



B32B, H05K

420191

nº 420.191

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N  
=====

por VEINTE años

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

MacDERMID INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en  
50 Brookside Drive, Waterbury, Connecticut,  
U.S.A., relativa a:

"METODO PARA MEJORAR LA ADHESION ENTRE UN  
SUBSTRATO PLASTICO Y UN REVESTIMIENTO ME-  
TALICO"

=====

Inventores: Michael Salvatore Lombardo, Elaine  
Frances Jacovich, Eugene Dennis  
d'Ottavio y John Jule Grunwald

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
303.369 de fecha 3 noviembre 1972.



420191

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método de preparar un substrato plástico para mejorar las características de su superficie para la adhesión a la misma de una película metálica aplicada a continuación, tal como una película metálica depositada por vía química. Esta invención se refiere tanto a un estratificado perfeccionado que comprende un substrato plástico y una película metálica, como al substrato en sí, especialmente útil en la producción de placas de circuito "aditivo" para equipo eléctrico y electrónico. - - - - -

El método aquí revelado es en general similar al descrito en las patentes norteamericanas nº 3.820.933 y 3.666.549, por cuanto inicialmente una hoja metálica sacrificial se adhiere mediante calor y presión a una superficie del substrato de polímero que en definitiva ha de ser recubierta con depósito de metal o metalizada de otro modo. La hoja de metal sacrificial se desprende de la superficie del substrato químicamente o por disolución, después de lo cual se deposita la película metálica permanente mediante técnicas conocidas. La aplicación de la hoja sacrificial a la superficie plástica, y su subsiguiente desprendimiento químico de la misma, produce una topografía microporosa sobre la

420191. 2 NOV



superficie del substrato que proporciona unas característi-  
cas de adhesión mejoradas para una película metálica deposi-  
tada no electrolíticamente. - - - - -

- Esta invención va dirigida a la mejora del proce-
- 5. dimiento precedente obtenida al combinar con las etapas de proceso anteriormente enseñadas, un tratamiento de la inter-  
cara formada por el substrato plástico y la hoja metálica inicial o sacrificial para proporcionar en ella lo que se cree que es una película molecular, o por lo menos en canti-
  - 10. dades microscópicas, de un compuesto orgánico de silicio. El tratamiento para proporcionar dicho compuesto de silicio en la intercara se realiza antes de la estratificación de la hoja al plástico y en general se prefiere realizarlo por inmersión de la hoja metálica anodizada, o recubriéndola de
  - 15. otra forma, en una solución del compuesto orgánico de sili-  
cio. La mejora obtenida con esta etapa se pone de evidencia no sólo en una mayor adhesión o resistencia a la exfolia-  
ción entre el substrato y la película metálica final, sino más especialmente en una mayor retención de dicha resisten-
  - 20. cia de adhesión después de exponer el estratificado a tempe-  
ratura elevada durante la soldadura. - - - - -

- 25. Uno de los principales requisitos de los circui-  
tos impresos en general, y de los circuitos aditivos en par-  
ticular, es que deben presentar una fuerte adhesión del re-  
vestimiento metálico al substrato plástico. La industria ha  
adoptado un requisito mínimo de aproximadamente 8 libras  
por pulgada lineal (aprox., 142,90 Kg/m) de adhesión entre



420191



to, a fin de lograr resultados consistentes en una base comercial con respecto a la resistencia a exfoliación del estratificado acabado. - - - - -

- 5. Por lo tanto es un objetivo de la presente invención proporcionar un método de producir resistencias a exfoliación consistentemente más elevadas entre la película conductora metálica y el sustrato plástico, para poder realizarlo en una amplia gama de condiciones de trabajo en la preparación del estratificado y así proporcionar mayor tolerancia para variables que de modo inherente e inevitable se presentan en operaciones de producción comercial, y especialmente mejorar materialmente la resistencia al choque térmico del producto estratificado final. - - - - -
- 10.

- 15. Como se ha indicado brevemente antes, se ha encontrado ahora que, aplicando a la hoja metálica sacrificial anodizada, antes de su estratificado al sustrato, una "película" de un adecuado derivado de silicio, más especialmente un derivado orgánico de silicio de la clase que comprende los silanos aminoalcoxi sustituidos, se puede mejorar sustancialmente la adhesión del metal conductor al sustrato tanto antes como después de la soldadura. Los derivados del silicio pueden aplicarse tanto con soluciones acuosas como con no acuosas. La concentración de los derivados del silicio en la solución puede ser muy pequeña, indicando que se retiene quizá no más que una capa monomolecular sobre la hoja metálica sacrificial antes de la estratificación. De modo sorprendente, parece que el derivado de silicio en su
- 20.
- 25.

420191



5. forma de capa monomolecular se mantiene de modo tan tenaz sobre la intercara plástico metal que su efecto no disminuye ni se destruye en el proceso de estratificado del metal al substrato de polímero o en la subsiguiente etapa de desprendimiento químico. - - - - -

10. No se comprende bien el mecanismo por medio del cual el derivado de silicio ejerce su reacción favorable. Se piensa quizás que se incorpora de alguna forma durante el estratificado a la superficie del polímero y la protege contra degradación durante las operaciones de soldadura. Otro mecanismo posible podría implicar una adhesión directa entre el metal depositado no electrolíticamente, tal como cobre o níquel, y el silicio. Dicha adhesión metal silicio es quizás más duradera que la adhesión del metal a la superficie del substrato directamente. Así, se podría considerar que el metal depositado no electrolíticamente se adhiere al silicio, y luego el silicio se adhiere al substrato de polímero, en una disposición tipo puente. Aún otra posibilidad del mecanismo de la adhesión mejorada entre el metal depositado y el substrato plástico podría postularse a base de la mejor humectación o circulación causada por la delgada película de derivado de silicio retenida sobre la superficie del metal sacrificial antes del estratificado. Desde luego, la mejor circulación del substrato plástico en las hendiduras microscópicas o capilares de la hoja metálica sacrificial anodizada durante el estratificado originará una más próxima reproducción de la intrincada topografía de aquella superficie anodizada por la superficie de plástico, propor-

15.

20.

25.

420191



cionando con ello un contacto de interbloqueo más íntimo, después de que se ha desprendido químicamente el metal sacrificial, entre el substrato y la película de metal que se deposita a continuación. - - - - -

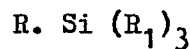
- 5. Los derivados del silicio, y los silanos en particular, se han usado ampliamente en la industria para promover las propiedades físicas de varios polímeros "con carga". Los polímeros con carga se fabrican mezclando en el polímero durante su operación de moldeo partículas de bióxido de titanio, amianto, arena y otros sólidos. Los silanos se han usado para promover la humectación de las partículas sólidas por el polímero durante la operación de moldeo, evitando con ello la deshumectación o separación del plástico del material de carga durante los esfuerzos mecánicos. Hay numerosas referencias en la bibliografía referentes al empleo de derivados del silicio o silanos reactivos en varias aplicaciones en intercara. Una excelente referencia se titula "Silanos de reacción como promotores de adhesión a las superficies hidrófilas", por Edmund P. Flueddenann, publicado por Dow Corning Corporation, Midland, Michigan. No obstante, por lo que hasta ahora se sabe, no ha habido sugerencias anteriores para el empleo de dichos materiales de silano en una clase de mecanismo de proceso de tipo "transferencia" tal como el que aparentemente implica esta invención, en la cual se dispone el silano antes del estratificado en la intercara de órganos metal plástico de una estructura estratificada, en que este órgano metálico es desprendido luego para acondicionar mejor la superficie de plástico para
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

420191



una selectiva metalización por un proceso aditivo tal como metalizado no electrolítico. Es una característica sorprendente de esta invención el que el efecto del derivado de silano sobre la superficie del plástico se ejerce incluso después que el metal sacrificial ha sido desprendido químicamente. En otras palabras, parecería que la superficie del plástico directamente contigua a la película metálica sacrificial queda algo "modificada de modo permanente" por el silano, y su acción permanece efectiva para mejorar la adherencia de la película metálica final depositada de modo aditivo sobre la superficie del sustrato. - - - - -

Se dispone de una amplia variedad de derivados orgánicos de silicio, pero aparentemente no todos son útiles en la realización de la invención revelada en la presente. Los mejores resultados se obtienen con el empleo de materiales tipo silano, y más particularmente se prefiere para la realización a escala comercial de la invención un tipo más bien específico de silano que tiene la fórmula general: - -



en la cual R es un radical amino substituído de alquilo inferior (hasta 6 carbonos) y R<sub>1</sub> es un radical alcanoxi inferior (hasta 3 carbonos). - - - - -

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero se entiende que no han de considerarse como comprensivos de todos los derivados de silicio útiles en la práctica de la invención. - - - - -

420191

2 NOV



Ejemplo 1

- Primero se prepara un estratificado de hoja de aluminio vidrio-epoxi mediante un método similar al descrito en la patente norteamericana N<sup>o</sup> 3.620.933, Ejemplo I. Es
5. te comprende el tomar una lámina de hoja de aluminio de aproximadamente dos milésimas de pulgada (aprox., 0,050 mm) de espesor y sumergirla en un baño limpiador de maceración alcalino durante cinco minutos a una temperatura de aproximadamente 190°F (aprox., 88°C) para quitar la suciedad y aceite superficiales. La hoja de aluminio limpia se
  10. decapa preferiblemente de modo ligero en una solución de bifluoruro amónico a temperatura ambiente durante 3 minutos, antes del tratamiento anódico en un baño electrolítico que contiene ácido fosfórico (10% en volumen) a 115-120°F
  15. (aprox., 46-49°C) durante unos 3 minutos a una densidad de corriente de 25-30 A.S.F. (aproximadamente 2,7-3,2 amperios por decímetro cuadrado). - - - - -

- La hoja de aluminio anodizada se coloca en una solución de N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropil-trimetoxi-silano en isopropanol durante 3 minutos aproximadamente a temperatura ambiente. La concentración del silano es de 4 ml/l en esta solución. Luego se seca la hoja durante aproximadamente 2 minutos a 300°F (aprox., 149°C) y se estratifica sobre el substrato de plástico. - - - - -
- 20.

25. El substrato consiste en capas apiladas (por ejemplo en número de 8) de resina epoxi B-fase (o sea, resina

420191.



- termosólida en estado blando y que se hincha al contacto de un líquido sin disolverse en inglés "B-stage") reforzada con fibra de vidrio (p.e. Precision nº 1528) y el compuesto de resina y hoja se coloca en una prensa de laminar usando una
5. tira de desmoldeo, tal como una hoja de celofán, entre la hoja de aluminio y el plato a fin de evitar la adhesión durante la operación de fijación. La prensa de laminado recibe un precalentado a temperatura de aproximadamente 350°F (aprox., 177°C) luego se cierra y los componentes del estratificado se precalientan a una presión de aproximadamente 5
10. libras/pulg.<sup>2</sup> (aprox., 0,35 kg/cm<sup>2</sup>) durante 30 segundos, después de lo cual se eleva la presión a 250 libras/pulgada cuadrada (aprox., 17,58 kg/cm<sup>2</sup>) y se prosigue la fijación a la misma temperatura y presión durante unos 15 minutos. El
15. estratificado resultante es un substrato de resina duro, in fusible, que tiene la hoja de aluminio adherida de modo permanente a su superficie. - - - - -

- Este estratificado revestido de aluminio se limpia opcionalmente de cualquier suciedad superficial y se su
20. merge, se rocía o de otro modo se pone en contacto con una solución mordiente capaz de disolver cualesquiera trazas vi sibles de la hoja de aluminio. Como se describe en el ejemplo VII de la mencionada patente norteamericana nº 3.620.933, es eficiente cualquiera de las soluciones mordientes de alu
25. minio de empleo común, tales como ácido clorhídrico (10-40% en volumen) o hidróxido de metal alcalino (5-20% en volumen). Las condiciones de tratamiento típicas comprenden una temperatura de solución de 80 a 180°F aproximadamente

420191



- (aprox., 27 a 82°C) preferiblemente entre unos 100 y 130°F (aprox., 38 y 54°C) por un período de 2 a 30 minutos, pero normalmente alrededor de 5 minutos a la temperatura preferida. Cuando el substrato está exento de hoja de aluminio se
5. sumerge en un baño de ácido fosfórico acuoso, que contenga 50% en volumen de ácido fosfórico, durante aproximadamente 7 minutos a 160-170°F (aprox., 71-77°C) después de lo cual vuelve a enjuagarse completamente en agua. - - - - -
- Ahora el substrato está listo para recibir la de-
10. posición de metal. En este ejemplo el procedimiento empleado es la técnica llamada de activación en una etapa descrita en la patente norteamericana nº 3.523.518, Ejemplo I. Esta comprende la inmersión del substrato en una solución activadora hidrosol de cloruro de estaño-paladio, preparada
15. según las enseñanzas de la mencionada patente, durante alrededor de 3 minutos a temperatura ambiente; el enjuague cuidadoso y la subsiguiente inmersión del substrato en una solución aceleradora de ácido fluorobórico; nuevo enjuague y colocación del substrato en una solución de deposición de
20. cobre no electrolítica comercial (por ejemplo "Metex 9030" MacDermid Incorporated, Waterbury, Connecticut o equivalente) durante un período de unos 20 minutos a temperatura ambiente; y finalmente enjuague y deposición electrolítica de un depósito de cobre adicional hasta un grosor de aprox. 1
25. milésima de pulgada (aprox., 0,025 mm). El substrato depositado se seca y luego se trata en un horno a 300°F (aprox., 149°C) durante aproximadamente una hora. La adhesión del depósito de metal depositado al substrato de plástico de esta

420191-2



5. muestra se comprobó mediante la técnica normalizada de medir el esfuerzo de tracción de una tira de 1 pulgada (aprox., 2,54 cm) de ancho de metal exfoliada de la superficie y estirada a 90° de dicha superficie. El valor de adhesión medio se halló que era 20-22 libras/pulgada (aprox., 357,20 - 392,90 kg/m). - - - - -

10. Una muestra pequeña de la misma placa depositada se dejó flotar durante 10 segundos sobre la superficie de un recipiente de soldar lleno con soldadura a una temperatura de 510-530°F (aprox., 266-277°C). Después de enfriado, el ensayo de adhesión dio un valor de 15-18 libras/pulgada (aprox., 267,90-321,50 kg/m). - - - - -

15. Para establecer comparación, se preparó una segunda placa depositada usando idénticamente el mismo procedimiento antes descrito excepto que se omitió la etapa de sumergir la hoja de aluminio-anodizado en el baño de silano.-

20. Se halló que su adhesión era de aproximadamente 3-4 libras/pulgada (aprox., 53,60-71,40 kg/m) antes del ensayo de choque térmico, y 1-3 libras/pulgada (aprox., 17,90-53,60 kg/m) después de dicho ensayo. - - - - -

Ejemplo 2

25. Para ensayar que efecto poseen las variaciones de tiempo de anodizado de la hoja de aluminio sacrificial sobre el valor de adhesión final de la película metálica, se repitió el procedimiento anterior en todos los aspectos excepto

420191



en la duración de anodizado y, en ciertos casos, omisión del tratamiento con silano. Los resultados de dichos ensayos se dan en la siguiente tabla. - - - - -

Tabla nº 1

5. Deposición no electrolítica de cobre

	Tiempo de anodizado, min.	Tratamiento con silano	Valores adhesión - libras/pulgada	
			Antes CT *	Después CT *
10.			Kg/m	Kg/m
	1	No	1 - 2 (17,90-35,70)	0 - 1 (0-17,90)
	1	Si	14 - 16 (250-285,80)	12 - 15 (214,30-267,90)
	2	No	4 - 6 (71,40-107,20)	3 - 4 (53,60-71,40)
	2	Si	15 - 19 (267,90-339,30)	13 - 14 (232,20-250)
15.	3	No	3 - 4 (53,60-71,40)	1 - 3 (17,90-53,60)
	3	Si	20 - 22 (357,20-392,90)	15 - 18 (267,90-321,50)

\* C.T. Ensayo de choque térmico 10 segundos en soldadura fundida 510-530°F (aprox., 266-277°C)

Ejemplo 3

20. Se repitió la anterior serie de ensayos, pero en este caso el substrato recibió una deposición no electrolítica de níquel en vez de cobre, usando un níquel no electrolítico comercial ("Metex 9340", MacDermid Incorporated). El níquel no electrolítico se superdeposita con cobre ácido  
25. electrolítico para proporcionar un depósito de cobre de aproximadamente una milésima de pulgada (aprox., 0,025 mm)

420191



según se ha dicho. Los resultados de los ensayos de esta serie de placas son los siguientes: - - - - -

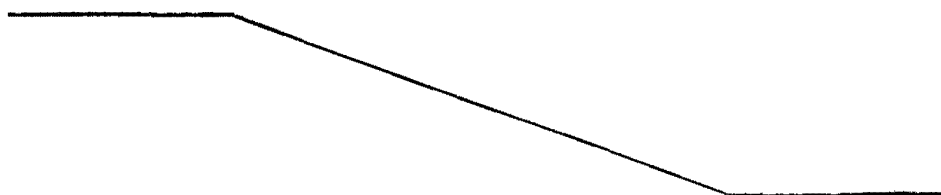
Tabla nº 2

Deposición no electrolítica de níquel

5.	Tiempo de anodizado min.	Tratamiento con silano	Valores adhesión - libras/pulgada	
			Antes CT *	Después CT *
			Kg/m	Kg/m
10.	1	No	13 - 14 (232,20-250)	6 - 8 (107,20-142,90)
	1	Si	12 - 13 (214,30-232,70)	11 - 12 (196,50-214,30)
	2	No	22 - 26 (392,90-464,40)	12 - 16 (214,30-285,80)
	2	Si	22 - 23 (392,90-410,80)	13 - 14 (232,20-250)
	3	No	22 - 24 (392,90-428,60)	10 - 16 (178,60-285,80)
	3	Si	22 - 24 (392,90-428,60)	14 - 16 (232,20-285,80)

Ejemplo 4

20. Se volvió a realizar la misma serie de ensayos que en el Ejemplo 2 anterior (deposición de cobre no electrolítica) pero en este caso el tratamiento de silano consiste en sumergir el aluminio anodizado en una solución acuosa en vez de una solución de alcohol isopropílico del mismo compuesto de silano, a la misma concentración (4 ml/l) que antes. Los resultados de los ensayos de resistencia a exfoliación obtenidos son los siguientes: - - - - -



420191



Tabla nº 3

Deposición no electrolítica de cobre

5.	Tiempo de anodizado min.	Tratamiento con silano	Valores adhesión - libras/pulgada	
			Antes CT *	Después CT *
			Kg/m	Kg/m
	1	No	1 - 2 (17,90-35,70)	0 - 1 (0-17,90)
	1	Si	12 - 13 (214,30-232,20)	13 - 14 (232,20-250)
10.	2	No	4 - 6 (71,40-107,20)	3 - 4 (53,60-71,40)
	2	Si	14 - 20 (250-357,20)	13 - 16 (232,20-285,80)
	3	No	3 - 4 (53,60-71,40)	1 - 3 (17,90-53,60)
	3	Si	16 - 18 (285,80-321,50)	13 - 16 (232,20-285,80)

Ejemplo 5

15. Se volvió a realizar la misma serie de ensayos que en el Ejemplo 3 empleando un depósito de níquel no electrolítico con superdeposición de cobre. Los resultados de los ensayos son los siguientes: - - - - -

Tabla nº 4

Deposición de níquel no electrolítico

20.	Tiempo de anodizado min.	Tratamiento con silano	Valores adhesión - libras/pulgada	
			Antes CT *	Después CT *
			Kg/m	Kg/m
25.	1	No	13 - 14 (232,20-250,00)	6 - 8 (107,20-142,90)
	1	Si	14 - 19 (250,00-339,30)	16 - 17 (285,80-303,60)
	2	No	22 - 26 (392,90-464,40)	12 - 16 (214,30-285,80)
	2	Si	26 - 28 (464,40-500,10)	17 - 19 (303,60-339,30)
30.	3	No	22 - 24 (392,90-428,60)	10 - 16 (178,60-285,80)
	3	Si	22 - 30 (392,90-535,80)	16 - 18 (285,80-321,50)

420191.2



Ejemplo 6

Para determinar el efecto de la concentración de silano sobre los resultados de adhesión, se realizó una nueva serie de ensayos siguiendo un procedimiento idéntico al descrito en el Ejemplo 2 anterior, pero variando la concentración de silano y tiempo de anodizado. Los resultados registrados son los siguientes: - - - - -

Tabla nº 5

Deposición de cobre no electrolítico

10.	Tiempo de anodizado min.	Concentración de silano en H <sub>2</sub> O ml/l	Valores adhesión - libras/pulgada	
			Antes CT *	Después CT *
			Kg/m	Kg/m
15.	1	4	10 - 11 (178,60-196,50)	9 - 10 (160,70-178,60)
	2	4	11 - 13 (196,50-232,20)	11 - 16 (196,50-285,80)
	3	4	9 - 12 (160,70-214,30)	9 - 12 (160,70-214,30)
	1	3	10 - 14 (178,60-250,00)	10 - 14 (178,60-250,00)
	2	3	12 - 15 (214,30-267,90)	10 - 14 (178,60-250,00)
	20.	3	3	12 - 15 (214,30-267,90)
1		2	9 - 10 (160,70-178,60)	9 - 10 (160,70-178,60)
2		2	10 - 12 (178,60-214,30)	12 - 15 (214,30-267,90)
3		2	14 - 16 (250,00-285,80)	12 - 14 (214,30-250,00)
1		1	10 - 11 (178,60-196,50)	10 - 11 (178,60-196,50)
25.	2	1	10 - 12 (178,60-214,30)	8 - 10 (142,90-178,60)
	3	1	14 - 17 (250,00-303,60)	10 - 13 (178,60-232,20)

Ejemplo 7

Los resultados de las tablas que siguen indican

420191

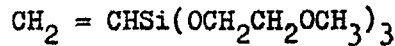


- 2

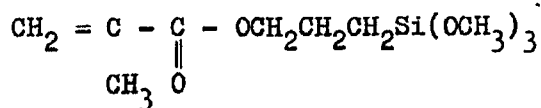
que ciertos silanos son mucho más efectivos que otros para producir una mejora de la adhesión de metal depositado. Los ensayos se realizan igual que antes exactamente, cambiando sólo el silano usado (pero no su concentración, que sigue siendo 4 ml/l en solución acuosa). De ellos claramente se desprende que todos los silanos no son igualmente efectivos, y que de hecho algunos perjudican la adhesión del metal al sustrato. La identificación química de los distintos silanos ensayados es como sigue: - - - - -

10.

Silano A : vinyl-tris(betametoxietoxi)silano

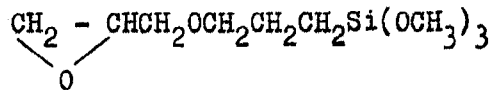


B : gamma-metacriloxi-propiltrimetoxisilano

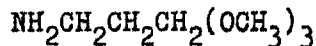


15.

C : gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano

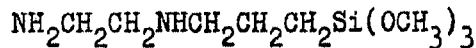


D : gamma-aminopropiltrimetoxisilano



20.

E : N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropil-trimetoxisilano



Los datos que siguen incluyen también resultados en que no se empleó tratamiento con silano. - - - - -

420191

2 NOV. 1975



Tabla nº 6

Deposición de cobre no electrolítico

5.	Tiempo de anodizado min.	Tratamiento con silano	Valores adhesión - libras/pulgada			
			Antes CT *		Después CT *	
			Kg/m		Kg/m	
	1	-	1 - 2 (17,90-35,70)	1	(17,90)	
		A	2 (35,70)	0		
10.		B	2 (35,70)	0		
		C	0	0		
		D	8 - 10 (142,90-178,60)	2 - 3	(35,70-53,60)	
		E	14 - 16 (250,00-285,80)	12 - 13	(214,30-232,20)	
	2	-	4 - 6 (71,40-107,20)	3 - 4	(53,60-71,40)	
15.		A	3 (53,60)	2 - 3	(35,70-53,60)	
		B	2 - 3 (35,70-53,60)	2 - 3	(35,70-53,60)	
		C	3 - 4 (53,60-71,40)	3 - 4	(53,60-71,40)	
		D	10 - 12 (178,60-214,30)	4 - 6	(71,40-107,20)	
		E	15 - 19 (267,90-339,30)	13 - 14	(232,20-250,00)	
20.	3	-	3 - 4 (53,60-71,40)	3	(53,60)	
		A	2 (35,70)	1 - 3	(17,90-53,60)	
		B	3 (53,60)	2 - 3	(35,70-53,60)	
		C	3 - 5 (53,60-89,30)	3	(53,60)	
		D	18 - 20 (321,50-357,20)	3 - 5	(53,60-89,30)	
25.		E	20 - 22 (357,20-392,90)	15 - 18	(267,90-321,50)	

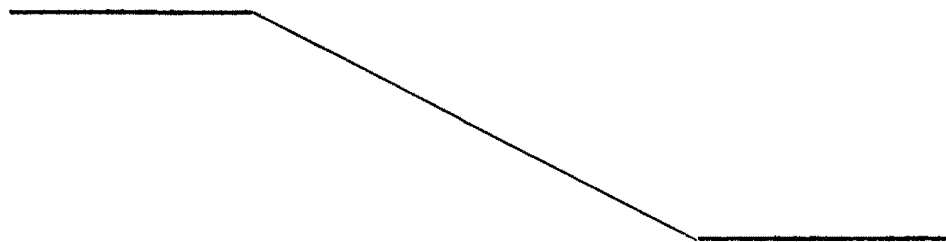




Tabla nº 7

Deposición de níquel no electrolítico

5.	<u>Tiempo de anodizado min.</u>	<u>Tratamiento con silano</u>	<u>Valores adhesión - libras/pulgada</u>	
			<u>Antes CT *</u>	<u>Después CT *</u>
			<u>Kg/m</u>	<u>Kg/m</u>
10.	1	-	13 - 14 (232,20-250,00)	6 - 8 (107,20-142,90)
		A	6 - 8 (107,20-142,90)	4 - 5 (71,40-89,30)
		B	7 - 8 (125,00-142,90)	6 (107,20)
		C	4 - 5 (71,40-89,30)	3 - 4 (53,60-71,40)
		D	6 - 8 (107,20-142,90)	4 - 7 (71,40-125,00)
15.	2	E	12 - 13 (214,30-232,20)	11 - 12 (196,50-214,30)
		-	22 - 26 (392,90-464,40)	12 - 16 (214,30-285,80)
		A	21 - 25 (375,00-446,50)	14 - 17 (250,00-303,60)
		B	16 - 19 (285,80-339,30)	12 - 18 (214,30-321,50)
		C	22 - 24 (392,90-428,60)	14 - 18 (250,00-321,50)
20.	3	D	22 - 26 (392,90-464,40)	14 - 17 (250,00-303,60)
		E	22 - 23 (392,90-410,80)	13 - 14 (232,20-250,00)
		-	22 - 24 (392,90-428,60)	10 - 16 (178,60-285,80)
		A	16 - 18 (285,80-321,50)	11 - 14 (196,50-250,00)
		B	16 - 19 (285,80-339,30)	10 - 13 (178,60-232,20)
25.		C	20 - 22 (357,20-392,90)	12 - 14 (214,30-250,00)
		D	16 - 18 (285,80-321,50)	12 - 17 (214,30-303,60)
		E	22 - 24 (392,90-428,60)	14 - 16 (250,00-285,80)

Ejemplo 8

Se siguió el mismo procedimiento de ensayo usando hoja de aluminio anodizada con ácido sulfúrico, seguido de



420191

2 NOV 1973

tratamiento con silano E, estratificado, desprendimiento químico y deposición final no electrolítica, siendo todas las condiciones como en el Ejemplo 1 excepto el anodizado. Este consiste en sumergir la hoja de aluminio limpia en un baño de anodizado que contiene 15% (volumen) de ácido sulfúrico a 115-120°F (aprox., 46-49°C) y usa una densidad de corriente de 17-20 A.S.F (aprox., 1,836-2,16 amper./decímetro<sup>2</sup>) durante los tiempos indicados en la tabla siguiente:-

Tabla nº 8

10. Deposición de cobre no electrolítico

Tiempo de anodizado min.	Tratamiento con silano	Valores adhesión - libras/pulgada	
		Antes CT *	Después CT *
15.		Kg/m	Kg/m
5	No	0	0
	Si	7 - 8 (125,00-142,90)	6 - 8 (107,20-142,90)
6	No	0	0
	Si	7 (125,00)	6 - 7 (107,20-125,00)

20. Se obtuvo una mejora similar para substratos con deposición de níquel no electrolítico. - - - - -

De cuanto antecede se desprende que se obtiene una mejora más significativa en la resistencia de la adhesión de metal a plástico con deposición no electrolítica resultante de la presencia de un silano adecuado en la intercara metal-polímero en el caso del cobre no electrolítico que en el caso del níquel no electrolítico. Una posible ex-

25.

420191



plicación de ello puede radicar en el hecho de que el níquel no electrolítico es inherentemente más resistente a productos químicos o a la corrosión que el cobre no electrolítico, de donde el efecto es menos pronunciado en el níquel. - - -

- 5. Los ejemplos anteriores implican la introducción del silano en las intercaras metal-polímero por medio de una inmersión del substrato de polímero en una solución del silano. Está claro que son posibles otros procedimientos para introducir el silano antes de, o durante, el estratificado del metal sacrificial al substrato plástico. Así, por ejemplo, el silano puede incorporarse en la mezcla de resina antes de la formación de hojas. También pueden emplearse otros procedimientos de metalizado distintos de la deposición no electrolítica, como por ejemplo la deposición de metal en vacío. - - - - -
- 10.
- 15.

N O T A

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

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 20. 1.- Método para mejorar la adhesión entre un substrato plástico y un revestimiento metálico, que comprende las etapas de formar un estratificado del substrato plástico y una hoja de metal anodizada sacrificial, en la que la intercara entre dicha hoja metálica anodizada y substrato



420191



se trata antes del estratificado para proporcionar un compuesto orgánico de silicio en dicha intercara, adherir entre sí dicho substrato y hoja anodizada sacrificial bajo calor y presión para formar dicho estratificado inicial,

5. desprender químicamente dicha hoja metálica sacrificial del estratificado así formado, y luego metalizar por lo menos parte de la superficie de dicho substrato. - - - - -

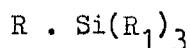
2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha hoja de metal anodizada sacrificial se

10. trata, antes del estratificado, con dicho compuesto orgánico de silicio poniendo en contacto dicha hoja con una solución que contiene dicho compuesto. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho compuesto orgánico de silicio es un silano.

15. no. - - - - -

4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho silano tiene la fórmula general: - - - - -



en la cual R es un radical substituído alquilamino inferior, y R<sub>1</sub> es un radical alcanoxi inferior. - - - - -

20.

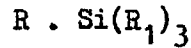
5.- Método según la reivindicación 1, para producir un substrato de plástico que posee características superficiales mejoradas para la adhesión permanente al mismo de una película metálica, caracterizado



420191



porque comprende las etapas de tratar la superficie de una hoja metálica anodizada con un silano que tenga la fórmula general:



- 5. en la cual R es un radical sustituido alquilamino inferior, y R<sub>1</sub> es un radical alcanoxi inferior; estratificar dicha hoja metálica tratada a dicho substrato bajo calor y presión, y luego eliminar dicha hoja metálica tratada de dicho substrato mediante disolución química. - - - - -
- 10.           6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha hoja de metal anodizada es aluminio. - - -
- 7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha hoja de aluminio se anodiza en solución de ácido fosfórico. - - - - -
- 15.           8.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha hoja de aluminio se anodiza en solución de ácido sulfúrico. - - - - -
- 9.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha hoja de metal anodizada se sumerge en una solución acuosa de un silano elegido de entre el grupo formado por aminopropiltriétoxissilano y aminoetilaminopropiltrimetoxissilano. - - - - -
- 20.           10.- Método según la reivindicación 9, caracterizado porque dicha solución de silano contiene aproximadamen



420191

2 NOV



te de 0,5 ml a 5 ml por litro de dicho silano. - - - - -

5. 11.- Método según la reivindicación 10, caracteri-  
zado porque dicho tiempo de inmersión de dicha hoja en di-  
cha solución de silano es desde 30 segundos a 5 minutos a  
temperatura ambiente, y luego la hoja se seca durante 1-2  
minutos a aproximadamente 300°F (aprox., 149°C). - - - - -

10. 12.- Método según la reivindicación 6, caracteri-  
zado porque dicha hoja de metal anodizada se sumerge en una  
solución de alcohol isopropílico de un silano elegido del  
grupo formado por aminopropiltriétoxissilano y aminoetilami-  
nopropiltrimetoxissilano. - - - - -

13.- Método según la reivindicación 11, caracteri-  
zado porque la concentración de dicho silano es aproximada-  
mente de 0,5 ml a 5,0 ml por litro de solución. - - - - -

15. 14.- "METODO PARA MEJORAR LA ADHESION ENTRE UN  
SUBSTRATO PLASTICO Y UN REVESTIMIENTO METALICO". - - - - -

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

MADRID, 2 NOV. 1973

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Man. Suñol*

maf.

