  
(Clase Internacional C23c)

1.10.70

**POOR  
QUALITY**

382866

-3 00



En los pocos últimos años se ha desarrollado una demanda muy considerable de chapado metálico sobre artículos no conductores. Esto ha sucedido particularmente con artículos de plástico. En el producto acabado se combinan las características deseables inherentes por separado a los dos materiales componentes, lo que ofrece ventajas técnicas y estéticas para su utilización en numerosas aplicaciones. Por ejemplo, las características de poco peso y fácil formación, que han contribuido al uso extenso de los plásticos, se hacen más utilizables cuando están combinadas con las propiedades mecánicas y efecto decorativo atractivo proporcionados por los revestimientos metálicos. Estos factores prometen que la utilización de estos productos continuará expandiéndose a más y más campos.

Dado que los plásticos no son conductores eléctricos, la producción de plásticos chapados de metal implica preliminarmente la deposición química, o formación de chapado, de una capa metálica conductora sobre la superficie plástica, procedimiento denominado chapado no electrolítico. Después, si se requiere, se pueden depositar electrolíticamente espesores adicionales de metales, a partir de soluciones de sal metálica, sobre la capa no electrolítica. Diversos plásticos pueden ser chapados no electrolíticamente según se ha descrito antes, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), epóxidos, polipropileno, poliestireno y polisulfonas. Sobre estos substratos plásticos se deposita no electrolíticamente una capa metálica, típicamente cobre o níquel. Después, si se requiere,



se pueden depositar electrolíticamente, sobre la capa -  
no electrolítica, espesores metálicos adicionales, típi-  
camente de cobre, níquel o cromo.

5 En la preparación de plásticos para el chapado  
do no electrolítico, el plástico es sometido a una se-  
cuencia de operaciones antes de la deposición de metal  
no electrolítica. La superficie plástica es acondicio-  
nada, generalmente por ataque químico, para producir una  
microporosidad. El plástico acondicionado es sometido -  
10 luego a un tratamiento por el que es activado para la -  
deposición no electrolítica de metal. Aunque se puede -  
usar un tratamiento en una etapa, se emplea más común-  
mente un tratamiento en dos etapas, en el que el plásti-  
co es, sucesivamente, "sensibilizado" y "activado". En  
15 términos generales, la primera etapa implica la inmer-  
sión en una solución de cloruro estannoso-ácido clorhí-  
drico, para sensibilizar la superficie plástica por ad-  
sorción de iones estannosos. Esto es seguido por inmer-  
sión en una solución de una sal de metal noble, por ejem-  
20 plo cloruro de paladio, para activar el plástico por una  
reacción que tiene como resultado la reducción de los -  
iones de metal noble al metal. La película de metal no-  
ble sobre el artículo plástico actúa entonces como cata-  
lizador, en el baño metálico no electrolítico a que se  
25 lleva el artículo plástico activado. Las operaciones an-  
tes descritas, con aclarados y limpiezas intermedios, -  
son bien conocidas y ampliamente practicadas en la téc-  
nica del revestimiento no electrolítico con cobre y ní-  
quel.

30 También se conoce en la técnica una variedad

382866

-30



de formulaciones de cobre y níquel no electrolítico. Por ejemplo, las formulaciones de cobre no electrolítico consisten esencialmente en una sal cúprica soluble, tal como sulfato de cobre; un agente formador de complejos con el ión cúprico, tal como sal de Rochelle; un hidróxido alcalino para ajuste del pH; un radical carbonato como tampón; y un agente reductor del ión cúprico, tal como formaldehído. El mecanismo por el que los objetos que tienen superficies catalizadas, por ejemplo plástico que tiene paladio metal catalítico sobre su superficie, como se ha discutido antes, son chapados con cobre autocatalíticamente en tales soluciones, ha sido explicado en la literatura, por ejemplo en la patente nº 2.874.072, expedida el 17 de febrero de 1959.

Sin embargo, las soluciones de chapado no electrolítico antes descritas están sujetas a rápida descomposición. Esto es debido en parte a la naturaleza catalítica de la reacción de chapado. Muchas sustancias, incluyendo el cobre, acero, níquel, hierro, paladio, oro, plata, e incluso las partículas de polvo, son catalíticas para estas soluciones. Estas partículas crecen en el seno de la solución y, si son suficientemente numerosas, pueden iniciar la precipitación y descomposición.

Hasta ahora, por ejemplo, ha sido necesario usar recipientes revestidos de plástico para los baños de chapado no electrolítico, ya que los recipientes metálicos, tales como los recipientes de acero inoxidable, serían chapados, con la consiguiente pérdida de productos químicos valiosos. Incluso en los recipientes revestidos de plástico, las rayas del revestimiento tienen como re



382866

sultado la iniciación de descomposición, debido a que -  
- las rayas proporcionan huecos dentro de los cuales se -  
- concentra el hidrógeno producido durante la reacción de  
chapado.

5                   La necesidad de estabilizar los baños de cha-  
pado no electrolítico, para minimizar la descomposición,  
ha sido reconocida. Para ello se han añadido a las solu-  
ciones de chapado no electrolítico inhibidores o los lla-  
mados "venenos" catalíticos, tales como compuestos que  
10                   tienen un radical carbonato, por ejemplo carbonato sódico,  
bicarbonato sódico, carbonato cúprico. Sin embargo,  
dado que estos compuestos también retrasan la velocidad  
a que tiene lugar el chapado no electrolítico, ha habido  
una limitación práctica a la utilización de tales compues-  
15                   tos en concentraciones suficientes para proporcionar es-  
tabilidad de la solución a largo plazo. Por razones simi-  
-lares, las temperaturas elevadas del baño, aunque se sa-  
be de ellas que tienen la ventaja de aumentar la veloci-  
dad de deposición, generalmente no han sido usadas debi-  
20                   do a que tales temperaturas promueven también la descom-  
posición.

                  Por tanto, ha existido la necesidad de medios  
por los que se pudieran estabilizar los baños de chapado  
no electrolítico, para uso a largo plazo, sin afectar  
25                   adversamente a las velocidades de chapado. Tales medios  
reducirían los costes químicos y de producción, y tendrían  
como resultado mayores eficacias de la operación.

                  La presente invención permite usar un baño de  
chapado no electrolítico, muy estable, sin efecto adver-  
30                   so sobre las velocidades de chapado. En relación al pro-

382866



cedimiento, en el procedimiento de chapado no electrolítico se incluye la etapa de sumergir un artículo, que tiene un metal noble catalítico sobre su superficie, en una solución de chapado no electrolítico, para iniciar la deposición del metal de chapado sobre el artículo. - El artículo es retirado cuando se ha depositado una película delgada de metal de chapado sobre la superficie del artículo. Luego se sumerge el artículo en un baño de chapado no electrolítico, que tiene una concentración de un inhibidor suficiente para evitar la deposición de metal de chapado sobre un artículo que tenga la superficie de metal noble catalítico, pero que no evita la deposición de metal de chapado sobre un artículo que tenga la película delgada de metal de chapado.

Para mayor conveniencia, el baño en que se deposita la película delgada de metal de chapado es denominado aquí baño "de adherencia", mientras que el baño en que se deposita metal de chapado adicional se denomina baño "de chapado".

Se reconocerá que la deposición no electrolítica de metal de chapado tiene lugar tanto en el baño de adherencia como en el baño de chapado. En el baño de adherencia, la deposición de metal de chapado es iniciada por el metal noble catalítico que está sobre la superficie no conductora; en el baño de chapado, la deposición de metal de chapado es catalizada por la película delgada de metal de chapado depositada en el baño de adherencia.

La concentración de inhibidor en el baño de -



chapado es tal que, si el artículo que tiene una superficie de metal noble catalítico fuera llevado directamente al baño de chapado, sin pasar primero por el baño de adherencia, no se depositaría sobre el artículo nada de metal de chapado. La concentración de inhibidor en el baño de chapado asegura la formación de un baño muy estable, dado que una concentración de inhibidor suficiente para evitar el chapado de una superficie catalizada actúa también evitando la descomposición debida a la presencia de otros contaminantes metálicos.

Las composiciones usadas en el baño de adherencia pueden ser cualesquiera de las empleadas usualmente para la deposición no electrolítica de metal de chapado sobre un artículo no conductor. Cuando el procedimiento de la invención es utilizado para el chapado no electrolítico de cobre, se usa en el baño de adherencia una solución usual de chapado no electrolítico de cobre, a temperatura ambiente. En las formulaciones de baños de revestimiento no electrolítico de cobre se incluyen, por ejemplo, los siguientes compuestos en solución acuosa, dentro de los intervalos expuestos a continuación:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Concentración molar</u>
	Sal cúprica soluble	0,02 - 0,15
25	Agente formador de complejo	0,03 - 0,75
	Agente reductor	0,05 - 1,50
	Ajustador del pH	suficiente para dar pH de 12 a 14

Dado que en el baño de adherencia solo se deposita una película delgada de cobre, su volumen puede

382866

-3



ser pequeño, de manera que la solución puede ser repues-  
ta o despreciada a medida que tenga lugar la descompo-  
sición. Por esta razón, el baño de adherencia puede tra-  
bajar sin inhibidor, o con una cantidad de inhibidor pe-  
queña.

5

En el chapado no electrolítico con cobre, se  
ha hallado que los inhibidores más eficaces son cianuros  
solubles en agua. Entre ellos se incluyen los cianuros  
de metal alcalino tales como cianuro potásico y cianuro  
sódico, cianuros metálicos complejos, y nitrilos solu-  
bles en agua, que son compuestos orgánicos en los que -  
se incluye un grupo -CN. En las formulaciones de baños  
de chapado no electrolítico de cobre, dentro del ámbito  
de la invención, se incluyen compuestos dentro de los -  
intervalos expuestos a continuación:

10

15

<u>Ingrediente</u>	<u>Concentración molar</u>
Sal cúprica soluble	0,02 - 0,15
Agente formador de complejo	0,03 - 0,75
Agente reductor	0,05 - 1,50
Hidróxido alcalino (hasta pH 12-12)	0,10 - 2,0
Cianuro inhibidor	0,0015 - 0,24
Agua	suficiente para lle- gar a 1 litro

20

25

Se reconocerá que las concentraciones de agente formador  
de complejo y de agente reductor están relacionadas con  
las concentraciones de ión cúprico en solución, y que -  
el límite superior de agente reductor solo lo es por -  
conveniencia y economía, dado que concentraciones inclu-  
so altas no afectarían adversamente al comportamiento -

30



de la solución.

Por el procedimiento de la presente invención se hace posible también hacer funcionar el baño de chapado a una temperatura elevada, sin problemas significativos de descomposición. De esta manera se consiguen las ventajas de altas velocidades de chapado, resultado del trabajo a temperaturas elevadas, sin la pérdida consiguiente de productos químicos valiosos, y sin problemas de producción.

10

Descripción detallada de la invención

Para mayor conveniencia, la descripción detallada del procedimiento y solución de la presente invención se hace con referencia al chapado no electrolítico con cobre de acrilonitrilo-butadieno-estireno, denominado en lo sucesivo plástico ABS. El acondicionamiento y activación del plástico son descritos en general, ya que estas etapas no son parte de la invención, como tales.

20

Una pieza moldeada de plástico ABS es limpiada, pre-atacada químicamente con un disolvente químico orgánico, si se requiere, y atacada químicamente luego en un baño químico de ataque, tal como una mezcla de ácidos crómico y sulfúrico. Tras limpiar el artículo atacado, incluyendo su aclarado en un limpiador alcalino, el artículo es sensibilizado en un baño de cloruro estannoso-ácido clorhídrico, y luego es activado en un baño de una sal noble, tal como cloruro de paladio, para proporcionar un metal noble catalítico sobre la superficie del plástico. Tras aclarar para eliminar el exceso

25

30



de paladio de la superficie del artículo, es llevado al baño de adherencia que forma parte del procedimiento según la presente invención.

5 El baño de adherencia puede ser una solución usual de chapado no electrolítico con cobre, que tiene una formulación tal como la siguiente:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Concentración</u>
	Sal de Rochelle	34 g/litro
10	Sosa cáustica	12 g/litro
	Sulfato de cobre	7 g/litro
	Carbonato sódico	6 g/litro
	Formaldehido	25 cc/litro
15	Agua	suficiente para llegar a 1 litro

El baño de adherencia es mantenido típicamente a temperatura ambiente. El artículo de plástico, con paladio metálico sobre su superficie, es sumergido en el baño de adherencia durante de aproximadamente 30 seg a aproximadamente 3 min, y luego es retirado. Este es un período de inmersión suficiente para permitir la deposición de una película delgada de cobre sobre toda la superficie del artículo. El baño de adherencia, además de para preparar el artículo para la deposición en el baño de chapado no electrolítico, sirve también como colector de la mayor parte de los contaminantes que, de lo contrario, pasarían directamente al baño de chapado.

Al sacarlo del baño de adherencia, el artículo de plástico que tiene un delgado depósito de cobre - es llevado directamente al baño de chapado no electrolí



5 tico de cobre. Para aumentar la velocidad de chapado, como se ha descrito antes, este baño es mantenido a una temperatura constante elevada, preferiblemente a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 32 a 60°C. El siguiente es un ejemplo de una formulación para el baño de chapado de cobre:

Ejemplo 1

	<u>Ingrediente</u>	<u>Concentración molar</u>
10	Sulfato de cobre	0,036
	Sal de Rochelle	0,138
	Bicarbonato sódico	0,11
	Formaldehido	0,11
	Hidróxido sódico libre	0,125
15	Cianuro potásico	0,006
	Agua	suficiente para llegar a 1 litro

20 El hidróxido sódico libre antes mencionado es aquella cantidad que es adicional respecto a la cantidad requerida para formar el quelato y para convertir el bicarbonato sódico de la solución en carbonato sódico.

25 El artículo de plástico es retenido en el baño de chapado electrolítico durante un periodo de 3 a 6 min. Durante este periodo de tiempo se deposita el espesor adicional de cobre suficiente para permitir el subsiguiente chapado metálico electrolítico. Tras retirarlo del baño de chapado no electrolítico, el artículo es aclarado y empapado, y, si se requiere un chapado electrolítico, es llevado al procedimiento de galvanoplastia.

30

382866

- 30



Los artículos de ABS moldeado han sido acondi-  
cionados y activados como se ha descrito antes, y lleva-  
dos luego a un baño de adherencia de cobre, a temperatu-  
ra ambiente, que tiene una formulación similar a la del  
ejemplo antes presentado. Los artículos que tienen un -  
5 delgado depósito superficial de cobre fueron sumergidos  
luego en un baño de chapado que tenía la composición -  
del anterior ejemplo 1. El baño fué mantenido a una tem-  
peratura de 41°C. El tiempo total de inmersión en los -  
10 dos baños fué del orden de 4 a 5 min. La adherencia de  
los revestimiento no electrolíticos de cobre así deposi-  
tados fué mayor de 9,1 kg, según se mide por el ensayo  
usual de pelado. La solución del baño de chapado fué man-  
tenida en funcionamiento durante un periodo de 2 a 3 me-  
15 ses, sin descomposición significativa y con una reposi-  
ción mínima de productos químicos.

Dado que hay cierta tendencia a que el inhibi-  
dor reduzca la velocidad de chapado a medida que aumen-  
ta su concentración, es preferible mantener la concen-  
20 tración de inhibidor a un nivel suficiente para suprimir  
la deposición de cobre sobre superficies que no sean el  
delgado revestimiento de cobre sobre el artículo de plás-  
tico. Sin embargo, si se requieren mayores concentracio-  
nes de inhibidor para asegurar que la solución está es-  
25 tabilizada, la velocidad de chapado puede ser mantenida  
sustancialmente constante aumentando la concentración de  
ión cúprico junto con las concentraciones de agente re-  
ductor y cáustico. Los siguientes ejemplos de inhibidor-  
agente reductor-cáustico proporcionados, en soluciones  
30 acuosas, servirán para ilustrar más la práctica del pro

382866

-30



cedimiento.

Ejemplo 2

	<u>Ingrediente</u>	<u>Concentración molar</u>
5	Sulfato de cobre	0,02
	Sal de Rochelle	0,096
	Bicarbonato sódico	0,11
	Formaldehido	0,067
	Cianuro potásico	0,0016
10	Hidróxido sódico libre	0,1
	Temperatura 38°C	

Ejemplo 3

	<u>Ingrediente</u>	<u>Concentración molar</u>
15	Sulfato de cobre	0,084
	Sal de Rochelle	0,188
	Bicarbonato sódico	0,11
	Formaldehido	0,40
	Cianuro potásico	0,10
20	Hidróxido sódico libre	0,30
	Temperatura 46°C	

Ejemplo 4

	<u>Ingrediente</u>	<u>Concentración molar</u>
25	Sulfato de cobre	0,11
	Sal de Rochelle	0,41
	Formaldehido	0,80
	Cianuro potásico	0,24
	Hidróxido sódico libre	0,625
30	Temperatura 49°C	

1.10.70

382000

-30



382866

5 Los artículos de plástico acondicionados, sensibilizados y activados como se ha descrito antes fueron sumergidos, tras la inmersión en un baño de adherencia según se ha descrito antes, en baños que tenían formula-  
10 ciones correspondientes a cada uno de los ejemplos anteriores, y fueron mantenidos a la temperatura indicada - para cada uno. Los artículos de plástico chapados en cada uno fueron provistos de unos revestimientos muy adherentes de cobre no electrolítico. Por inmersión en la -  
15 solución de baño de chapado de los ejemplos 1 a 4, de artículos que tenían un metal noble catalítico sobre sus superficies, sin pasar primero tales artículos por el -  
20 baño de adherencia, no se depositó cobre sobre los artículos.

15 Por el procedimiento de la presente invención se puede usar una formulación muy estabilizada, no sensible, en el baño de chapado no electrolítico, sin descomposición significativa durante largo periodo de tiempo. Además, esta solución puede ser usada en recipientes de acero inoxidable con calentadores y filtros de -  
20 acero inoxidable. Como resultado de la estabilidad comunicada a la solución, se evitan las rugosidades o los llamados "bultos" en el depósito de chapado, y se puede hacer trabajar el baño de chapado no electrolítico a tem-  
25 peraturas elevadas, con los consiguientes perfeccionamientos de la economía de las velocidades de producción.

30 El procedimiento y solución de la presente invención son utilizables también con artículos que, aunque literalmente sean conductores, tiene estados o características que impiden la aplicación de corriente de -



densidad suficiente para chapar satisfactoriamente por chapado electrolítico usual. Esto sucede, por ejemplo, respecto a los pozos y depresiones en artículos de acero. El término "no conductor", tal como se usa aquí con referencia a la práctica de la presente invención, pretende abarcar tales estados o características.

La invención, en sus aspectos más amplios, no está limitada a las operaciones y composiciones específicas descritas, y se entenderá que se pueden hacer modificaciones sin salir del ámbito de la invención según es reivindicada.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 20 de Agosto de 1969, bajo el Nº 851.762, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

## REIVINDICACIONES

25

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:

30

1.- Un procedimiento de chapado no electrolí-

1.10.70

3828663 DC



5 tico, caracterizado por las etapas de sumergir un artículo, que tiene un metal noble catalítico sobre su superficie, en una primera solución de chapado no electrolítico, para iniciar la deposición del metal de chapado sobre el artículo; retirar el artículo cuando se haya depositado un delgado revestimiento de metal de chapado sobre la superficie del artículo; y sumergir el artículo en una segunda solución de chapado no electrolítico, -  
10 que tiene una concentración de un inhibidor que es suficiente para impedir la deposición de metal de chapado sobre un artículo que tenga la superficie de metal noble catalítico, pero que no impide la deposición de metal de chapado sobre un artículo que tenga el delgado -  
revestimiento de metal de chapado.

15 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el artículo es de plástico.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el metal de chapado es cobre.

20 4.- Un procedimiento de chapado no electrolítico con cobre, caracterizado por las etapas de sumergir un artículo, que tiene un metal noble catalítico sobre su superficie, en una primera solución de chapado no electrolítico con cobre, para iniciar la deposición de cobre sobre el artículo; retirar el artículo cuando se haya depositado un delgado revestimiento de cobre sobre la superficie del artículo; y sumergir el artículo.  
25 en una segunda solución de chapado no electrolítico con cobre, que tiene una concentración de inhibidor que es suficiente para impedir la deposición de cobre sobre un artículo que tenga la superficie de metal noble catalí-

30  
1.10.70

382866



5 tico, pero que no impide la deposición de cobre sobre -  
un artículo que tenga el delgado revestimiento de cobre.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 4,  
donde el inhibidor es un cianuro soluble en agua.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4,  
donde la segunda solución de revestimiento no electrolí-  
tico con cobre es mantenida a una temperatura sustancial-  
mente constante, comprendida entre 32 y 60°C.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 5,  
donde la concentración de cianuro está comprendida en-  
tre 0,0015 y 0,24 moles por litro de solución.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 5,  
donde la segunda solución comprende una solución acuosa  
en la que se incluyen sal cúprica soluble de 0,02M a -  
0,15M; agente formador de complejos con iones cúpricos,  
de 0,03M a 0,75M; agente reductor, al menos 0,05M; un -  
hidróxido alcalino para dar un pH comprendido entre 12  
y 14; y cianuro soluble en agua, de 0,0015M a 0,24M.

20 9.- Un procedimiento de chapado no electrolí-  
tico.

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 escri-  
tas a máquina por una sola cara.

25 Madrid, - 3 OCT. 1970

P.A.

Alberca de Elizaburu  
Por Poder

1.10.70  
MCL