

413724

413724



P - 53.879

DCR-B-PKT/AMD S.72/19

Memoria descriptiva

FE-18-4-75

Int. Cl.: 108F; C.25A

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

sociedad anónima belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33,  
B-1050 Bruselas, Bélgica.

por: "PROCEDIMIENTO DE METALIZACION POR ELECTRO-  
DEPOSICION DE PRODUCTOS A BASE DE POLI(CLORURO  
DE VINILO)" (Clase Internacional C23b)

413724



La presente invención se refiere a un procedimiento de metalización por electrodeposición de productos injertados que contienen polímeros de injerto de cloruro de vinilo sobre copolímeros y/o terpolímeros a base de etileno y de propileno y de policloruro de vinilo.

La metalización por electrodeposición de materiales plásticos es una técnica bien conocida.

La aplicación de esta técnica a los polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno ha dado excelentes resultados y en particular propiedades elevadas de adherencia del metal sobre el polímero.

Sin embargo, la metalización por electrodeposición de objetos en polímeros vinílicos y en particular en poli(cloruro de vinilo) no ha dado nunca resultados favorables, siendo la adherencia metal-poli(cloruro de vinilo) prácticamente nula. La adición al poli(cloruro de vinilo) de polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno no ha permitido resolver el problema de la adherencia.

Se ha descubierto ahora, y es de hecho el objeto de la presente invención, que puede obtenerse una adherencia elevada del metal sobre el poli(cloruro de vinilo), adherencia comparable a la del metal sobre los polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, utilizando composiciones a base de poli(cloruro de vinilo) y de polímeros injertados de cloruro de vinilo sobre copolímeros y/o terpolíme

413724



ros de etileno y de propileno, teniendo dichas composiciones un contenido en copolímeros y/o terpolímeros de etileno y de propileno comprendido entre 3 y 20 % y con preferencia entre 5 y 15 %.

5                   Es, gracias a la presencia de los polímeros injertados, como se pueden obtener composiciones a base de poli(cloruro de vinilo) metalizables. Es muy sorprendente cuando se dice que las mezclas constituidas de poli(cloruro de vinilo) y de copolímeros y/o de terpolímeros a base  
10 de etileno y de propileno no son metalizables debido a, principalmente, la incompatibilidad de los polímeros.

Los polímeros injertados utilizables en el procedimiento de la invención pueden ser obtenidos por todas las técnicas de injertado conocidas por el técnico por ejemplo por irradiación, por peroxidación y por transferencia  
15 de cadena. El grado de insertado  $\zeta$ , de los productos utilizables definida por  $\zeta = \frac{A - B}{A} \times 100$  donde A es el peso total de copolímero a base de etileno en el copolímero injertado y B el peso de copolímero no injertado en este producto,  
20 debe ser superior al 10 %, con preferencia comprendida entre 20 y 100 % y más particularmente entre 45 y 100 %. En tanto que este grado de insertado sea alcanzado y que el contenido especificado en co- o terpolímero a base de etileno sea respetado, el contenido en copolímero insertado de  
25 las composiciones no es crítico. Este contenido puede ser

413724



tan bajo como el 5 % y alcanzar hasta 100 %. El contenido en poli(cloruro de vinilo) libre está comprendido entre 95 y 0 %.

5 El contenido en copolímeros etileno-propileno en el producto acabado es crítico.

Un contenido inferior al 3 % en copolímero no conviene porque las composiciones no presentan una adherencia suficiente del metal sobre el material plástico.

10 Los productos que contienen más del 20 % en copolímero etileno-propileno no son utilizables según el procedimiento de la invención pues no presentan una característica de rigidez adecuada.

15 Entre estos límites, los mejores resultados han sido obtenidos con los productos que contienen de 5 a 15 % de copolímeros etileno-propileno.

20 Los copolímeros etileno-propileno y terpolímeros etileno-propileno-dieno no conjugado utilizables para la fabricación de polímeros injertados son con preferencia elastómeros que tienen una viscosidad MOONEY ML (1 + 8) mm a 100° C comprendida entre 40 y 110 (ensayo ASTM D 927/53 T) y un contenido en propileno comprendido entre 15 y 60 moles % y con preferencia entre 20 y 45 moles %.

25 Los dienos no conjugados asociados al etileno y al propileno en los terpolímeros son escogidos, con preferencia, entre:

413724



- Los dienos alifáticos no conjugados tales como el penta dieno-1,4, el hexadieno-1,5 y el hexadieno-1,4
- Los dienos monocíclicos no conjugados del tipo 4-vinilci clohexeno, 1,3-divinilciclohexano, cicloheptadieno-1,4 y ciclooctadieno-1,5
- Los dienos alicíclicos no conjugados que tengan un puen te endocíclico tales como el dicitopentadieno, el nor bornadieno, el metilen-norborneno y el etiliden-norbor neno.

10                    Terpolímeros particularmente interesantes como los elastómeros son los terpolímeros a base de etileno, de pro pileno y de dicitopentadieno y/o de etiliden-norborneno, de hexadieno-1,4 y de metilen-norborneno.

15                    Los terpolímeros que convienen particularmente me jor en el procedimiento de la invención son aquellos que po sean una insaturación débil y en particular una cantidad de insaturación expresada en moles-gramo de C=C por kg de ter polímero comprendida entre 0,03 y 0,8 y con preferencia en tre 0,05 y 0,6.

20                    Por poli(cloruro de vinilo), se entienden los po límeros y los copolímeros que contienen más del 70 % de clo ruro de vinilo, obtenidos por polimerización según los pro cedimientos clásicos, a saber, en suspensión, en emulsión, en bloque y en fase gaseosa.

25                    Para la obtención de composiciones utilizables en

413724



el procedimiento que constituye el objeto de la invención, se pueden mezclar los copolímeros injertados con poli(cloruro de vinilo) libre, ajustando el contenido en copolímeros etileno-propileno al valor deseado. Esta operación se realiza por cualesquiera medios apropiados y conocidos del técnico, por ejemplo por mezclado de poli(cloruro de vinilo) y de producto injertado en un mezclador interno o de cilindros a una temperatura comprendida entre 80 y 180° C.

Según una variante preferida de la presente invención, las composiciones a utilizar para la metalización pueden ser obtenidas directamente por polimerización de injerto de cloruro de vinilo en presencia de uno o varios copolímeros y/o terpolímeros a base de etileno y de propileno como polímero principal siguiendo un procedimiento en suspensión, en solución o en bloque. Se sabe en efecto que estos procedimientos conducen generalmente a productos constituidos por una mezcla de copolímeros injertados y de poli(cloruro de vinilo) libre.

Se pueden utilizar especialmente los productos llamados "polímeros injertados" obtenidos según la patente belga 772.261 presentada el 7-9-1971 a nombre de la Sociedad solicitante y los cuales están constituidos por mezclas de este tipo.

Según esta variante, se ajustan las condiciones de polimerización de manera que se obtenga la composición de

413724

19



seada, a saber de 3 a 20% de copolímeros etileno-propileno en el producto final.

5 En efecto, se sabe que los productos injertados obtenidos por polimerización del cloruro de vinilo en presencia de copolímeros etileno-propileno contienen además del polímero injertado el poli(cloruro de vinilo) no injertado y eventualmente polímero principal no modificado.

10 Los compuestos utilizables según el procedimiento de la invención pueden contener los coadyuvantes usuales del poli(cloruro de vinilo) tales como lubricantes, estabilizantes, etc.

15 La metalización por electrodeposición de los productos citados anteriormente se realiza siguiendo un método bien conocido en sí mismo. Esta técnica consiste en tratar los objetos a metalizar de acuerdo a las etapas siguientes:

- desgrasado de la superficie del objeto
- satinado con la ayuda de una solución oxidante
- sensibilización del objeto con la ayuda de una solución de cloruro estannoso
- 20 - activación en una solución de cloruro de paladio
- metalización química seguida de la metalización electrolítica, también llamada galvanización.

25 Las diferentes variantes de este modo operatorio, utilizadas industrialmente pueden ser aplicadas al presente caso.

413724



La solicitante ha descubierto, entre otras cosas, que se aumenta considerablemente el agarre del metal a los objetos fabricados con la ayuda de los productos citados anteriormente, tratando estos objetos, antes de la etapa de  
5 satinado, con un disolvente del copolímero etileno-propileno, debiendo ser este disolvente inerte frente al poli(cloruro de vinilo).

Los disolventes convenientes particularmente buenos son los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos que  
10 tienen de 5 a 18 átomos de carbono y sus mezclas.

Los objetos metalizados siguiendo el procedimiento de la invención se caracterizan por una excelente adherencia metal-material plástico, adherencia superior a 0,6 kg/cm y pueden alcanzar valores cercanos a 2 kg/cm.

15 Ejemplos 1 a 5

La composición a base de copolímero injertado utilizada en los ejemplos que siguen ha sido obtenido directamente por polimerización en suspensión acuosa de cloruro de vinilo en presencia de un copolímero etileno-propileno que  
20 contiene 36 moles % de propileno y que tiene una viscosidad MOONEY a 100° C de 45 (ASTM D 927/53 T) y siguiendo el modo operatorio siguiente:

En un autoclave de 30 l, sometido a una agitación continua de 450 vueltas/minuto, se disolvieron 600 partes  
25 de copolímero etileno-propileno en 8.000 partes de cloruro

413724



de vinilo. Después de la disolución, se introdujeron 13.400 partes de agua, 40 partes de poli(alcohol vínfilico) y 16 partes de peróxido de lauroilo. Se lleva a continuación el medio reaccionante a la temperatura de polimerización, a sa  
5 ber, 62° C, y la reacción comienza. Cuando la presión cayó a la mitad de su valor inicial, se separa el gas cloruro de vinilo no transformado y se recupera el producto mediante filtración, lavado y secado. El rendimiento de polimerización es del 94 %. La composición así obtenida contiene  
10 10 % de copolímero etileno-propileno. Se utiliza en el ejemplo 4.

Se preparan a continuación las composiciones de los ejemplos 2 y 3 que contienen 5 y 7,5 % de copolímero etileno-propileno por adición de poli(cloruro de vinilo) libre a la composición del ejemplo 4.  
15

Se preparan a continuación las placas a metalizar con la ayuda de las composiciones relacionadas en la Tabla 1 a continuación según el proceso siguiente:

Los diferentes ingredientes son mezclados en un mezclador de cilindros durante 5 minutos a 180° C. La torta así obtenida se transforma en placas por prensado a 190° C durante 5 minutos.  
20

Las placas así obtenidas y utilizadas para los ejemplos 1 a 4 son metalizadas por electrodeposición según el procedimiento descrito a continuación:  
25

413724



- Desgrasado de la placa en un baño que contiene una solución de sosa cáustica durante 15 minutos a 60° C.
- Satinado de la placa por una solución saturada de bicromato de potasio en ácido sulfúrico concentrado durante 5 15 a 30 minutos a 65° C y bajo fuerte agitación
- Inmersión de la placa en un baño sensibilizador que contiene cloruro estannoso durante 1 minuto bajo una ligera agitación
- Activación de la superficie de la placa en un baño de cloro 10 ruro de paladio durante 1 minuto a 20° C y bajo una ligera agitación
- Cobreado químico de la placa durante 10 a 30 minutos a una temperatura de 25° C y bajo agitación
- Cobreado electrolítico en un baño galvánico de sulfato de 15 cobre; se opera al comienzo con la ayuda de una corriente de 0,1 amperios/dm<sup>2</sup> y sin agitación y a continuación, cuando se ha formado un depósito de cobre, se agita y se aumenta la densidad de la corriente a 3-4 amperios/dm<sup>2</sup>.

20 El procedimiento de metalización utilizado en el ejemplo 5 es idéntico al descrito anteriormente con la excepción de que antes de la etapa de satinado por una solución sulfocrómica, se trata la placa durante 5 minutos con la ayuda de un disolvente en presencia de octano.

25 El ejemplo R 1 se refiere a una placa de poli(cloruro de vinilo) y se da a título comparativo.

# 413724



Se han determinado sobre las placas metalizadas las diferentes propiedades siguientes:

- La dureza SHORE D siguiendo la norma ASTM 1484 D
- La adherencia metal-plástico siguiendo el ensayo definido en la norma DIN 40 802; una adherencia satisfactoria, medida según este método, se obtiene a partir de 0,4 kg/cm.

Los resultados de estos ensayos figuran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ejemplos		R 1	2	3	4	5
Composición, %	Composición a base de copolímero injertado obtenido <u>directamente por polimerización</u>	-	50	75	100	100
	Policloruro de vinilo	100	50	25	0	0
	Contenido en copolímero etileno-propileno en la composición final	-	5	7,5	10	10
	Estabilizante	1				
	Lubricante	1				
Propiedades de los metales	Dureza SHORE D	85	75	77	80	80
	Adherencia, kg/cm	0	0,5	0,6	1	1,8

413724



Los resultados de los ensayos resumidos en la Tabla 1 muestran una adherencia metal-material plástico nula en los casos donde el material plástico es poli(cloruro de vinilo) (ejemplo R 1), una adherencia excelente para los productos a base de polímeros injertados y de poli(cloruro de vinilo) que contienen de 3 a 20 % de copolímero etileno-propileno (ejemplos 2 a 4) y una adherencia excepcional en el caso donde en el proceso de metalización, se trata el objeto por un disolvente del copolímero etileno-propileno y esto antes de la etapa de satinado (ejemplo 5).

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 17 de Mayo de 1.972, bajo el Nº 117.556, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de metalización por electrodeposición de productos a base de poli(cloruro de vinilo),

mfe

413724



caracterizado porque se utiliza para la metalización composiciones que contienen poli(cloruro de vinilo) y polímeros injertados de cloruro de vinilo sobre copolímeros y/o terpolímeros a base de etileno y de propileno; teniendo  
5 dichas composiciones un contenido en copolímeros y/o terpolímeros de etileno y de propileno comprendido entre 3 y 20 %.

2ª.- Un procedimiento de metalización según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el copolímero etileno-propileno utilizado para la fabricación del polímero injertado es un elastómero que tiene un contenido en propileno comprendido entre 15 y 60 moles % y una viscosidad MOONEY ML (1 + 8) mm a 100º C comprendida entre 40 y 110.  
10

3ª.- Un procedimiento de metalización según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el terpolímero etileno-propileno-dieno no conjugado utilizado para la fabricación de polímero injertado es un elastómero que tiene un contenido en propileno comprendido entre 15 y 60 moles %, una viscosidad MOONEY ML (1 + 8) mm a 100º C comprendida  
15 entre 40 y 110 y un contenido en insaturación expresado en moles-gramo de C=C por kg de terpolímero comprendido entre 0,03 y 0,8.  
20

4ª.- Un procedimiento de metalización según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las composiciones son obtenidas directamente por polimerización.  
25

14.5.73

mE

413724



5<sup>a</sup>.- Un procedimiento de metalización según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se mejora el agarre del metal en el material plástico tratando el objeto a metalizar, antes de la operación de satinado, por un disolvente del copolímero etileno-propileno inerte frente al poli(cloruro de vinilo).

10 6<sup>a</sup>.- Un procedimiento de metalización según la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el disolvente es un hidrocarburo alifático o cicloalifático que tiene de 5 a 18 átomos de carbono o sus mezclas.

7<sup>a</sup>.- Procedimiento de metalización por electrodeposición de productos a base de poli(cloruro de vinilo).

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

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

Madrid, 14 MAYO 1973  
P.A.

Alberto de Elizaburu  
Per Fidei.

ME