

442.439

CONCORDIA

20 Dic. 1976 Int. Cl. C23C

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
KOLLMORGEN CORPORATION, Photocircuits Di
vision, de nacionalidad estadounidense,
domiciliada en Glen Cove, N.Y. 11542, -
USA; por: "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR
ARTICULOS QUE TIENEN UNA CAPA FIRMEMENTE
UNIDA DE METAL SOBRE UNA SUPERFICIE
RESINOSA".

-----ooo000ooo-----

5 El presente invento se refiere a un procedimiento
para producir artículos que tienen una capa firmemente uni
da de metal sobre una superficie resinosa por deposición no
electrolítica de metal. Más específicamente, este invento -
se relaciona con la activación de lugares de unión metáli -
cos sobre artículos que tienen superficies resinosa y a -
procedimientos de metalización que incluyen dichas operacig
nes de activación.

10 Es sabido tratar superficies resinosa con agen -
tas oxidantes, por ejemplo soluciones que comprenden ácido
cromico o permanganato de potasio. En la solicitud también

**POOR
QUALITY**

pendiente número 421.398, del solicitante, se ha sugerido -
además utilizar composiciones alcalinas estables, fácilmen-
te desechables, para tratar superficies con el fin de reci-
bir un depósito adherente de metal formado de modo no elec-
5 trolítico, comprendiendo dicha solución agua, ión permanga-
nato e ión manganato.

Los compuestos crómicos son ecológicamente perju-
diciales y plantean graves problemas con respecto al trata -
miento de las aguas residuales. Soluciones que comprenden -
10 compuestos de Mn pueden ser tratadas sin dificultades como
aguas residuales; en la solicitud también pendiente número -
421.398 la solicitante ha sugerido utilizar soluciones oxi -
dantes alcalinas estables, fácilmente desechables, que com -
prenden agua, ión permanganato e ión manganato en una propor
15 ción molar de ión manganato a ión permanganato hasta 1,2 y
tienen un pH de 11 hasta 13. Dichas soluciones son agentes -
oxidantes eficaces para la finalidad del presente invento, y
por lo tanto se incorpora aquí como referencia la solicitud
número 421.398.

20 Residuos del agente oxidante y/o de subproductos
formados tratando superficies resinosas con dicho agente in-
terfieren con el procedimiento de deposición no electrolíti-
ca de metal. Se ha encontrado que residuos de compuestos de
cromo son perjudiciales para el chapado no electrolítico y -
25 pueden inhibir, parcial o completamente, la deposición no -
electrolítica de metal. Se ha encontrado también que la uti-
lización de las soluciones de permanganato/manganato descri-

tas para tratar superficies resinosas tiende a provocar, o contribuye de modo sustancial a una descomposición prematura de la solución de baño de chapado no electrolítico. Además de ello, residuos de este agente oxidante pueden provocar una adherencia inadecuada y/o no uniforme del depósito metálico sobre la superficie resinosa.

5

Las desventajas descritas son evitadas mediante el procedimiento de este invento para producir una capa firmemente unida de metal sobre una superficie resinosa por deposición no electrolítica de metal que comprende las operaciones de:

10

(1) tratar la superficie con un agente oxidante para corroer diferencialmente y formar de este modo una superficie polar y microporosa; y

15

(2) eliminar sustancialmente todos los subproductos de oxidación y neutralizar dicha superficie por

20

(i) tratamiento de la superficie con una primera solución neutralizadora, que incluye preferiblemente un agente secuestrante capaz de formar un complejo soluble con los subproductos de oxidación residuales; y

25

(ii) tratar adicionalmente dicha superficie con una segunda solución neutralizadora que comprende un compuesto de hidrazina;

siendo ácida o alcalina dicha primera solución neutralizadora y siendo alcalina o ácida dicha segunda solución neutralizadora, dependiendo de la naturaleza del agente oxidante; y

(3) metalizar de modo no electrolítico la superficie tratada de dicha manera.

Los agentes secuestrantes utilizados en la primera solución neutralizadora y en la segunda solución neutralizadora pueden ser seleccionados de agentes formados de complejos orgánicos con amoníaco que contienen uno o más de los siguientes grupos funcionales: amino primario ($-NH_2$), amino secundario ($=NH$), amino terciario ($=N-$), grupos carboxi y grupos hidroxilo y preferiblemente de etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, ácido etilendiaminotetraacético, poliaminas, trietanolamina, triacetato de N-hidroxi-etilendiamina, ácido cítrico, ácido tartárico y ácido glucónico y las sales de los ácidos, sal de Rochelle, derivados N-carboximetílicos, sales de ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitriloacético y sus sales de metales alcalinos.

Empleando la solución oxidante preferida que comprende iones permanganato e iones manganato, la primera solución neutralizadora de este invento puede comprender un agente reductor complejo ácido fuerte y, preferiblemente, un agente secuestrante capaz de formar un complejo soluble con iones manganeso; y la segunda solución neutralizadora puede comprender un agente reductor complejo alcalino y, preferiblemente, un agente secuestrante capaz de formar un complejo soluble con iones manganeso.

La primera solución neutralizadora de este invento comprende preferiblemente, en calidad de agente reductor,

uno o más compuestos seleccionados de clorhidrato de hidroxilamina, cloruro de estaño divalente e hipofosfito de potasio.

5

El tratamiento con la primera solución neutralizadora efectúa la eliminación de la mayor parte de los subproductos de oxidación.

10

La segunda solución neutralizadora comprende preferiblemente una sal de ácido etilendiamino tetraacético, - preferiblemente su sal tetrasódica, trietanolamina, carbonato de sodio, hidrato de hidrazina y agua.

15

Las finalidades de esta segunda solución neutralizadora consisten principalmente en eliminar cualesquiera - productos de oxidación remanentes y/o agente oxidante residual, y de modo secundario en acrecentar la adherencia de - capas metálicas depositadas de modo no electrolítico.

20

Se prefiere también enjuagar con agua la superficie activada antes de la primera operación de neutralización, entre la primera y la segunda neutralizaciones y de modo subsiguiente a la segunda operación de neutralización.

25

Utilizando el procedimiento de este invento con artículos que tienen superficies resinosas que no son catalíticas para la deposición no electrolítica de metal, se - pueden emplear procedimientos bien conocidos en la técnica - para hacer a dichas superficies catalíticas para el procedimiento de chapado no electrolítico con metal antes de exponer la superficie resinosa a una solución de baño de chapado no electrolítico con metal.

Los siguientes ejemplos pueden servir para ilustrar el procedimiento del presente invento, pero no se pretende que limiten de ninguna manera el invento.

EJEMPLO 1

5 Un sustrato que tiene un recubrimiento de superficie de caucho nitrílico, de resina fenólica y epoxídica es metalizado por el siguiente método:

(a) se le sumerge durante aproximadamente 15 minutos a alrededor de 70°C, con agitación, en una solución que comprende:

10

KMnO ₄	40 g
Agente humectante de hidrocarburo fluorado (3M Fluorad FC 98)	0,5 g
Agua (hasta formar)	1 litro
NaOH (acuoso al 50%)	hasta pH 12,5

15

(b) se enjuaga en agua quieta (no circulante) durante 3 minutos;

(c) se neutraliza durante 3 minutos a la temperatura ambiente en una solución que comprende:

20

Clorhidrato de hidroxilamina	20 g
HCl concentrado (acuoso al 37%)	300 ml
Agua (hasta formar)	1000 ml

(d) se enjuaga en agua circulante durante 3 minutos;

(e) se neutraliza durante 5 minutos a la temperatura ambiente en una solución que comprende:

25

Acido etilendiaminotetracético (sal tetrasódica)	146 g
--	-------

Trietanolamina	100 ml
Carbonato de sodio	50 g
Hidrato de hidrazina al 100%	50 g
Agua (hasta formar)	1000 ml

- 5 (f) Se enjuaga en agua circulante durante 5 minutos; y
(g) se efectúan la siembra y el tratamiento no electrolítico con metal, tal como se describe anteriormente.

EJEMPLO 2

10 Substratos sobre los cuales se ha laminado un recubrimiento resinoso adherente en cuestión dieron deposiciones de cobre que tenían las siguientes resistencias a la exfoliación como una función o tiempos de inmersión variables en la operación (a) del Ejemplo 1, siendo todas las otras operaciones igual a como antes se han descrito:

15	<u>Tiempo de inmersión</u> (minutos)	<u>Adherencia</u> (g/mm. de anchura)
	5	385,2
	10	487,8
	15	768,6
20	20	750,6

EJEMPLO 3

25 Substratos sobre los cuales se había aplicado por inmersión el recubrimiento resinoso adherente en cuestión - fueron tratados como en el Ejemplo 2, con los siguientes resultados:

	<u>Tiempo de inmersión</u> (minutos)	<u>Adherencia</u> (g/mm. de anchura)
	5	396
	10	457,2
5	15	415,8
	20	275,4

EJEMPLO 4

Substratos con un recubrimiento de acuerdo con el Ejemplo 2 fueron tratados de acuerdo con el Ejemplo 2 excepto que la temperatura del baño en la etapa (a) del Ejemplo 1 fue disminuída a aproximadamente 60°C, con los siguientes resultados:

	<u>Tiempo de inmersión</u> (minutos)	<u>Adherencia</u> (g/mm. de anchura)
15	5	228,6
	10	243
	15	225
	20	250,2 (formación ocasional de empujillas)

Tal como se indica por los precedentes ejemplos, y particularmente por el Ejemplo 2, el procedimiento descrito de este invento con su neutralización por etapas múltiples, incluyendo el tratamiento con hidrazina, produce deposiciones formadas de modo no electrolítico que tienen resistencias a la exfoliación marcadamente superiores. Además de ello, la descomposición de baños de chapado no electrolíti-

co con metal atribuible a la utilización del tratamiento por oxidación de la superficie es reducida sustancialmente o evitada completamente.

EJEMPLO 5

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, reemplazando la primera solución neutralizadora por la siguiente - solución:

10	Clorhidrato de hidroxilamina	50 g
	HCl (acuoso al 37%)	20 ml
	Agua (hasta formar)	1000 ml

EJEMPLO 6

15 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, reemplazando por una placa moldeada de copolímero por injerto de butadieno-acrilonitriloestireno y tratando la superficie antes de la etapa (a) en un ácido sulfúrico acuoso al 90% en peso a 23°C durante 3 a 10 minutos, seguido por enjuagado en agua circulante. Se obtienen excelentes resistencias mecánicas - de unión y capas metalizadas exentas de ampollas.

EJEMPLO 7

20 La superficie de una placa moldeada de un copolímero por injerto de butadieno-acrilonitrilo-estireno es:
(a) limpiada durante 5 minutos a 70°C en agua que contiene 50 g/l de fosfato trisódico; y

(b) enjuagada con agua; y

(c) sumergida durante 5 minutos a alrededor de 20-25°C con suave agitación en una solución que comprende:

Metiletilcetona	200 ml
Agente humectante no iónico (Triton X-100, Rohm & Haas Co)	1 ml
Agua (hasta formar)	1000 ml

y subsiguientemente tratada tal como se describe en el Ejemplo 1, operaciones (a) hasta (g).

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para producir artículos que tienen una capa firmemente unida de metal sobre una superficie resinosa por deposición no electrolítica de metal, caracterizado porque comprende las operaciones de; a) tratar la superficie con un agente oxidante para corroer de un modo diferenciado y formar de este modo una superficie polar y microporosa; y b) eliminar sustancialmente todos los subproductos de oxidación y neutralizar dicha superficie por: i) tratamiento de la superficie con una primera solución neutralizadora que incluye preferiblemente un agente secuestrante capaz de formar un complejo soluble con los subproductos de oxidación residuales; e ii) tratar adicionalmente dicha superficie con una segunda solución neutralizadora que comprende un compuesto de hidrazina; siendo ácida o alcalina dicha primera solución neutralizadora y siendo alcalina o ácida -

dicha segunda solución neutralizadora dependiendo de la naturaleza del agente oxidante; y c) metalizar de modo no electrolítico la superficie tratada de dicha manera.

5 2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque el agente oxidante es una composición que comprende agua, iones permanganato e iones manganato en la proporción molar de iones manganato a iones permanganato hasta de 1,2 y que tiene un pH de 11 a 13; y la primera solución neutralizadora comprende un agente reductor complejo de ácido fuerte y preferiblemente un agente secuestrante capaz de formar un complejo soluble con iones manganeso; y en que la segunda solución neutralizadora comprende un agente reductor complejo alcalino y preferiblemente un agente secuestrante capaz de formar un complejo soluble con iones manganeso.

10

15

3.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente secuestrante es seleccionado de amoníaco, agentes orgánicos formadores de complejos que contienen uno o más de los siguientes grupos funcionales: grupos amino primario ($-NH_2$), amino secundario, ($=NH$), amino terciario ($=N-$), grupos carboxi y grupos hidroxilo.

20

4.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente secuestrante es seleccionado de etilendiamina, distilantriamina, trietilentetraamina, ácido etilendiaminotetraacético, ácido cítrico, ácido tartárico, amoníaco, poliaminas y derivados N-carboximetilicos, sales de Rochelle, sales de ácido etilendiaminotetraacé

25

tico, ácido nitrilo acético y sus sales de metales alcalinos, ácido glucónico y gluconatos, trietanolamina y N-hidroxietilendiaminotriacetato.

5 5.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera solución neutralizadora comprende uno o más compuestos seleccionados de clorhidrato de hidroxilamina, cloruro de estaño divalente e hipofosfito de potasio.

10 6.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la primera solución neutralizadora comprende: 20 g de clorhidrato de hidroxilamina; 300 ml de HCl, solución acuosa al 37%, y agua hasta formar 1000 ml.

15 7.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la segunda solución neutralizadora comprende 146 g de ácido etiléndiaminotetraacético, sal tetrasódica; 100 ml de trietanolamina; 50 g de carbonato de sodio; 50 ml de hidrato de hidrazina al 100% y agua hasta formar 1000 ml.

20 8.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque incluye las operaciones adicionales de enjuagar con agua la superficie entre el tratamiento con el agente oxidante y la primera solución neutralizadora y entre la primera y segunda solución neutralizadora y antes de las operaciones del procedimiento de deposición no
25 electrolítica de metales.

 9.- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende las operaciones de: a)

sumergir la superficie que ha de ser tratada durante aproximadamente 15 minutos a 70°C en una solución que comprende 40 g de $KMnO_4$; 0,5 g de hidrocarburo fluorado, agente humectante; agua hasta formar 1000 ml y NaOH para producir un pH de 12,5; b) enjuagar en agua quieta durante 3 minutos; c) tratar en una primera solución neutralizadora durante 3 minutos a la temperatura ambiente, comprendiendo dicha solución: 20 g de clorhidrato de hidroxilamina, 300 ml de HCl, al 37% y agua hasta formar 1000 ml; d) enjuagar en agua circulante durante 3 minutos; e) tratar durante 5 minutos a la temperatura ambiente en una segunda solución neutralizadora que comprende: 146 g de ácido etilendiaminetetraacético, sal tetrasódica, 100 g de trietanolamina, 50 g de carbonato de sodio, 50 ml de hidrato de hidrazina al 100% y agua hasta formar 1000 ml; f) enjuagar en agua circulante durante 5 minutos; y g) tratar para producir un depósito metálico empleando deposiciones no electrolítica de metal.

10.- "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ARTICULOS QUE TIENEN UNA CAPA FIRMEMENTE UNIDA DE METAL SOBRE UNA SUPERFICIE RESINOSA".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de catorce hojas escritas

a máquina por una sola cera.

Madrid, E 7 NOV. 1975

Juan