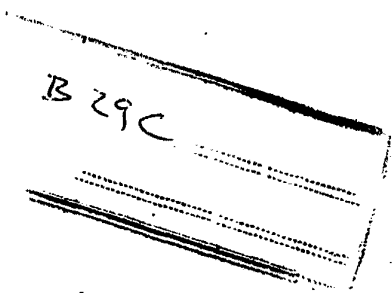




419056

PATENTE DE INVENCION

Ref: M. 671



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS TOPOGRAFICAS DE UN SUSTRATO DE PLASTICO PARA LA ADHERENCIA AL MISMO DE UNA PELICULA DE REVESTIMIENTO PERMANENTE.

=====

Solicitante: MacDERMIS INCORPORATED, entidad norteamericana, residente en 526 Huntingdon Avenue, WATERBURY -Connecticut- EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con un método de preparación de una superficie polímera al objeto de proporcionar características de adherencia mejoradas para revestimientos ulteriormente aplicados de metales, pigmentos y similares.



5 En el método descrito en la presente memoria, una lámina metálica sacrificial se adhiere inicialmente por calor y presión a la superficie de un sustrato polímero que finalmente se ha de chapar con metal o revestirse de otro modo. La lámina metálica sacrificial se arranca químicamente o se disuelve de la superficie del sustrato, y el revestimiento de acabado se aplica después. Este invento se refiere al perfeccionamiento en el procedimiento anterior, que se obtiene combinando con las fases de elaboración indicadas anteriormente, una fase de arranque químico suplementario que pone en condiciones de mayor eficacia la superficie del polímero para una buena adherencia de la capa o recubrimiento aplicado ulteriormente. El perfeccionamiento obtenido por la combinación de lo que en la presente memoria se denomina arranque químico se evidencia no solamente por las superiores resistencias de aglutinamiento o contra el desprendimiento que se obtienen entre el sustrato y el recubrimiento de acabado, sino que de un modo más especial se evidencia por la mayor consistencia y uniformidad de dichas resistencias de aglutinamiento. Este último factor es especialmente importante para aplicaciones prácticas donde no es posible trabajar en condiciones ideales, como las obtenidas en laboratorio, respecto a limpieza superficial, temperaturas y concentraciones del baño uniforme y el número relativamente pequeño de piezas que se someten al tratamiento de una vez.

20
25 Según la tecnología anterior, la lámina metálica sacrificial que se aglutina al sustrato del polímero se elimina sometiendo el compuesto a una operación química de arranque o disolución hasta que han desaparecido todas las trazas visibles de la lámina metálica original. Cuando se trata de láminas de aluminio, que en general es el metal sacrificial

30

419056

5 práctico que se emplea desde un punto de vista económico, se utiliza en el baño mordentador un ácido, por ejemplo clorhídrico, o un hidróxido de metal alcalino fuerte, por ejemplo hidróxido sódico. Cuando el sustrato queda evidentemente exento de trazas visibles del metal sacrificial, se aclara y si se ha de chapar de una forma no electrolítica, se activa por procedimientos conocidos.

10 La fase adicional que ha demostrado ahora un perfeccionamiento notable respecto al procedimiento anterior, comprende someter el sustrato, arrancado por ácido o álcali, a un tratamiento químico adicional. Se postula que, mientras que la operación de arranque principal por ácido o álcali es eficaz para remover metal visible, permanece aún así, sobre la superficie del polímero, trazas de óxido metálico empotrado en la superficie. Dicho óxido metálico es el resultado lógico de la oxidación natural o la anodización expresa de la lámina metálica antes de su aplicación a la superficie del sustrato. Tratando la superficie del plástico, después del arranque del metal en la solución normal de ácido o álcali, con una solución química suplementaria específicamente idónea para eliminar las trazas de óxido metálico, se produce un aglutinamiento superior entre la superficie del plástico y una película de revestimiento de metal o pigmento aplicada ulteriormente. A pesar de que es posible, si se da suficiente tiempo, emplear el baño de arranque químico normal para eliminar el óxido metálico así como el propio metal, la eficacia de dicho procedimiento es deficiente y el empleo de una fase suplementaria para atacar el óxido de un modo más específico es definitivamente preferible. Las soluciones acuosas de ácido fosfórico o las sales de pirofosfato solubles son los com-

15

20

25

30

419056



puestos preferibles. La concentración de estos materiales en so-
lución variará según sea la temperatura de funcionamiento del
baño así como la duración de tiempo en dicho baño. Las solucio-
nes de ácido fosfórico de tan solo un 4% (peso) a una temperatu-
ra de 65,5°C, dan resultados adecuados en unos 15 minutos. Una
solución al 50% (peso) de ácido fosfórico a la temperatura am-
biente da resultados equivalentes en unos 5 minutos. Las condi-
ciones de preferencia son el empleo de ácido fosfórico aproxi-
madamente al 45% (peso) a 71, 1°C, por espacio de unos 5 minu-
tos.

Se afirma que los resultados mejorados obtenidos por
el procedimiento expuesto a continuación, según se describe en
la presente memoria, se deben a la eliminación de las trazas
de óxidos metálicos que se adhieren a la superficie del sus-
trato después de la fase de arranque químico del metal normal.
Se consigue una cierta evidencia que apoya esta afirmación exa-
minando impresiones de exploración al microscopio electrónico
de la superficie del sustrato.

El mecanismo del tratamiento químico suplementario
de un sustrato de polímero, después del arranque químico de
la lámina metálica sacrificial, no se comprende plenamente.
Según se ha sugerido anteriormente, se cree ahora que el tra-
tamiento suplementario elimina probablemente el óxido metálico
residual presente originalmente sobre el metal anodizado y
empotrado en la superficie del sustrato durante el proceso de
laminación y es relativamente más resistente al mordentado
químico normal que el propio metal. El examen fotomicrográfico
de la superficie del sustrato después de eliminar la lámina
metálica con ácido clorhídrico muestra una topografía superfi-
cial continua relativamente lisa. Por comparación, se observará

419056



que la superficie del sustrato, al tratarse adicionalmente con ácido fosforico, representa una red altamente complicada de fisuras y resquebrajamientos que están "énmascarados" hasta que la superficie ha sido tratada de dicho modo. Parece probable que estas fisuras sean las impresiones de la superficie de metal anodizado causadas al prensar en dicha superficie contra la superficie del polímero en el proceso de laminación. En los paneles de epoxi-vidrio, la profundidad de las fisuras parece alcanzar hasta unos 10.000 angstroms, mientras que el área de los salientes o capas superiores de las celdillas definidas por las fisuras alcanzan en diámetro de tan solo 100 angstroms hasta 10.000. Por los datos de investigación disponibles, parece ser que para fines prácticos, es precisa una profundidad mínima de fisura de 200 angstroms para el aglutinamiento, pero la gama óptima parece ser algo superior, v.g., una profundidad de 2.000 a 4.000 angstroms.

El invento descrito en la presente memoria se ilustra adicionalmente por los ejemplos que siguen, que comparan los resultados obtenidos empleando el procedimiento de la tecnología anterior con los resultados que se obtienen empleando diversas modificaciones del proceso de invención.

Tecnología anterior

Un laminado de vidrio-epoxi que tenía un revestimiento de lámina de aluminio sacrificial se preparó primero por un método como el descrito en la patente Estadounidense Nº 3.620.933, ejemplo I. Este comprende emplear una lámina de aluminio con un espesor de aproximadamente 0,050 mm y sumergirla en un baño alcalino limpiador por espacio de 5 minutos a una temperatura de 87,7°C para eliminar la suciedad y el aceite superficiales. La lámina de aluminio limpia se morden-



419056

5 ta entonces ligeramente en una solución de difluoruro amónico a la temperatura ambiente, durante 3 minutos, como medida preliminar al tratamiento anódico en un baño electrolítico que contiene ácido fosfórico (10% en peso) por espacio de 10 minutos, a una densidad de corriente de 1 amp/dm^2 , y a una temperatura de $43,2^\circ\text{C}$.

10 Esta lámina de aluminio tratada de una forma anódica se coloca entonces en una prensa de laminación sobre planchas apiladas (v.g. en número de 8) de resina epoxi de etapa B, reforzada con fibras de vidrio, teniendo cada plancha un espesor de aproximadamente $0,101 \text{ mm}$. Una tira de desprendimiento, como puede ser una hoja de celofán, se coloca entre la resina epoxi y el plato de la prensa para evitar la adherencia durante la operación de curación. La prensa, previamente calentada a una temperatura de $176,6^\circ\text{C}$, se cierra y los componentes laminados se precalientan a una presión de aproximadamente $0,35 \text{ Kg/cm}^2$ durante 30 segundos, después de lo cual se eleva la presión a $17,57 \text{ Kg/cm}^2$ y se continúa la curación a la misma temperatura por espacio de 15 minutos. El compuesto resultante es un sustrato de resina dura, infusible, que lleva la lámina de aluminio adherida permanentemente a su superficie.

20 Este laminado de revestimiento de aluminio se limpia entonces discrecionalmente de cualquier suciedad superficial y se sumerge, se rocía o se pone de otro modo en contacto con una solución mordentadora capaz de disolver todas las trazas visibles de la lámina de aluminio. Según se describe en el ejemplo VII de la patente Estadounidense mencionada N° 3.620.933, cualquiera de las soluciones mordentadoras de aluminio empleadas normalmente, como el ácido clorhídrico (10-40% en volumen),
30 o hidróxido de metal alcalino (5-20% en peso), resultan eficaces.

419056



Las condiciones de tratamiento normales comprenden una temperatura de la solución de unos 26,6 a 82,2°C, preferiblemente de unos 37,7 a 54,4°C durante periodos de 2 a 30 minutos, pero normalmente de unos 5 minutos a la temperatura preferible.

5 Cuando el sustrato queda visiblemente exento de lámina de aluminio, se aclara en agua como medida preparatoria para la fase siguiente. Si el sustrato se ha de chapar con un metal, se acti
va entonces para la deposición metálica no electrolítica. En
este ejemplo, el procedimiento empleado es el llamado técnica
10 de activación monoetapica descrita en la patente Estadouniden-
se Nº 3.532.518, Ejemplo I. Esta técnica comprende sumergir el
sustrato en un activador hidrosol de cloruro estannoso-paladio
en solución, preparada según las enseñanzas de la patente men-
cionada, durante unos 3 minutos a la temperatura ambiente; acla
15 rar cuidadosamente y después sumergir el sustrato en una solu-
ción aceleradora de ácido fluobórico; aclarar de nuevo y des-
pués colocar el sustrato en una solución de cobreado no electró
lítico comercial (v.g., "METEX 9030", de MacDermid Incorporated,
o equivalente) por espacio de unos 20 minutos a la temperatura
20 ambiente; y aclarar finalmente y electroplastiar un depósito
de cobre adicional hasta alcanzar un espesor de aproximadamente
25 micras. El sustrato chapado se seca y se somete después a la
acción de estufa a una temperatura de 148,8°C por espacio de
una hora.

25 Las pruebas de adherencia realizadas en dicho produc-
to, empleando la técnica normal de medir la tracción sobre una
tira de 25,4 mm de anchura de metal pelado desde la superficie
y con una tracción de 90° respecto a dicha superficie, dieron
un valor promedio no superior a 94,25 Kg/m lineal.

30 Como modificación del procedimiento anterior, la ac-

419056



Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 en todos los aspectos, a excepción de que en este caso el tratamiento suplementario con ácido fosfórico se mantuvo por espacio de 10 minutos a la misma temperatura (71,1°C a 73,9°C). La resistencia al desprendimiento resultante en el producto del revestimiento alcanzó un promedio de 131,95 a 169,65 Kg/m lineal.

Ejemplo 3

Se siguió exactamente el procedimiento del ejemplo 1, a excepción de que en lugar de utilizar ácido fosfórico en la fase de tratamiento suplementaria, la solución contenía pirofosfato potásico en una concentración de 200 g/litro. El tiempo de tratamiento y las condiciones de temperatura fueron iguales que anteriormente. La resistencia al desprendimiento obtenidas fué de nuevo de 131,95 a 169,65 Kg/m lineal.

Se efectuó el mismo experimento pero se aumentó el tiempo de inmersión del sustrato en la solución de pirofosfato a 10 minutos. No se produjo una diferencia apreciable en la resistencia al desprendimiento obtenida.

Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3, a excepción de que el tratamiento suplementario consistía en utilizar primero la solución de pirofosfato por espacio de 5 minutos, y después emplear la solución de ácido fosfórico durante 5 minutos. El promedio de resistencia al desprendimiento obtenido fué de 113,1 a 169,65 kg/m lineal.

Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 en todos los aspectos, a excepción de que en lugar de cobrear por quimioplastia el sustrato tratado y activado, se níqueló por quimioplastia empleado un baño de níquel no electrolítico comer-

419056



5 cial (v.g., "Macuplex 9340", MacDermid Incorporated). A este tratamiento siguió un cobreado ácido electrolítico para obtener un depósito de cobre de 25 micras como anteriormente. La resistencia al desprendimiento en este caso era de 94,25 a 113,10 kg/m lineal.

Una prueba similar, donde se depositó níquel brillante electrolítico comercial (en lugar de cobre) sobre el níquel quimioplastiado, no demostró cambio alguno en la resistencia al despredimiento.

Ejemplo 6

10 Se realizó una serie de experimentos, siguiendo de nuevo el procedimiento del ejemplo 1, pero en este caso los sustratos empleados eran laminados a base de papel fenólico, que se obtiene en el mercado como FR-2. Los paneles FR-2 dieron valores de resistencia al desprendimiento de 169,65 a 188,50 Kg/m lineal.

Ejemplo 7

20 Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, empleando paneles FR-2 y FR-4 y sustituyendo también el ácido fosfórico en el tratamiento suplementario por las diversas composiciones mordentadoras indicadas a continuación

Material mordentador	Resistencia al despredimiento (Kg/m)	
	FR-2	FR-4
NaOH (g/l), 65,5°C, 5 min.	56,55-113,10	131,95-169,65
Acido sulfúrico crómico, 65,5°C, 5 min. (1 parte de cada por 2 partes de agua, en peso)	56,55-75,40	75,40-94,25
NaCN (50g/l), 65,5°C, 5 min.	37,70-56,55	75,40-94,25
Sin mordentador suplementario	menos de 56,55	menos de

5

10

15

20

25

30

419056



Ejemplo 8

5 Se siguió de nuevo el procedimiento del ejemplo 1, empleando un sustrato de vidrio-epoxi, a excepción de que en este caso la lámina de aluminio sacrificial se anodizó en ácido sulfúrico en lugar de hacerlo en ácido fosfórico. La operación de anodización consistía en sumergir la lámina de aluminio en una solución de ácido sulfúrico al 10% (en peso) a una temperatura de 54,4°C durante 4 minutos con una corriente nominal anodizante de 15 A.S.F. todas las demás fases de la operación fueron las mismas que anteriormente, a excepción de que el sustrato se quimioplació en primer lugar con níquel ("Macuplex 9340") seguido de electroplastia con cobre ácido hasta alcanzar un espesor de 25 micras. La resistencia al desprendimiento en los panales tratados de este modo alcanzó un promedio de 15 188,50 Kg/m lineal.

Ejemplo 9

20 Se preparó un compuesto de lámina de aluminio anodizado con ácido sulfúrico y sustrato de vidrio-epoxi según se describe en el ejemplo 11. La lámina de aluminio se arrancó en ácido clorhídrico al 30% y el sustrato resultante se sumergió en una solución de hidróxido sódico acuoso (25 g/l) durante 3 minutos a 65,5°C. Entonces el sustrato se quimioplació, igual que anteriormente, con níquel, seguido de electroplastia de cobre ácido para obtener un espesor de depósito de 25 micras. Después de un estufado a 148,8°C por espacio de una hora, la adherencia del metal al sustrato era de 131,95 kg/m lineal.

Ejemplo 10

30 El procedimiento ilustrado en los ejemplos anteriores empleando sustratos de resinas termoendurecible es aplicable

419056



también a los sustratos termoplásticos como es el ABS. Para ilustrarlo, se empleó una placa de ABS para formar un compuesto con lámina de aluminio anodizado fosfórico prensado a 0,70 Kg/cm², 121,1°C, durante 2 minutos. Este compuesto se sumergió en ácido clorhídrico al 40% 23,8°C, hasta que se disolvió toda la lámina de aluminio, y después se sometió a tratamiento suplementario con ácido fosfórico, como en el ejemplo 2; se aclaró, se activó, se quimioplastió con níquel, seguido de un baño de cobre electrolítico ácido hasta alcanzar un espesor de 25 micras. Después de estufado a una temperatura de aproximadamente 93,3°C, por espacio de 60 minutos, la adherencia era de 169,65 Kg/m.

Cualquiera de los procedimientos anteriores se pueden modificar adicionalmente incluyendo en la operación de mordentado suplementario un agente tensioactivo apropiado, por ejemplo añadiendo 0,1% en volumen de "Catanac", un agente tensioactivo fabricado por la American Cyanamid y definido en general como un compuesto amónico cuaternario. La inclusión de dicho agente tensioactivo ayuda en general a asegurar un recubrimiento completamente uniforme del sustrato por el níquel o el cobre no electrolítico.

Cuando la solución de arranque químico empleada en la eliminación de la lámina metálica es ácido clorhídrico, la solución de arranque puede comprender una cantidad pequeña pero eficaz del fluoruro soluble para realzar el efecto del mordentado. En general, la concentración de iones fluoruro puede ser del orden de 0,2 M a 2,5 M molar.

Según se ha indicado anteriormente, la inclusión de la fase mordentadora suplementaria ha demostrado potenciar de una forma más positiva la superficie del sustrato del políme-

419056



ro para una mejor adherencia de la película metálica de-
da ulteriormente. Este tratamiento suplementario es el que
ayuda a desarrollar la estructura compleja en la superficie del
sustrato, según se representa en la figura 2 de los dibujos,
5 donde las fisuras forman capilaridades que parecen actuar fuer-
temente absorbiendo las soluciones activadoras a las que se so-
mete el sustrato de plástico antes de la quimioplastia. Se cree
que esta red de capilaridades ayuda a conseguir un contacto
más íntimo entre el metal y el sustrato que es un requisito
10 previo primordial para una buena adherencia entre el metal y el
polímero.

Según se ha mencionado anteriormente, se obtiene una
cierta adherencia entre el sustrato y el metal sin el empleo
del tratamiento de mordentado suplementario. No obstante, en
15 todos estos casos, el sustrato debe dejarse en la solución
mordentadora primaria durante un largo periodo de tiempo a
temperaturas elevadas, lo cual es económicamente indeseable,
así como un inconveniente teniendo en cuenta el efecto perju-
dicial que se produce sobre las propiedades físicas del sus-
trato.
20

El ácido fosfórico es el material mordentador suple-
mentario de preferencia, junto con pirofosfatos equivalentes.
Para que sea eficaz, la solución deberá ser por lo menos 0,25
25 molar con un límite superior práctico de aproximadamente 5 mo-
lar. Esto corresponde a soluciones que contienen del 4% al 75%
(en peso) de ácido fosfórico. Según se ha indicado anteriormen-
te, el hidróxido sódico funciona también pero su uso con sus-
tratos de papel fenólico no es definitivamente preferible debi-
do al mordentado excesivo de dicho sustrato.

30 Parece ser que en lugar de emplear una fase química

419056



5 suplementaria para asegurar un desarrollo satisfactorio de la red conveniente de fisuras en el sustrato del polímero, se puede utilizar una combinación de productos químicos en una sola fase de arranque para conseguir un efecto similar. Por ejemplo, se puede añadir ácido fosfórico al baño normal de arranque químico por ácido clorhídrico. A pesar de todo un tratamiento bietápico es preferible desde un punto de vista económico.

10 N O T A

=====

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 25 de Septiembre de 1972, bajo el número 291.717, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LAS CARACTERISTICAS TOPOGRAFICAS DE UN SUSTRATO DE PLASTICO PARA LA ADHERENCIA AL MISMO DE UNA PELICULA DE REVESTIMIENTO PERMANENTE; caracterizándose por lo siguiente:

25 1. Procedimiento para mejorar las características topográficas de un sustrato de plástico para la adherencia al mismo de una película de revestimiento permanente, que comprende las fases de formar inicialmente por calor y presión un laminado del sustrato de plástico y una lámina metálica sacrificial que tiene una superficie oxidada encarada al sustrato;

30



419056



y separar o arrancar después dicha lámina metálica sacrificial del laminado así formado por tratamiento en una solución mordentadora acuosa eficaz para disolver dicha lámina metálica sacrificial; caracterizado porque dicho tratamiento comprende, bien durante la eliminación de dicho metal o bien después de dicha eliminación pero antes de cualquier otro tratamiento, someter dicho sustrato a una solución acuosa de fosfato.

5

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se separan con una solución mordentadora acuosa todas las trazas visibles de dicha lámina metálica sacrificial de la superficie del sustrato; se somete entonces el sustrato de este modo a un tratamiento en una solución acuosa de un fosfato eficaz para eliminar todas las trazas de óxido metálicos de la superficie del sustrato después de la primera etapa de mordentado; se enjuaga o aclara después y se aplica dicha película de revestimiento permanente.

10

15

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha lámina de metal sacrificial es lámina de aluminio anodizado en ácido fosfórico o sulfúrico, y dicha solución acuosa eficaz para eliminar las trazas de óxidos metálicos contiene un material de fosfato elegido del grupo consistente en ácido fosfórico y pirofosfatos de metales alcalinos y amonio.

20

4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la concentración de dicho material de fosfato es de por lo menos 0,25 molar aproximadamente.

25

5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el tratamiento de mordentado suplementario se continúa por espacio de 3 minutos a 15 minutos, a una temperatura de la solución del orden de 26,6°C a 82,2°C, con una

30





419056

concentración de fosfato equivalente a una gama del 4% al 75% (peso) de ácido fosfórico.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha lámina metálica sacrificial es aluminio que se ha anodizado en una solución de ácido fosfórico acuoso para producir una película anodizada de por lo menos 200 Angstroms de espesor, y porque dicho laminado de sustrato de plástico y lámina de aluminio anodizado se pone en contacto con una solución mordentadora de ácido clorhídrico para separar
10 dicha lámina de aluminio, y porque dicho sustrato tratado de este modo se trata de una forma suplementaria en una solución de ácido fosfórico acuoso al 45% (peso) a una temperatura de 71,1°C, por espacio de 5 minutos.

15 7. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha fase de separación suplementaria comprende de sumergir el sustrato de plástico, sometiendo a dicha separación química regular, en una solución cáustica acuosa de un hidróxido de metal alcalino.

20 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho hidroxido de metal alcalino es sódico o potásico en una concentración de aproximadamente 10 a 100 gm/litro, sumergiéndose dicho sustrato en la citada solución durante un periodo de por lo menos 30 segundos hasta unos 10 minutos a una temperatura del orden de 37,7°C a 82,2°C.

25 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho tratamiento en la citada solución cáustica acuosa va seguido inmediatamente de la inmersión del citado sustrato de plástico en una solución acuosa de ácido fosfórico.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

