

P.- 58.872

14 DIC. 1974

431240

"Electrodeposition
On Non-Conductive
Surfaces"-PG 2822

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C25D

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad británica

establecida en Thames House, Millbank, Londres,
S.W.1, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO DE ELECTRODEPOSICION"

(Clase Internacional C23b)

5.12.74

- 1 -

La presente invención se refiere a electro-deposición o deposición electrolítica, por ejemplo el chapado electrolítico de un metal sobre un sustrato, por ejemplo, un sustrato no conductor de la electricidad.

5 Desde el descubrimiento de la formación de chapados electrolíticos, han sido hechas muchas propuestas para efectuar chapados electrolíticos sobre sustratos no conductores de la electricidad, tales como hojas, flores, zapatos de niño, botones de plástico, partes superiores
10 de botellas, y partes de plástico moldeadas para usar en vehículos, por ejemplo, automóviles. Básicamente, han sido usados dos procedimientos. El primer procedimiento lleva consigo recubrir un objeto no conductor con una laca conductora de la electricidad, seguido del chapado electrolítico. El segundo procedimiento lleva consigo activar la
15 superficie de un objeto no conductor, depositando químicamente un metal sobre la superficie activada, y después de ésto chapar electrolíticamente la superficie metalizada de este modo.

20 Estos dos procedimientos adolecen, en general, de ciertas desventajas. Debido a la necesidad de usar una carga elevada de un pigmento conductor, tal como grafito o metal, las lacas conductoras convencionales son, por lo general, muy débiles y constituyen por tanto una unión
25 débil en la estructura final chapada electrolíticamente.

Una variación del procedimiento de la laca, que lleva consigo recubrir la superficie de la laca mientras está pegajosa, con grafito, produce de nuevo una unión débil entre el metal depositado electrolíticamente y la laca, que se asemeja a la unión, bastante efímera, producida entre cera grafitizada y un metal depositado en un proceso de galvanotipia. Si se usa una carga de pigmento inferior en la laca conductora para aumentar la resistencia de la laca, la velocidad a que el metal cubre inicialmente en su totalidad el artículo durante el chapado electrolítico disminuye en gran manera por lo que habitualmente se necesita usar varios puntos de contacto eléctrico sobre el objeto que ha de chaparse, o dejar un periodo de tiempo largo para que el metal recubra la laca, lo que habitualmente da lugar a espesores de chapado desiguales.

El segundo procedimiento puede proporcionar buenos resultados pero, habitualmente, sólo empleando un gran número de operaciones de tratamiento, llevadas a cabo con sumo cuidado por operarios especializados. Además, debido a que el metal químicamente depositado, al principio, puede ser diferente del metal depositado electrolíticamente después, con frecuencia se forma entre los dos metales un par electroquímico, incluso cuando, nominalmente, los metales son los mismos. Así pues, existe la posibilidad de corrosión localizada, acelerada, en cualquier

lugar en que la capa externa depositada electrolíticamente no sea continua.

Las Memorias Descriptivas de las Patentes de Estados Unidos No. 3.523.875 (Minklei) y No. 3.682.786 (Brown y otros), parecen describir procedimientos que se parecen al procedimiento de la presente invención. La Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. No. 3.523.875 propone tratar una superficie de plástico con una solución acuosa descrita genéricamente como una solución de un sulfuro de un metal alcalino, cuyo tratamiento va seguido por la puesta en contacto de la superficie tratada con una solución de una sal metálica antes del chapado electrolítico. La Memoria Descriptiva de la Patente de EE.UU. No. 3.682.786 propone poner en contacto una superficie de plástico con una solución o dispersión de azufre en un medio orgánico y poner en contacto la superficie tratada con una solución acuosa de una sal cuprosa antes del chapado electrolítico. Ambas de estas propuestas muestran llevar consigo la formación de un sulfuro metálico sobre la superficie de plástico, para proporcionar de este modo una superficie conductora. Esta capa de sulfuro podría aparecer como una causa posible de debilidad.

Se ha encontrado sorprendentemente en la actualidad que puede formarse sobre un objeto un depósito adherido firmemente de un metal del Grupo VIII de la Ta-

bla Periódica, mediante un procedimiento de deposición
electrolítica, que comprende tomar un objeto que tiene por
lo menos una superficie constituida por una mezcla que po-
see una resistividad de volumen inferior a 1000 ohmios-cm
5 y que consta de negro de humo, azufre elemental o un com-
puesto que contiene azufre, y un polímero orgánico, sien-
do el polímero y el azufre elemental o por lo menos una
parte del azufre del compuesto, capaces de unirse, y des-
pués, sin someter la superficie a un tratamiento que pu-
10 diera destruir la capacidad para unirse del polímero orgá-
nico y el azufre elemental o el azufre del compuesto, ha-
ciendo que la superficie del objeto sea un electrodo en
un electrolito, desde el que puede depositarse electro-
líticamente un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica,
15 o una de sus aleaciones, y depositar electrolíticamente el
metal o su aleación sobre la superficie.

El compuesto que contiene azufre, al menos
una parte del azufre del cual es capaz de unirse con el po-
límero, se denomina más adelante en esta Memoria fuente de
20 azufre.

En el procedimiento de la presente inven-
ción la superficie del objeto que ha de recubrirse median-
te deposición electrolítica comprende, o es, un substrato
recubierto con una capa adherente de una mezcla de un polí-
25 mero orgánico y un negro de humo, de preferencia conductor

de la electricidad, en una proporción tal que la mezcla tiene una resistividad eléctrica de volumen inferior a 1000 ohmios-cm y, por lo menos, la superficie expuesta de la capa que contiene azufre o una fuente de azufre. El objeto que posee esta superficie se introduce después como cátodo en un baño de chapado adecuado para depositar un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica, preferiblemente níquel, cobalto o hierro, ocasionando una deposición electrolítica del metal a través de la superficie de polímero-negro de humo, generalmente rápida. Después de esto el objeto recubierto de metal puede ser sometido a una deposición electrolítica ulterior, del modo conocido en la técnica.

El polímero, que puede estar en la mezcla y también puede ser usado como sustrato que se recubre con la mezcla, reacciona, de preferencia rápidamente, con azufre elemental o la fuente de azufre. Los polímeros preferidos incluyen elastómeros hidrocarbonados y elastómeros hidrocarbonados sustituidos, tales como caucho natural, policloropreno, caucho butílico, caucho butílico clorado, caucho de polibutadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno y caucho de estireno-butadieno, y en especial caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABE). Se prefieren los elastómeros insaturados, en especial policloropreno, ya que se combinan fácilmente con azufre elemental tanto mediante enlaces insaturados en el esqueleto carbonado, como mediante lugares situados en la estructura

ra del polímero activados mediante enlaces insaturados o átomos sustituyentes que penden del esqueleto carbonado. Otro polímero insaturado preferido es un terpolímero de etileno-propileno que comprende una cadena principal saturada de poli(etileno-propileno) que tiene grupos insaturados que derivan de un dieno no conjugado, por ejemplo hexadieno o dicitropentadieno, que penden de la cadena principal. Tal terpolímero se vulcaniza con facilidad con azufre. Otros polímeros que pueden ser usados incluyen polímeros sustancialmente saturados, tales como poliestireno, polímeros vinílicos, por ejemplo poli(cloruro de vinilo), o poliuretano, que muestran poseer lugares activos para reaccionar con azufre. Aun cuando el polietileno (y otros polímeros de solubilidad limitada en disolventes orgánicos) no puede ser usado con facilidad en formulaciones de recubrimiento, se ha encontrado que una composición de polietileno molida y moldeada que contiene negro de humo y azufre elemental o una fuente de azufre, puede ser empleada con ventaja en el procedimiento de la presente invención.

Algunos polímeros orgánicos, por ejemplo, posiblemente politetrafluoroetileno, pueden ser demasiado inertes para ser capaces de unirse con el azufre o la fuente de azufre, y estos polímeros no pueden ser usados en los procedimientos de la presente invención como superficie sobre la cual haya de depositarse un metal. No obstante, la gran ma-

yoría de los polímeros orgánicos usados habitualmente ponen de manifiesto que son utilizables. Por ejemplo, pueden usarse resinas de fenol-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, poliacrilatos y polimetacrilatos, resinas de silicona, polímeros de vinilideno, resinas epoxídicas, poliolefinas y materias plásticas, termoplásticas y termoestables.

De los polímeros que reaccionan con azufre, se prefieren los elastómeros, por ejemplo cauchos de poliuretano elastómero, cuando la superficie que ha de chaparse electrolíticamente es un recubrimiento que cubre una base rígida, debido a que un elastómero puede amortiguar esfuerzos que, por otra parte, podrían ocasionar fallo del metal depositado al exponerle a un esfuerzo aplicado o a un ciclo térmico. Además, con la mayor parte de los elastómeros, el negro de humo que proporciona la conductividad eléctrica necesaria actúa como un agente de refuerzo y, por tanto, en general, mejora las propiedades físicas del elastómero. Asimismo, los elastómeros se cubren rápidamente, en general, por el metal depositado electrolíticamente y son generalmente baratos.

Los polímeros antes mencionados que pueden ser usados son, como es lógico, simplemente ilustrativos y también pueden ser usados otros compuestos polímeros y copolímeros, y mezclas. Por ejemplo, las formulaciones de caucho incluyen frecuentemente resinas no elastómeras compatibles, para diversos fines. Los polímeros distintos del caucho pueden

mezclarse (y con frecuencia se mezclan) con plastificantes para dar lugar a un producto que tenga flexibilidad. Tales materiales mezclados, así como también copolímeros y mezclas de polímeros, pueden ser usados en el procedimiento de la presente invención.

Las superficies que han de ser recubiertas en el procedimiento de la presente invención, contienen habitualmente el negro de humo y el polímero en proporciones en peso comprendidas entre 0,2:1 y 1,5:1 (de negro de humo conductor con respecto a polímero) aún cuando pueden ser usadas proporciones en peso algo mayores o menores. Se prefiere emplear habitualmente proporciones en peso de negro de humo conductor con respecto a polímero comprendidas entre 0,5:1 y 1,0:1. Se ha encontrado con recubrimientos sobre substratos no conductores de la electricidad, que la velocidad de recubrimiento de la superficie de polímero-negro de humo se hace muy baja a cargas de negro de humo muy elevadas, lo que indica que es necesaria alguna concentración superficial mínima de polímero, no sólo para alcanzar la resistencia mecánica, sino también para facilitar el mecanismo mediante el cual el metal se extiende sobre la superficie. Debido a que los negros de humo varían en gran manera según la fuente y método de fabricación, no es práctico especificar con mayor precisión las cantidades relativas de polímero y negro de humo necesarias. Las diferencias en condiciones de dispersión cuan-

do se mezcla el negro de humo con el polímero puede introducir también variaciones en las mezclas de polímero-negro de humo. Por ejemplo, si se muele un negro de acetileno vendido por la compañía Shawinigan Products Corp. de Englewood
5 Cliffs, New Jersey, EE.UU., con un elastómero, en un molino de Banbury, es probable que algo de la estructura de cadena del negro de acetileno, se rompa. Por otra parte, usando una técnica de mezclado menos vigorosa, puede ser retenida la estructura de cadena. Por consiguiente, una composición molida
10 en un mezclador de Banbury exhibirá, por lo general, una mayor resistividad de volumen que una composición molida en forma de emulsión o suspensión en un mezclador, aun cuando la carga de negro de humo sea la misma. La resistividad de volumen debe ser inferior a 1000 ohmios-cm y, más ventajosamente,
15 es menor de 10 ohmios-cm. Ordinariamente, ni es posible ni de seable obtener una mezcla de polímero-negro de humo que tenga una resistividad de volumen menor de 1 ohmio-cm, debido a que a una resistividad baja tal, la resistencia de la mezcla de polímero-negro de humo es, en general, baja. Pueden obtenerse
20 resultados óptimos usando un negro de humo conductor preparado a partir de acetileno, por ejemplo, el vendido por la compañía Shawinigan Products Corporation bajo el nombre registrado de "Acetylene Carbon Black". Otro negro de humo conductor disponible en el comercio, que posee resistencia a la ruptura mecánica durante la molienda con un polímero, es vendido
25

por la Cabot Corporation bajo el nombre registrado "Vulcan XC72". Si se desea, pueden usarse mezclas de negros de humos conductores y no conductores, con tal que la mezcla final de polímero-negro de humo tenga una resistividad de volumen inferior a 1000 ohmios-cm. Esta resistividad de volumen puede ser conseguida en una composición de polímero-negro de humo preparada totalmente con un negro de humo no conductor, por ejemplo, un negro de horno. Tales composiciones no tienen ordinariamente una conductividad eléctrica adecuada cuando se usan como un recubrimiento desecado sobre un substrato. Sin embargo, estas composiciones pueden tener una conductividad adecuada para usar como formas moldeadas, extruidas u obtenidas de modo semejante, en el procedimiento de la presente invención sin una etapa separada de recubrimiento preliminar.

Es importante que el azufre presente en la composición de polímero-negro de humo se encuentre en forma de azufre no iónico, es decir, que no esté unido como un sulfuro metálico o un ion estable tal como sulfato. Ordinariamente, se usa azufre elemental pero, si se desea, el azufre puede encontrarse en forma de una fuente de azufre. La fuente de azufre es, de preferencia, un cloruro de azufre, por ejemplo, monocloruro de azufre, o un compuesto orgánico que contiene azufre, ya que éstos, por lo general, se mezclan fácilmente con el polímero orgánico. El compuesto orgá

5 nico que contiene azufre puede ser, por ejemplo, 2-mercapto-
benzotiazol, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfonamida, disul-
furo de dibutil-xantogeno, disulfuro de tetrametiltiuram, y
hexasulfuro de dipentametilentiuram, o una combinación de
uno o más de éstos y azufre. La fuente de azufre es, habi-
tualmente, un material que ha sido usado o propuesto para
usar como agente o acelerador de vulvanización.

10 En general las superficies que han de ser
chapadas, que contienen un elastómero de polímero insatura-
do, contendrán de 0,5 a 5% en peso de azufre (como tal o co-
mo una fuente de azufre equivalente) basado en el peso de
elastómero, para permitir el curado del elastómero. Cuando
se usan para el curado agentes diferentes del azufre o de
una fuente de azufre, la superficie del elastómero expuesta
15 puede ser enriquecida en azufre (tanto como tal o como pro-
cedente de una fuente) poniendo en contacto la superficie
con una solución que contenga azufre elemental o exponiendo
la superficie a un vapor que contenga azufre, por ejemplo
el vapor de monocloruro de azufre (S_2Cl_2). La superficie que
20 ha de ser chapada contendrá normalmente ingredientes distin-
tos de azufre, elastómero y negro de humo conductor, tales
como los que se incluyen normalmente en composiciones de po-
límeros, por ejemplo, en composiciones de caucho. Tales otros
ingredientes pueden incluir aceleradores y modificadores de
25 vulcanización, antioxidantes y productos similares que se ha

encontrado son útiles en la tecnología de plásticos. Para obtener los mejores resultados, en particular en lo que respecta a la adherencia de un metal depositado electrolíticamente, todos los ingredientes deben ser usados en cantidades tales que serán solubles permanentemente en el elastómero curado a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 25°C.

La superficie expuesta de la mezcla de polímero-negro de humo puede contener azufre o una fuente de azufre mediante la inclusión de azufre o de una fuente de azufre en la masa total del objeto, o mediante la incorporación del azufre o de una fuente de azufre a la superficie expuesta. Cuando se usa el método en el que el azufre o la fuente de azufre se incorpora a la superficie expuesta, la resistividad de volumen puede ser medida sobre la composición superficial en ausencia del azufre o fuente de azufre, ya que la cantidad de azufre o de la fuente de azufre es pequeña y no tendría sustancialmente efecto sobre la resistividad de volumen.

Cuando, como es siempre ventajoso, la superficie expuesta que ha de ser chapada electrolíticamente se prepara incorporando azufre elemental a una superficie de una mezcla de polímero-negro de humo conductor sobre el objeto, se considera que puede ser que el azufre ataque inicialmente a la cadena de polímero en posiciones activadas, proporcionando lugares activados para unir el metal depositado,

preferiblemente níquel, al polímero. Se ha encontrado que cuando se preparan depósitos de níquel mediante el procedimiento de la presente invención, se forman rápidamente sobre la superficie de polímero-negro de humo uniones fuertes de metal-superficie. Es importante evitar el que tenga lugar un curado excesivo de un polímero con azufre (u otro agente de curado) antes del chapado, dado que se pone de manifiesto que puede ocurrir una unión de polímero-azufre-metal, con la mayor parte de los polímeros en tanto en cuanto existan lugares activados en la cadena de polímero. Un curado fuerte, en especial con monocloruro de azufre, destruirá estos lugares situados sobre un elastómero insaturado ocasionando de este modo un chapado deficiente en cuanto a la velocidad de recubrimiento y a la adherencia del metal, si un polímero curado en exceso tal, es la superficie sobre la que ha de depositarse un metal.

Cuando la superficie que ha de ser chapada es un substrato recubierto, el substrato recubierto puede ser obtenido aplicando al substrato una composición que incluye el azufre elemental o la fuente de azufre, el polímero orgánico y el negro de humo, o aplicando al substrato una capa de una composición que incluye el polímero orgánico y el negro de humo, e incorporando el azufre o la fuente de azufre a la capa. El azufre o fuente de azufre puede ser incorporado a la capa, por ejemplo, aplicando una solución del

azufre o fuente de azufre a la superficie de la capa y de
jando después que se seque la superficie, de modo que se
incorpora azufre al menos a la superficie de la capa.

5 Las composiciones para fabricar objetos
moldeados sobre los que haya de depositarse níquel, por
ejemplo, comprenden preferiblemente un polímero que es po
lietileno, polipropileno o un copolímero de etileno y pro
pileno, o una mezcla de tales polímeros, habiendo mezcla-
do en ellos de 15 a 60% en peso (de la composición total)
10 de un negro de humo, para proporcionar una resistividad
de volumen inferior a 1000 ohmios-cm (en el objeto moldea
do) junto con azufre o una fuente de azufre, por ejemplo
del tipo de hexasulfuro de dipentametilentiamina, en una
cantidad equivalente, en contenido de azufre, capaz de unir
15 se con el polímero, hasta de 1 a 10% en peso (de la compo-
sición total) de hexasulfuro de dipentametilentiamina.

Cuando el objeto que ha de ser chapado po-
see o ha sido dotado de una superficie adecuada que contie
ne polímero y negro de humo, y se encuentra presente en la
20 superficie azufre o una fuente de azufre, el objeto puede
ser colocado directamente en el baño de chapado electrolí
tico y chaparse electrolíticamente. No es necesario dar a
la superficie tratamiento posterior alguno. Sin embargo,
podría ser necesario o deseable el tratamiento posterior
25 de la superficie, por ejemplo para retirar grasa de la su

perficie, siendo esencial que tal tratamiento no impida que el polímero sea capaz de reaccionar con el azufre o la fuente de azufre, por ejemplo eliminando el azufre o la fuente de azufre de la superficie o reaccionando con el polímero o el azufre o la fuente de azufre, haciéndole inactivo.

La etapa de deposición electrolítica en el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en un baño electrolítico a partir del cual puede depositarse un metal del Grupo VIII, por ejemplo níquel, y que es habitualmente acuoso y contiene en general de 70 a 120 gramos por litro (gpl) de iones níquel, cuando ha de depositarse níquel, aniones complementarios, tales como sulfato, cloruro, sulfamato, fluoborato o una mezcla de ellos, y en general tiene un pH comprendido entre 2,8 y 4,5, estabilizado generalmente por inclusión en el baño de un amortiguador tal como el ácido bórico. Un baño de níquel de Watts ordinario es habitualmente bastante satisfactorio, tanto para el baño inicial de recubrimiento de níquel como para el chapado subsiguiente. Si se desea, una vez establecido el recubrimiento de níquel, el chapado ulterior puede ser llevado a cabo en un baño de níquel que contenga cualquier clase de aditivo, por ejemplo, agentes de igualación o agentes de abrillantamiento, conocidos en la técnica. Además, una vez establecido el recubrimien-

to de níquel, el chapado ulterior puede ser llevado a cabo no sólo con níquel sino también con cualquier otro metal depositable electrolíticamente, compatible con el níquel, por ejemplo, cromo, cobre, zinc, estaño, plata, oro, platino, paladio o cadmio.

El tratamiento catódico para depositar hierro o cobalto sobre las superficies de polímero-negro de humo puede ser llevado a cabo en cualquier baño de chapado electrolítico a partir del cual puedan ser depositados estos metales. Por ejemplo, puede ser usado un baño acuoso de cloruro ferroso para depositar hierro y un baño acuoso de cloruro de cobalto-sulfato de cobalto para depositar cobalto. Los detalles de operación de estos y otros baños de hierro, cobalto y níquel, pueden ser obtenidos de cualquier texto adecuado sobre el chapado electrolítico, por ejemplo Electroplating Engineering Handbook, editado por A. Kenneth Graham, publicado por Reinhold Publishing Corporation. Como es lógico, para fines particulares, puede resultar ventajoso depositar una aleación de níquel, cobalto, y hierro, tal como una aleación de hierro-níquel o una aleación de níquel-cobalto.

Así como el hierro, níquel y cobalto, pueden ser depositados mediante el procedimiento de la invención otros metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Como con el hierro, cobalto y níquel, el fren

te de deposición inicial se mueve habitualmente a través de la superficie del polímero-negro de humo, desde los contactos eléctricos externos. Se ha encontrado que el paladio se extiende a través de la superficie de polímero-negro de humo en un grado aproximadamente equivalente al grado en que se extiende el hierro, es decir, algo más lento que el níquel y el cobalto, a igualdad de todas las otras condiciones, expresándose la concentración de metal en terminos de átomos-gramo.

La presente invención está relacionada especialmente con la deposición electrolítica de metales sobre una extensa variedad de materias plásticas y otros no conductores (y sobre otros materiales que en general no responden a las técnicas de chapado electrolítico ordinarias) usando una técnica de recubrimiento que lleva consigo recubrir un objeto con un recubrimiento que contiene polímero-negro de humo-azufre, que se adhiere directamente al objeto. Con algunos objetos puede ser necesario o deseable incluir una capa adhesiva entre la mezcla de polímero-negro de humo que ha de ser chapada y el material del que está fabricado el objeto. Aun cuando la forma y carácter del material del que está fabricado el objeto no afecta si puede usarse el procedimiento de la presente invención, determinados materiales pueden ser usados de algunos modos sorprendentes. Por ejemplo, puede usarse un agregado de fibras, por ejem-

plo un papel apelmazado de forma floja se recubrió con una mezcla de polímero-negro de humo para proporcionar, después de la deposición del metal, un esqueleto de electrodo para una placa de una pila eléctrica o un electrodo de una célula energética, por ejemplo. En el contexto de electrodos puede ser útil la deposición de metales preciosos del Grupo VIII. Aún cuando es poco probable por razones económicas que el platino, paladio, rodio, iridio, rutenio y osmio pudieran encontrar mucho uso en el chapado decorativo de materias plásticas, estos metales pueden ser depositados de modo útil para formar por ejemplo, electrodos o catalizadores donde puede hacerse uso de sus propiedades químicas y electroquímicas particulares. El procedimiento de la invención es aplicable también a objetos que poseen la composición requerida que contiene polímero, negro de humo y azufre. Por ejemplo, puede chaparse directamente una muestra de un caucho sintético EPDM (copolímero de etileno, propileno y un monómero diénico) que tiene una resistividad de volumen de 235 ohmios-cm aproximadamente, y que contiene negro de humo, del tipo de refuerzo, y azufre, en un baño de níquel de Watts, proporcionando un depósito de níquel formado rápidamente en general, y fuertemente adherente. El modo de extensión del depósito desde un punto de contacto eléctrico difiere algo, en el caso de un objeto constituido por polímero-negro de humo-azufre, del modo de extensión descrito anteriormente con respecto a la de-

posición de los metales hierro, cobalto, níquel y platino, que es típica de la extensión de metales cuando se usa un recubrimiento. Con un objeto de polímero-negro de humo-azufre el metal depositado electrolíticamente tiende a formar una película rápidamente sobre toda la superficie del objeto y a hacer borroso en una cierta extensión el frente de chapado de metal descrito con respecto a la placa de ABE.

Al chapar estos objetos polímeros se ha encontrado que la resistencia de unión en el polímero-metal, del metal depositado electrolíticamente sobre la superficie del polímero, en especial del níquel, mejora con el envejecimiento a temperatura ambiente aproximadamente. Por ejemplo la resistencia al desprendimiento a 90° obtenida después de algunos días de envejecimiento, es frecuentemente doble (o más) de la obtenida inmediatamente después del chapado. Además, el procedimiento de la presente invención puede ser usado también para chapar metales que se revisten con recubrimientos no metálicos, no conductores de la electricidad, por ejemplo aluminio barnizado.

La velocidad de recubrimiento mediante el metal depende al menos de la resistividad de la mezcla, el contenido de azufre (como tal o como una fuente de azufre equivalente) en la superficie de la mezcla, el voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo y la naturaleza del polímero. Hablando en general, la velocidad mínima a que el níquel se ex

tiende a través de la superficie del cátodo a un voltaje de 3,0 voltios, es aproximadamente, de 0,5 centímetros por minuto (cm/min.)

5 La presente invención se ilustra mediante los Ejemplos siguientes. El efecto del azufre sobre la velocidad de deposición es ilustrado por los Ejemplos 1 a 6.

EJEMPLOS 1-6

10 Se preparó una serie de composiciones de polímero-negro de acetileno que contenían 100 partes en peso de polímero y 50 partes en peso de negro de humo. Las composiciones, exentas de azufre, fueron depositadas sobre un panel de ABE que tenía un contacto metálico en un extremo.

15 En una primera serie (Serie I) de ensayos (Ejemplos comparativos, es decir, no de la invención), los paneles fueron sumergidos en un baño de chapado de níquel del tipo de Watts, como cátodos, a un voltaje de 3,0. Se midió la velocidad de recubrimiento del níquel. En una segunda serie (Serie II)

20 de ensayos (Ejemplos de la invención), los paneles fueron introducidos en una solución al 1% (en peso) de azufre en ciclohexano, retirados y dejado que el ciclohexano se evaporara antes del tratamiento electrolítico, exactamente del mismo modo que en la primera serie. Los resultados de estos

25 ensayos se indican en la Tabla I.

TABLA I

	<u>Polímero</u>	<u>Velocidad de recubrimiento Ni (cm/min)</u>		
		<u>Serie I</u>	<u>Serie II</u>	<u>Ejemplo No.</u>
5	Poliestireno	0,25	1,19	1
	Poli(cloruro de vinilo)	0,15	0,99	2
	Caucho clorado (Parlon)	0,31	0,89	3
	Caucho nitrílico (Paracril BJLT) ¹	0,31	2,24	4
10	Caucho natural (Lámina ahumada)	0,31	0,89	5
	Caucho de Neopreno (Neoprene AD)	0,58	1,78	6

¹Producto de Uniroyal Chemical, Naugatuck, Conn., EE.UU.

La Tabla I muestra que una pequeña cantidad de azufre incorporada a la superficie expuesta del polímero, aumenta la velocidad de recubrimiento del níquel multiplicándola por un factor de 2,5 al menos.

Cuando se incluye azufre en la propia composición de polímero-negro de humo y no simplemente en la capa superficial, como en los materiales de la Serie II de la Tabla I, las velocidades de recubrimiento del níquel pueden ser tan elevadas como ilustra el Ejemplo 7.

25

5.12.74

EJEMPLO 7

Una composición que contenía 100 partes en peso de caucho nitrílico, 50 partes en peso de negro de acetileno y 4 partes en peso de azufre, mostró una velocidad de recubrimiento del níquel a 3,0 voltios, de más de 6 cm/min., bajo las condiciones de los Ejemplos 1 a 6.

La velocidad de recubrimiento del níquel aumenta por lo general linealmente con el aumento de voltaje, como ilustra el Ejemplo 8.

10

EJEMPLO 8

Usando una composición que contiene una proporción en peso de 2:1 de caucho nitrílico con respecto al negro de acetileno y 2,5% en peso de azufre, basado en el peso del caucho, se obtuvo una velocidad de recubrimiento del níquel de 9,5 cm/min. aproximadamente, a un voltaje de 3,0 y una velocidad de 14,7 cm/min. aproximadamente a un voltaje de 4,5, siendo por otra parte las restantes condiciones como las especificadas en los Ejemplos 1 a 6.

20

El comportamiento del recubrimiento obtenido cuando se encuentra presente azufre en una superficie de polímero-negro de humo de un recubrimiento, puede ser descrito como se indica en el Ejemplo 9.

25

5.12.74

EJEMPLO 9

Se usaron una primera y una segunda placa de acrilonitrilo-butadieno-estireno idénticas. El tratamiento de la primera placa fue según una realización del procedimiento de la invención, y el tratamiento de la segunda placa fue comparativo y no según la invención. Ambas placas fueron revestidas con un recubrimiento de polímero-negro de humo que contenía 20 partes en peso de neopreno y 10 partes en peso de negro de humo, y las placas fueron provistas de un contacto de alambre en un extremo.

El recubrimiento situado sobre la primera placa contenía inicialmente una pequeña cantidad de tiuram y se trató con una solución al 1% en peso de azufre en ciclohexano antes del chapado para incorporar una pequeña cantidad de azufre al recubrimiento. El recubrimiento situado sobre la segunda placa se preparó con un neopreno desprovisto de tiuram y no se expuso a una solución de azufre, y, por tanto, no contenía azufre. Ambas placas fueron hechas catódicas bajo condiciones de voltaje idénticas (potencial de la célula en circuito cerrado de 3 voltios) en el mismo baño de chapado de níquel, estando situados los contactos en la parte superior de las placas. Después de 1 1/2 minutos la primera placa mostró una zona uniformemente recubierta encima de un frente de chapado que se movía hacia fuera desde el contacto. El depósito de níquel se adhería fuertemente. En este mo

5 mento la placa se sacó del baño de chapado. Si no se hubie-
ra sacado del baño, el frente del chapado podría continuar
en sentido descendente a través de la placa y al término de
unos 5 minutos la placa total estaría recubierta con un de-
pósito de níquel firme, adherente y uniforme. Por el contra-
rio, la segunda placa después de 20 minutos en el baño de cha-
pado, tenía un depósito de forma semejante a la de un helo-
cho, adherido flojamente, sobre el que quedaban zonas discre-
tas irregulares de la capa desprovista de azufre, sin recu-
brir.

10 La presente invención se ilustra además me-
diante los Ejemplos 10 a 17 que figuran seguidamente.

EJEMPLO 10

15 Se preparó una formulación de recubrimiento
del modo siguiente:

	<u>Materia.</u>	<u>Partes en peso</u>
	Caucho natural (Lámina Ahumada)	100
20	Caucho nitrílico (Paracril BJLT) ¹	100
	Negro de humo de acetileno ²	100
	Azufre	4
	Tricloroetileno	10.000
	(1) Producto de Uniroyal Chemical, Naugatuck, Conn., EE.UU.	
25	(2) Producto de Shawinigan Products Corp., Englewood Cliffs,	

New Jersey, EE.UU.

Esta formulación de recubrimiento se pulverizó sobre una superficie de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABE) proporcionando un recubrimiento seco de 0,0025 cm de espesor aproximadamente. La superficie de ABE revestida y seca, se expuso después durante 40 segundos al vapor de monocloruro de azufre mantenido a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). La superficie, que tenía unido un solo contacto metálico, se colocó entonces en un baño de chapado de níquel de Watts como cátodo y se chapó electrolíticamente usando voltaje de 3 voltios aproximadamente, con un ánodo de níquel. El depósito de níquel creció rápidamente a través de la superficie de ABE recubierta y la deposición se continuó hasta que el níquel depositado tenía un espesor sustancialmente uniforme de 0,0025 cm aproximadamente. El depósito electrolítico mostró una resistencia al desprendimiento a 90° de 1,88 Kilos por centímetro de ancho (Kg/cm) aproximadamente, cuando se tiró a 2,54 cm por minuto.

EJEMPLO 11

Se prepararon las siguientes formulaciones de recubrimiento:

5.12.74

Recubrimiento A

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Caucho nitrílico (Paracril BJLT) ¹	9,87
	Acido esteárico	0,099
	Oxido de zinc	0,493
	Disulfuro de dibutil-xantogeno (C-P-B) ¹	0,394
	Dietil-ditiocarbamato de zinc (Etazato) ¹	0,025
10	Dibencilamina (D-B-A) ¹	0,394
	Azufre	0,394
	Metil-etil-cetona (MEC)	11,3
	Xileno	77,5

15

Recubrimiento B

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
	Negro de humo de acetileno	4,39
20	Caucho nitrílico (Paracril BJLT) ¹	8,78
	Acido esteárico	0,088
	Oxido de zinc	0,044
	Caucho Butílico	0,044
	Disulfuro de dibutil-xantogeno (C-P-B) ¹	0,351
25	Dietilditiocarbamato de zinc (Ethazate) ¹	0,022

5.12.74

Dibencilamina (D-B-A) ¹	0,351
Azufre	0,351
Tricloroetileno	32,9
Xileno	52,6

5 ¹Productos de Uniroyal Chemical, Naugatuck, Conn., EE.UU.

10 El recubrimiento A fue aplicado a brocha sobre una placa de poli(cloruro de vinilo) (PCV) y después se aplicó el recubrimiento B de modo semejante sobre el recubrimiento A seco. Después de curar en una estufa de aire durante 3 horas a 90°C la placa se sumergió en una solución al 1% en peso de azufre en ciclohexano, y después se chapó hasta un espesor de 0,0025 cm aproximadamente con níquel de Watts. Inicialmente el depósito de níquel creció rápidamente a través de la superficie de la placa a partir de un solo contacto metálico. El depósito electrolítico tenía una resistencia al desprendimiento de 2,5 Kg/cm de ancho (medido como anteriormente).

EJEMPLO 12

20

Se prepararon las siguientes formulaciones de recubrimiento:

25

5.12.74

Recubrimiento C

	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Neopreno AF ¹	50
	Neozone D ¹ (α -fenil-beta-naftilamina)	1
	Oxido de magnesio	2
	Oxido de zinc	2,5
	Resina alcohol-fenólica (SP-136) ²	20
10	Acetato de etilo	80
	Hexano	82
	Tolueno	81
	Agua	0,5

Recubrimiento D

15	<u>Material</u>	<u>Partes en peso</u>
	Negro de humo de acetileno	15
	Caucho natural (Lámina Ahumada)	7,5
20	Caucho de estireno-butadieno (Naugapol 1503) ³	7,5
	Azufre	0,9
	Heptano	240
	Trementina	70
	Tricloroetileno	75
25	¹ Productos de E.I. DuPont de Nemours and Co. EE.UU.	

²Producto de Schenectady Chemical Inc., Schenectady, Nueva York, EE.UU.

³Producto de Uniroyal Chemical, Naugatuck, Conn., EE.UU.

5 Se sumergió un panel de ABE en el recubrimiento C, se secó al aire, después se sumergió en el recubrimiento D y de nuevo se secó al aire. Después se chapó electrolíticamente directamente en un baño de Watts y el depósito electrolítico de níquel resultante tenía una resistencia al desprendimiento de 1,79 Kg/cm de ancho, medido como anteriormente.

10

EJEMPLO 13

15 Los recubrimientos A y B del Ejemplo 11 fueron modificados de modo que las concentraciones de los agentes de curado (C-P-D, Etazato, D-B-A y azufre) fueron dobladas. Además, se añadió a la formulación de recubrimiento A, MEK, de tal modo que su peso final igualó al del xileno (es decir desde 11,3 a 77,5). Se sumergió sucesivamente un panel

20 de ABE en recubrimiento A modificado, y después en recubrimiento B modificado. El panel se curó durante 1-1/2 horas, durante cuyo tiempo apareció sobre la superficie una fluorescencia de azufre apreciable. El panel se chapó luego electrolíticamente con níquel de Watts con una velocidad inicial de recubrimiento rápida. El depósito de metal resultan

25

te mostró una resistencia al desprendimiento a 90° de 3,58 Kg/cm de ancho aproximadamente.

EJEMPLO 14

5

Un panel de ABE (una placa de 7,7 cm de profundidad por 8,7 cm de ancho, fabricada con ABE de marca Cycolac, distribuido por Marbon Chemical Division de la Borg Warner Corporation), se recubrió sumergiendo sucesivamente en el primer recubrimiento A, después en el recubrimiento B del Ejemplo 11. Después de curar 15 horas en aire a 85°C, el panel se sumergió en una solución al 1 por ciento en peso de azufre en ciclohexano. Después se chapó con un depósito instantáneo de Watts, es decir, un depósito de níquel delgado, a partir de un baño de níquel de Watts, de 0,0023 cm de níquel semibrillante (perflow) partiendo de un baño de níquel que contenía cumarina, 000076 cm de níquel brillante (udylite perglow) partiendo de un baño que contenía un abrillantador que contenía azufre, estando todos los baños de níquel a una temperatura comprendida entre 54 y 60 grados centígrados, y 0,38 um de cromo, usando un baño que se aproximaba al baño dado en la Tabla 10 de la página 244 del Electroplating Engineering Handbook a que se ha hecho referencia anteriormente, se dió al panel recubierto un ciclo térmico de 90 grados centígrados duran-

15

20

25

5.12.74

te 2 horas, a temperatura ambiente durante 1 hora, -40 grados centígrados durante 2 horas y dando después una exposición de 16 horas al ensayo descrito en las páginas 335 a 337 del Electroplating Engineering Handbook anterior. El recubrimiento sobre el panel no mostró fallo detectable después de este tratamiento.

EJEMPLO 15

Una muestra de material plástico tratada y recubierta como en el Ejemplo 12, se sumergió como cátodo en un baño acuoso de chapado que contenía 300 gpl de cloruro ferroso, 150 gpl de cloruro de calcio, se ajustó el pH a un valor comprendido entre 1,2 y 1,8 y se mantuvo a una temperatura de 87°C aproximadamente. Después de pasar corriente a través del baño bajo una diferencia de potencial de 6 voltios, la superficie de la muestra quedó cubierta con un recubrimiento adherente, uniforme, de hierro.

EJEMPLO 16

Una muestra de material plástico tratada y recubierta como en el Ejemplo 12, se sumergió como cátodo en un baño acuoso de chapado de cobalto que contenía aproximadamente 335 gpl de sulfato de cobalto, aproximadamente 74 gpl

de cloruro de cobalto, aproximadamente 46,5 gpl de ácido bórico y aproximadamente 1,2 gpl de fluoborato de sodio. Después de pasar corriente a través del baño, la muestra se recubrió rápidamente con una película de cobalto.

5

EJEMPLO 17

Un polietileno de baja densidad, para todo uso, (100 partes en peso) se molió en un mezclador de Banbury a una temperatura de 178°C aproximadamente, con 50 partes en peso de negro de humo Vulcan XC72 (suministrado por la compañía Cabot Corporation) y Tetrone A, marca de hexasulfuro de dipentametilentiuram. La composición molida se moldeó después y la pieza moldeada obtenida de este modo se insertó como cátodo en un baño de chapado de níquel. El níquel se extendió rápidamente sobre la superficie desde un punto metálico de contacto y se continuó el chapado obteniéndose un depósito electrolítico de níquel adherente y firme, que tenía una resistencia al desprendimiento a 90° de 1,8 Kg/cm de ancho, aproximadamente.

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 23 de Octubre de 1973, bajo el Nº 408.410, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

5.12.74

REIVINDICACIONES

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento de electrodeposición que comprende tomar un objeto que tiene por lo menos una su perficie compuesta de una mezcla que posee una resistividad de volumen de menos de 1000 ohmios-cm y que comprende un ne gro de humo, azufre elemental o un compuesto que contiene azufre, y un polímero orgánico, siendo capaces de unirse el polímero y el azufre elemental o por lo menos una parte del azufre del compuesto, y luego, sin someter la superficie a un tratamiento que pudiera destruir la capacidad del polímero orgánico y el azufre elemental o el azufre del compues to para unirse, hacer que la superficie del objeto sea un electrodo en un electrólito desde el que puede depositarse electrolíticamente un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica o una de sus aleaciones, y depositar electrolíticamente el metal o su aleación sobre la superficie.

15 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto que contiene azufre es un

cloruro de azufre o un compuesto orgánico que contiene azu
fre.

5 3a.- Un procedimiento según la reivindicación 2a, en el que el cloruro de azufre es monocloruro de azufre.

10 4a.- Un procedimiento según la reivindicación 2a, en el que el compuesto orgánico que contiene azufre es 2-mercapto-benzotiazol, N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfonamida, disulfuro de dibutilxantogeno, disulfuro de tetrametiltiuram o hexasulfuro de dipentametilentiuram.

5a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 4a, en el que el negro de humo es conductor por sí mismo.

15 6a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 5a, en el que la resistividad de volumen de la mezcla que comprende la superficie es de 1 a 10 ohmios-cm.

20 7a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5a ó 6a, en el que el objeto es un substrato recubierto.

25 8a.- Un procedimiento según la reivindicación 7a, en el que el substrato recubierto se obtiene aplicando al substrato una composición que incluye el azufre elemental o el compuesto que contiene azufre, el polímero orgánico y el negro de humo.

9^a.- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, en el que el substrato recubierto se obtiene aplicando al substrato una capa de una composición que incluye el polímero orgánico y el negro de humo, e incorporando a la capa el azufre elemental o el compuesto que contiene azufre.

10^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7^a a 9^a, en el que el substrato es un no conductor de la electricidad.

11^a.- Un procedimiento según la reivindicación 10^a en el que el substrato es un agregado de fibras.

12^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 10^a ó 11^a en el que el substrato es una materia plástica.

13^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el polímero es un elastómero.

14^a.- Un procedimiento según la reivindicación 13^a, en el que el elastómero es un elastómero insaturado.

15^a.- Un procedimiento según la reivindicación 14^a en el que el elastómero insaturado es policloropreno.

16^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a en el que el objeto tiene una composición sustancialmente uniforme en su totalidad.

17^a.- Un procedimiento según la reivindicación 16^a, en el que la composición del objeto comprende un polímero que es polietileno o polipropileno, o un copolímero de etileno y propileno, o una mezcla de tales polímeros, de 15 a 60% del peso de la composición total, de un negro de humo, y una cantidad de azufre elemental o un compuesto que contiene azufre equivalente, en términos de azufre, capaz de unirse con el polímero, hasta 1 a 10% del peso de la composición total de hexasulfuro de dipentametilentiamina.

18^a.- Un procedimiento según la reivindicación 16^a en el que la composición del objeto incluye polietileno o polipropileno.

19^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 16^a ó 18^a en el que la composición del objeto incluye un elastómero.

20^a.- Un procedimiento según la reivindicación 19^a en el que el elastómero es un terpolímero de etileno, propileno y un tercer monómero.

21^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16^a a 20^a en el que el objeto sobre el que ha de depositarse electrolíticamente un metal, se envejece a unos 25°C para consolidar la adhesión a la superficie, del metal depositado electrolíticamente.

22^a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal o alea-

ción es hierro, cobalto o níquel o una aleación de dos o más de hierro, cobalto y níquel, uno con otro.

5 23ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la superficie constituye un electrodo cuyo potencial, con respecto a un contraelectrodo anódico, es de más de 0,2 voltios catódicos.

24ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE ELECTRODEPOSICION".

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

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

14 DIC. 1974

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

20

25

5.12.74

JMM/.