



10	ES	11	11	12	A 1
		21	457486		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			2-4-1977		

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.501
AKU 1703 pg.

30	PRIORIDADES:		32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO				
		76/04399		26-4-76		Holanda

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25D		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA APLICAR A UN OBJETO UN RECUBRIMIENTO QUE CONTIENE UNA RESINA"

71	SOLICITANTE (S)
	AKZO N.V.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

72	INVENTOR (ES)
	Kees Helle y Andries Kamp

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La invención se refiere a un procedimiento para do-
tar a un objeto de un recubrimiento formado por una resina,
la cual no es un compuesto polifluorocarbonado y, si se desea,
por partículas de un material diferente y a objetos que es-
5 tán, entera o parcialmente, dotados de un recubrimiento así
aplicado.

Los recubrimientos que contienen resinas con gene-
ralmente conocidos. También es sabido que el acto de deposi-
tar un recubrimiento sobre un objeto metálico desde un baño
10 galvanoplástico, da como resultado una superficie mejor, y,
particularmente, más homogénea que cuando el recubrimiento se
aplica al objeto de un modo diferente. Con el fin de evitar
una corrosión inmediata de, por ejemplo, un substrato de
15 hierro en el caso de deterioro del recubrimiento o de la
capa de pintura, el substrato debe ser sometido a un trata-
miento de fosfatación antes de la aplicación de la composi-
ción de recubrimiento.

La presente invención proporciona un procedimien-
to mediante el cual al objeto que ha de ser recubierto se
20 le puede dar tanto una protección catódica como dotársele del
recubrimiento deseado, en un solo tratamiento.

El procedimiento de acuerdo con la invención se
caracteriza porque desde un baño galvanoplástico, se depositan
conjuntamente sobre un objeto que sirve como cátodo, un metal
25 y partículas de resina, que no son del tipo fluorocarbonado
y que tienen un tamaño de partícula medio inferior a apro-
ximadamente 10 micrometros, en una concentración de aproxi-
madamente 3 a 250 g por litro de líquido de baño, en pre-
sencia tanto de un compuesto tensioactivo catiónico como no
30 iónico, los cuales no son del tipo fluorocarbonado, en una

1 proporción molar comprendida entre 100:1 y 2:1 y en una can-
tidad que es, por lo menos, de 4×10^{-3} milimoles por metro
cuadrado del área superficial de las partículas, y el recu-
brimiento resultante, después del secado, se somete opcional-
5 mente a cualquiera de los tres siguientes tratamientos: cu-
rado y/o sinterización y/o fusión. Debe añadirse que la apli-
cación conjunta del depósito desde un baño galvanoplástico
sobre un objeto que sirve como cátodo de un metal y partí-
culas de resina, que tienen un tamaño de partícula medio
10 inferior a 10 micrometros, en presencia tanto de un compues-
to tensioactivo catiónico, como de un compuesto tensioactivo
no iónico, es en sí conocida por la solicitud de patente ho-
landesa 7.203.718.

15 En el Ejemplo V de dicha solicitud de patente, se
depositan conjuntamente un polvo de poliéster y un metal,
desde un baño galvanoplástico, sobre un objeto que actúa co-
mo cátodo.

20 El agente humectante catiónico utilizado en tal ca-
so es, sin embargo, del tipo fluorocarbonato. Además, la pro-
porción molar entre los dos tipos de agentes humectantes, no
satisface los requerimientos que deben cumplirse con el fin
de conseguir el objeto ahora contemplado.

25 En una de sussub-reivindicaciones, la memoria de
patente británica 1.366.823, menciona, asimismo, la posibi-
lidad de utilizar un agente humectante no iónico. En la des-
cripción y en los ejemplos, sin embargo, no se hace mención
en absoluto de este uso, de tal manera que está fuera de
cuestión el hecho de que la cantidad a utilizar y la propor-
ción molar entre los dos tipos de compuestos tensioactivos,
30 pueda derivarse de ella.

1 El uso del procedimiento de acuerdo con la inven-
ción conduce a recubrimientos de una calidad extraordinaria-
mente alta. Después de un tratamiento de sinterización, el
metal depositado junto con las partículas de resina, está
5 completamente cubierto por una capa homogénea, la cual pue-
de haber sido impregnada, si se desea, con algún material,
antes del tratamiento de sinterización. Esto implica que una
superficie así tratada no necesita ya ser provista de un re-
cubrimiento de acabado. De este modo es posible, en un tra-
tamiento, aplicar tanto una capa de imprimación, como una
10 capa de acabado. La protección catódica puede obtenerse me-
diante la elección de un metal, tal como cinc, como compo-
nente metálico del substrato, como resultado de lo cual el
substrato de, por ejemplo, hierro, será protegido de la co-
rrosión en el caso de deterioro de la capa sinterizada.

15 La invención proporciona también un método de apli-
car los recubrimientos metálicos compuestos, de tal manera
que no exista ya ningún peligro de floculación al cabo de
algún tiempo de estar las partículas suspendidas en el baño
galvanoplástico. Es cierto que tal floculación puede contra-
rrestarse mediante la agitación continua del baño, pero, al
cabo de algún tiempo, será todavía necesario volver a dis-
persar las partículas. Esta desventaja puede ponerse aún más
de manifiesto, si el baño se utiliza a intervalos prolonga-
dos. Tal situación se encontrará, por ejemplo, en las insta-
25 laciones galvanoplásticas en las que el componente metálico
requerido de los recubrimientos compuestos que han de ser
aplicados de modo continuo, varía de tal manera que es pre-
ciso mantener listos para el uso de una manera constante,
un gran número de baños que contienen tales partículas. Se
30 ha encontrado, además, que varios metales, tales como plomo,

1 son difíciles de incorporar a un recubrimiento compuesto me-
diante la utilización del método conocido.

5 La presente invención proporciona un procedimien-
to mediante el cual se evitan en gran parte las desventajas
del método conocido de aplicar recubrimientos metálicos com-
puestos. La invención consiste en que un procedimiento del
10 tipo indicado arriba como conocido se realiza, de tal mane-
ra que sobre un objeto que actúa como cátodo, se depositan
conjuntamente, desde un baño galvanoplástico, un metal y par-
tículas de resina, que tienen un diámetro medio inferior a
aproximadamente 10 micrometros, en una concentración de apro-
ximadamente 3 a 250 g por litro de líquido de baño, en pre-
sencia tanto de un compuesto tensioactivo catiónico como de
15 un compuesto tensioactivo no iónico, los cuales no son del
tipo fluorocarbonado, en una proporción molar comprendida
entre 100:1 y 2:1 y en una cantidad que es, por lo menos de
 4×10^{-3} milimoles por m^2 de área superficial de las parti-
culas de resina, y que sobre el recubrimiento resultante,
20 que sirve como cátodo, se deposita subsiguientemente, de
un baño galvanoplástico de una composición diferente, un
metal y, si se desea, partículas de un material diferente.
Independientemente del número de metales que han de ser in-
corporados al recubrimiento, el procedimiento de acuerdo
25 con la invención puede ser realizado, en principio, utilizan-
do solamente un baño galvanoplástico que contiene una sus-
pensión de partículas de resina. Para el procedimiento de
recubrimiento se puede hacer uso, por ejemplo, de un baño
de sulfamato de níquel o baño de níquel de Watt, que contie-
ne una suspensión de partículas de resina.

30 Si se necesita un recubrimiento metálico compues-

1 to que contenga un metal distinto del níquel, entonces el
objeto a recubrir, después de un primer tratamiento en un
baño de níquel que contiene partículas de resina, se colo-
ca en un baño galvanoplástico, en el cual está disuelta
5 una sal del otro metal; subsiguientemente, el objeto se co-
necta al polo negativo y la electrolisis se realiza hasta
que la capa porosa y conductora formada en la primera elec-
trolisis queda rellena, enteramente o parcialmente, con
el metal utilizado, dependiendo del espesor requerido del
10 recubrimiento compuesto. La parte de la capa porosa que no
está rellena, puede ser eliminada fácilmente del objeto
una vez que éste ha sido extraído del baño galvanoplástico.
El procedimiento de acuerdo con la invención hace posible
producir recubrimientos que contienen resina y metal, de una
15 manera tecnológicamente sencilla y económicamente atractiva.

Estará claro que en lo que respecta al número
de metales que han de ser incorporados al recubrimiento, va-
le la misma limitación que para el número de metales que
pueden ser depositados desde el baño galvanoplástico conven-
20 cional. Como ejemplo de tales metales pueden mencionarse:
plata, hierro, plomo, níquel, cobalto, oro, cobre, cinc,
aleaciones metálicas, tales como bronce, latón, etc.

El presente procedimiento ofrece también grandes
ventajas en el caso en que los dos baños galvanoplásticos
25 sean baños de níquel, en particular debido a la elevada ve-
locidad a la que puede efectuarse ahora la operación de re-
cubrimiento. En el procedimiento de acuerdo con la invención
el segundo baño galvanoplástico puede contener una suspen-
sión de partículas de otro material, además de, o en lugar
30 de, una sal metálica. La carga de las partículas dispersadas

1 debe ser positiva. El tamaño medio de las partículas no debe exceder, ciertamente, de 10 micrometros y, preferiblemente, debe ser menor.

5 Las otras partículas que pueden ser depositadas desde un baño galvanoplástico de una composición diferente, pueden ser de algún material sintético o de otro material. Este otro material puede incluir, por ejemplo: partículas tales como aluminio, hierro, cromo, cinc, níquel, cobre; diversos óxidos metálicos, tales como los de hierro, aluminio, 10 titanio o cromo, pero, también, partículas de sulfuro de molibdeno, SiC, grafito, diamante, carborundo y SiO₂.

La carga positiva de todas las partículas anteriormente mencionadas se obtiene, generalmente, mediante el uso de un compuesto tensioactivo, en combinación o no con un compuesto no iónico del mismo tipo. En cuanto a las cantidades 15 de las mismas a utilizar, es posible en principio utilizar los mismos criterios que se han indicado arriba para la suspensión de partículas de resina en el primer baño galvanoplástico.

20 Debe añadirse que cuando se hace uso de resinas del tipo fluoro-carbonado o de fluoruro de grafito, es absolutamente necesario que se utilicen tensioactivos fluoro-carbonados, con el fin de obtener una dispersión de partículas suficientemente finas.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el porcentaje de compuestos de resina que se deposita desde el primer baño galvanoplástico, varía desde unos pocos tantos por ciento en volumen hasta no más de aproximadamente 73% en volumen. El número de partículas que se depositarán 30 por cada litro de líquido de baño, aumentará al disminuir

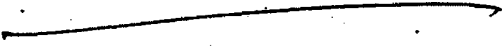
1 el tamaño de partícula. No será difícil para una persona experta en la técnica, elegir las condiciones apropiadas para obtener el deseado porcentaje en volumen de partículas resinosas.

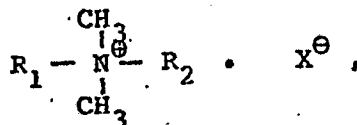
5 El espesor de la capa porosa de partículas resinosas, que se forma en el primer baño galvanoplástico, continuará aumentando con el espesor de la capa subyacente compuesta de partículas de metal y de resina.

10 Exactamente como se ha mencionado anteriormente en relación con el porcentaje de compuesto resinoso que puede incorporarse al recubrimiento metálico, cuando se hace uso del procedimiento de acuerdo con la invención, el espesor de la capa porosa depende del tamaño y de la cantidad de partículas de resina en el baño de líquido.

15 De importancia adicional son la tensión en la cuba, la agitación del baño, y el tipo de metal depositado en el primer baño galvanoplástico. De gran importancia es también la estructura de la sustancia tensioactiva. Se ha mencionado ya que este agente tensioactivo no debe ser del tipo fluorocarbonado, como es el caso con el compuesto del ejemplo V de dicha solicitud de patente holandesa 7.203.718. Por
20 compuestos tensioactivos del tipo fluorocarbonado, han de entenderse aquí los compuestos tensioactivos que son capaces de humedecer la superficie de compuestos polifluorocarbonados, tales como politetrafluoroetileno. Estos contendrán
25 generalmente, 4 y, preferiblemente, de 6 a 10, átomos de carbono completamente fluorados.

30 Un compuesto adecuado para ser utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención, tiene la siguiente estructura:





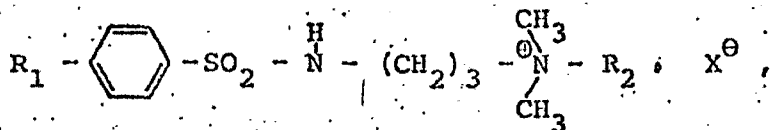
5 en la que R_1 es un alcoholo que tiene de 6 a 20 átomos de
 carbono y R_2 es bencilo o alcoholo que tiene de 1 a 10 áto-
 mos de carbono, y X representa un anión que no afecta al ba-
 ño galvanoplástico, tal como un ión Cl^- , SO_4^{2-} ó CH_3SO_4^- . Un
 10 compuesto conocido de la estructura anterior es el bromuro
 de cetil-trimetil-amonio (CTAB). Sin embargo, se ha encon-
 trado sorprendentemente que el espesor de la capa porosa
 aumenta considerablemente si como compuesto tensioactivo
 catiónico se utiliza aquí un compuesto que da un protón en
 un medio acuoso. Se ha encontrado que la presencia de un

15 grupo $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{H}}{\text{N}}$ influye favorablemente, tanto sobre la cali-
 dad del recubrimiento compuesto depositado desde el baño gal-
 vanoplástico, como sobre el espesor de la capa porosa. Sin
 embargo, se da preferencia a la presencia de un grupo

20 $\overset{\text{H}}{\text{N}} - \text{SO}_2^-$, mediante el cual se obtienen resultados excelen-
 tes.

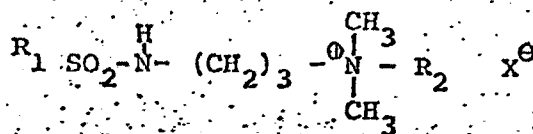
Como ejemplo de un grupo adecuado de compuestos
 tensioactivos catiónicos, se pueden mencionar:

25



30 en la que R_1 es H o un grupo alcoholo de 1 a 20 átomos de

1 carbono, y R_2 es bencilo o alcoholo de 1 a 20 átomos de car-
 bono, y X representa un anión que no afecta al baño galvano-
 plástico, tal como un ión Cl^- , SO_4^{2-} ó $CH_3SO_4^-$. Como regla
 5 general, se obtendrán los mejores resultados si la parte hi-
 drófila de, en particular, el agente humectante catiónico,
 está relacionada estructuralmente con la sustancia que ha
 de ser humedecida. A pesar de ello, debe concederse una im-
 portancia muy grande a la fuerte absorción del agente humec-
 tante sobre las partículas de resina. En el caso en que la
 10 resina tenga un carácter predominantemente olefínico, se ob-
 tienen muy buenos resultados si se hace uso de un compuesto
 que tiene la siguiente estructura:



15 en la que R_1 es un grupo alcoholo de cadena recta, que con-
 tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y R_2 representa un grupo
 20 bencilo o un grupo alcoholo que tiene de 1 a 10 átomos de
 carbono, y X representa un anión que no afecta al baño gal-
 vanoplástico, tal como un ión Cl^- , SO_4^{2-} ó $CH_3SO_4^-$. Asimismo,
 la estructura de los agentes humectantes no iónicos sólo pue-
 25 de funcionar de manera óptima, si la parte hidrófoba es es-
 tructuralmente semejante a la sustancia que ha de ser hume-
 decida.

Aquellos contienen, generalmente, dos o más grupos
 de óxido de etileno.

30 Ejemplos de agentes humectantes no iónicos son los

1 productos de condensación de octilfenol y óxido de etileno
(vendidos por Rohm & Haas bajo el nombre comercial Trit on
X-100), de nonilfenol y óxido de etileno (vendidos por Ser-
vo and Akzo Chemie bajo los nombres comerciales NOP 9 y
5 Kyolox NO 90, respectivamente), y de alcohol laurílico y
óxido de etileno.

Aunque el procedimiento de acuerdo con la inven-
ción proporciona generalmente buenos resultados, se ha en-
contrado, no obstante, que, en algunos casos, la estabili-
10 dad del primer baño galvanoplástico no es muy satisfactoria.
Por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento, en
el cual la proporción molar entre los compuestos tensioac-
tivos catiónico y no iónico se elige entre 10:1 y 6:1 y,
preferiblemente, es del orden de 8:1.

15 Se ha encontrado, además, que se pueden obtener
resultados óptimos si la cantidad total de agentes humec-
tantes es de aproximadamente 25×10^{-3} milimoles por metro
cuadrado de área superficial de las partículas de los com-
puestos de resina. Los agentes tensioactivos no iónicos
20 deben estar estrictamente dentro de los límites indicados.
Si se utilizan los agentes tensioactivos catiónico y no
iónico en una proporción molar mayor de 100:1, entonces
la calidad de los recubrimientos descenderá rápidamente
hasta el nivel en el que tiene lugar la aglomeración. Tam-
25 bién tendrá lugar la aglomeración en una proporción menor
de 2:1, como resultado de lo cual y debido a una menor car-
ga sobre las partículas, se reduce muy mucho el grado en el
que éstas son incorporadas.

30 En algunas circunstancias puede ser conveniente
que en el baño galvanoplástico se introduzca también un

1 agente reductor de las tensiones, tales como para-toluensulfonamida o sacarina.

5 Como ejemplos de resinas adecuadas que pueden ser incorporadas al recubrimiento obtenido en el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden mencionar: polietileno, polipropileno, poliésteres, poliacrilatos, poliamidas, polímidas, poliamidas aromáticas, poliuretanos con grupos reactivos, protegidos o no protegidos. En principio, se pueden utilizar todas las resinas que puedan transformarse en
10 pequeñas partículas de tamaño igual o inferior a 10 micrometros, que puedan ser apropiadamente humedecidas mediante agentes humectantes apropiados, y que sean químicamente inertes bajo las condiciones de la galvanoplastia.

15 Las propiedades de todas estas resinas pueden cambiarse mediante la incorporación a ellas de, por ejemplo: pigmentos, colorantes, compuestos químicos solubles, compuestos con grupos terminales reactivos, protegidos o no protegidos, inhibidores, agentes de dispersión, etc.

20 El diámetro de las partículas resinosas no es en general mayor de 10 micrometros, y el espesor del recubrimiento compuesto de metal/resina, obtenido en el primer baño galvanoplástico, es del orden de magnitud de 5 a 125 micrometros, pero puede haber cualesquiera variaciones. Los resultados más favorables se obtienen con el uso de partículas de resina cuyo diámetro no exceda de 5 micrometros.
25

No solamente el tipo de agente humectante sino también el tamaño de partícula, es de una gran influencia sobre el espesor de la capa porosa formada en el primer baño galvanoplástico.

30 El uso de una dispersión de resina muy fina con-

1 duce, generalmente, a una capa porosa relativamente gruesa.

5 La aplicación de un recubrimiento metálico de acuerdo con la invención, a un metal ligero, tal como aluminio, puede comprender, las operaciones sucesivas de depositar primero un recubrimiento de cinc de la manera conocida y, subsiguientemente, mientras se utiliza una densidad de corriente baja, depositar un recubrimiento de níquel seguido por la operación de depositar la combinación de níquel y de partículas de resina a una densidad de corriente considerablemente mayor. Finalmente, el metal que ha de estar contenido en el recubrimiento, puede depositarse desde un baño galvanoplástico de una composición diferente.

10 Además, generalmente se recomienda muy mucho que antes de depositar conjuntamente níquel y partículas de resina, se efectúe un tratamiento previo de niquelado.

15 En vista de su efecto perturbador sobre el baño galvanoplástico que contiene las partículas de resina, debe evitarse la presencia de hierro.

2 20 En el procedimiento de acuerdo con la invención se puede hacer uso de baños galvanoplásticos comúnmente empleados, como, por ejemplo, el baño de sulfamato, lo que hace posible alcanzar una elevada densidad de corriente, la cual, a su vez, conduce a un rápido crecimiento del recubrimiento. Además, en este caso, solamente se necesita una concentración relativamente baja de partículas resinosas en el baño, para obtener una concentración de resina suficientemente alta en el recubrimiento. Sin embargo, se da preferencia a un baño de Watt.

25 30 No solamente la composición del baño, sino también la temperatura a la que se realiza la electrólisis, juega un

1 importante papel para la obtención de resultados óptimos.

La temperatura más favorable depende en gran medida de otras condiciones, pero no será difícil para una persona experta en la técnica, establecer empíricamente, para una concentración dada, la temperatura para la cual se obtienen los resultados más favorables.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la densidad de corriente está, generalmente, en el margen de 1 a 5 amperios/dm². Sin embargo, son posibles cualesquiera variaciones. El porcentaje en volumen de partículas resinosas que han de ser incorporadas a los recubrimientos metálicos compuestos, depende de varias variables.

10 Una variante adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque antes del tratamiento de sinterización, se impregna el recubrimiento con una suspensión de partículas sólidas, cuyo diámetro no mide más de 10 micrometros y, preferiblemente, inferiores a 1 micrometro de diámetro. El material de las partículas sólidas puede ser metal u óxidos metálicos de aluminio, hierro, cromo, titanio, o éstas pueden ser de carburo de silicio, grafito, fluoruro de grafito, óxido de silicio, diamante, sulfuro de molibdeno, carborundo.

15 En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención se incorpora también una sal metálica al recubrimiento y, en unas condiciones tales que la sal metálica se hidroliza en los poros del recubrimiento. Si en el caso de que se emplee un tratamiento de sinterización, la resina es un polímero con grupos funcionales protegidos o no protegidos, entonces se recomienda que, antes del tratamiento de sinterización, se incorpore un material diferen-

20

25

30

1 te que reaccione con los grupos. La invención se refiere a
objetos que están parcialmente o enteramente provistos de un
recubrimiento aplicado a ellos por un procedimiento de acuer-
do con la invención.

5 La presente invención proporciona, también, un
baño galvanoplástico que contiene una solución acuosa de
un metal o de metales que han de ser depositados por elec-
trólisis, y una dispersión de partículas de resina finas,
10 que no están formadas por un compuesto polifluorocarbonado
y que tienen un diámetro medio inferior a aproximadamente
10 micrometros, y que se utilizan en una concentración de
aproximadamente 3 a 250 g por litro de líquido de baño, y
un compuesto tensioactivo catiónico y uno no iónico, los cua-
15 les no son del tipo fluorocarbonado y se utilizan en una
proporción molar comprendida entre 100:1 y 2:1 y en una can-
tidad que es por lo menos de 4×10^{-3} milimoles por m^2 de
área superficial de las partículas de resina.

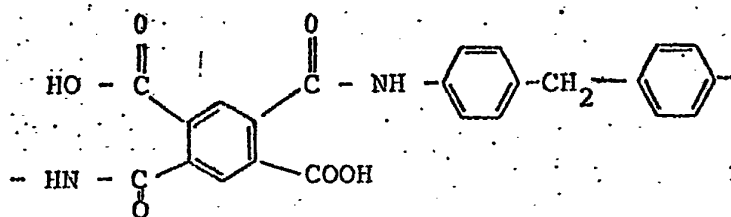
La invención se describirá adicionalmente en los
siguientes ejemplos. El pH de los baños galvanoplásticos uti-
20 lizados en estos ejemplos, estaba siempre comprendido entre
3,5 y 5. A menos que se indique de otro modo, todos los ba-
ños contenían 5 g de ácido bórico por litro de líquido de
baño.

Ejemplo I

25 Se preparó un baño de niquelado de Watt, utilizan-
do los siguientes ingredientes de composición:

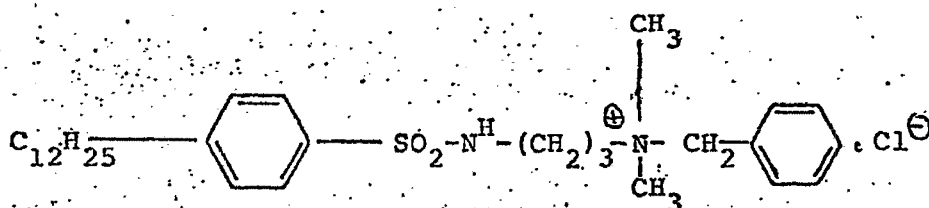
	g/l
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
H_3BO_3	18
30 Poliamida (x)	50

1 Agente humectante catiónico (xx) 2,75 (=0,103 mmoles/g)
 Agente humectante no iónico (xxx) 0,75 (=0,017 mmoles/g)
 (x) Poliamida compuesta por varias unidades estructurales de
 acuerdo con la siguiente fórmula:



El área superficial específica de este polvo era de aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{g}$

(xx) Agente humectante catiónico que tiene la siguiente fórmula estructural:



(xxx) Agente humectante no iónico: producto de condensación de nonilfenol y 15 grupos de óxido de etileno, vendido por Servo bajo el nombre comercial NOP 15.

25 La proporción molar entre estos dos tipos de agentes humectantes era de 6:1. El pH del baño era de 4,6 y la temperatura de 45°C . La electrolisis duró aproximadamente una hora, para una densidad de corriente de $2 \text{ amperios}/\text{dm}^2$. El ánodo consistía en un electrodo de níquel en forma de placa, y el cátodo estaba formado por un tubo de acero inoxidable. Este tubo había sido primeramente limpiado por cho-

30

1 rro de arena y desengrasado y, subsiguientemente, activado
 en una solución de ácido sulfúrico al 20%. Se formaron dos
 capas. La primera capa estaba compuesta de níquel y polia-
 5 midida (18% en volumen). Sobre ella se depositó una capa de
 poliamida porosa, en una cantidad de 12 g/m². Subsiguiente-
 mente, se lavó el objeto en agua, se secó y, seguidamente,
 se sinterizó a una temperatura de 350°C. De este modo se
 obtuvo un recubrimiento homogéneo con una unión muy satis-
 factoria.

10 Ejemplo II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, pero
 sin realizar el tratamiento de sinterización. Después de la
 formación de las dos capas del Ejemplo I (una primera capa
 de níquel y 18% en volumen de poliamida, y una segunda ca-
 15 pa porosa de poliamida en una cantidad de 12 g/m²), el tu-
 bo se transfirió subsiguientemente a un baño de sulfamato
 de níquel, de la composición siguiente:

	g/l
Ni (NH ₂ SO ₃) ₂	465
20 Ni · Cl ₂ · 6H ₂ O	5
H ₃ BO ₃	45

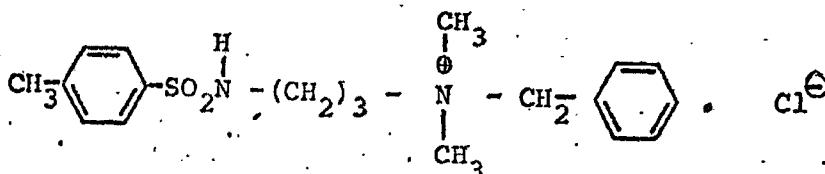
El pH del baño era de 4, y la temperatura de 50°C.
 Al cabo de aproximadamente una hora, se encontró que la ca-
 pa porosa estaba enteramente rellena de níquel. Este se-
 25 gundo recubrimiento de níquel contenía 16% en volumen de
 poliamida. La densidad de corriente fue de 2 amperios/dm².

Ejemplo III

Del mismo modo que se ha indicado en el ejemplo I,
 se trató un tubo de acero inoxidable en un baño de niquela-
 30 do de Watt, de la misma composición, a excepción de que la

1 resina era un polvo conocido bajo el nombre comercial de
 Monsanto RJ 100, consistente en un copolímero de estireno
 y alcohol alílico, con un peso molecular de 1.600, un pun-
 5 to de fusión de 100°C, y un índice de acidez de 0,5. El área
 superficial específica de este polvo era de 3,4 m²/g.

Como agente humectante catiónico, se utilizó un
 compuesto que tenía la siguiente fórmula estructural:



15 en una concentración de 9 g/litro de líquido de baño, que
 corresponde a 31 x 10⁻³ milimoles/m² de polímero. El agente
 humectante no iónico era un aceite de ricino con 15 grupos
 de óxido de etileno, en una cantidad de 10 mg/gramo del po-
 límero Monsanto RJ 100, que corresponde a 3,07 x 10⁻³ mili-
 moles/m². Así, la proporción molar entre los dos tipos de
 20 agentes humectantes era de 10:1. Se formaron dos capas. La
 primera contenía 26% en volumen de la resina. La segunda ca-
 pa porosa, unida a ella, tenía un peso de 8 g/m².

Ejemplo IV

25 Se preparó un baño de cinc, utilizando los siguien-
 tes ingredientes de composición:

	g/l
Zn SO ₄ · 7H ₂ O	55
Zn Cl ₂	10
H ₃ BO ₃	2,5
30 poliamida (como en el Ejemplo I)	40

1 agente humectante catiónico (como en el
Ejemplo I) 1,6 (=0,075 mmoles/g)

agente humectante no iónico (como en el
Ejemplo I) 0,4 (=0,011 mmoles/g)

5 Así, la proporción molar entre el agente humectante catiónico y el agente humectante no iónico, era de 7.

El pH del baño era de 4,8 y la temperatura de 20°C. La electrolisis duró una hora, y la densidad de corriente era de 6 amperios/dm². El ánodo era una placa de cinc, y el cátodo estaba formado por un tubo de acero inoxidable. Sobre la superficie del cátodo se formó un recubrimiento compuesto que contenía 18% en volumen de poliamida. La capa porosa de poliamida unida a éste, tenía un peso de 7,8 g/m².

Ejemplo V

15 Se preparó otro baño de cinc, utilizando los siguientes ingredientes de composición:

	g/l
Zn SO ₄ · 7H ₂ O	110
Zn Cl ₂	20
H ₃ BO ₃	5
Monsanto RJ 100 (véase Ejemplo III)	100

agente humectante catiónico (como en el Ejemplo III) 4 (=31x10⁻³ mmoles/m²)

agente humectante no iónico (como en el Ejemplo III) 1 (=3,07 x 10⁻³ mmoles/m²).

25 Como en el Ejemplo III, la proporción molar entre el agente tensioactivo catiónico y el agente tensioactivo no iónico era de 10:1.

30 El pH del baño era de 4,6 y la temperatura de 20°C. La electrolisis duró una hora y la densidad de corriente fue de 6 amperios/dm². El ánodo consistía en una placa de cinc y

1 el cátodo estaba formado por un tubo de acero inoxidable.

Sobre el cátodo se formó un recubrimiento compuesto con 11% en volumen de la resina utilizada. La capa porosa unida a éste, tenía un peso de 11 g/m².

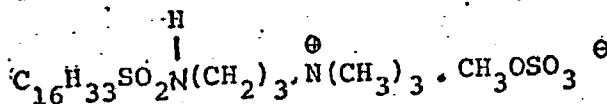
5 Ejemplo VI

Se repitió el método del Ejemplo V, a excepción de que como agente humectante catiónico, se hizo de bromuro de cetil-trimetil-amonio, en una cantidad que corresponde a 40×10^{-3} milimoles/m² del polímero RJ 100, que se empleó en forma de polvo y en una concentración de 40 g/l. Asimismo, aquí, el agente humectante no iónico se preparó a partir de NOP15, en una cantidad que corresponde a 5×10^{-3} milimoles/m² de polímero. La proporción molar de agente humectante catiónico a agente humectante no iónico, fue de 8:1. La densidad de corriente fue de 1 amperio/dm² durante 1 hora.

15 Sobre el cátodo se formó una capa compuesta, que contenía la resina en una cantidad de 30 por ciento en volumen. La capa porosa unida a ésta, tenía un peso de 4 g/m².

Ejemplo VII

20 Se repitió el método del Ejemplo VI, de tal manera que por cada m² de polímero utilizado, se hizo uso de 23×10^{-3} milimoles de un agente humectante catiónico que tenía la siguiente fórmula:

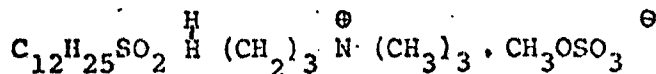


30 Como agente humectante no iónico se utilizaron aproximadamente 3×10^{-3} milimoles de aceite de ricino etoxilado

1 por cada m² de polímero. La proporción molar entre los dos
tipos de agente humectante, era de aproximadamente 8:1. El
baño contenía también 1 g de tiourea y 1 g de glicerina por
5 cada litro de líquido de baño. La electrólisis duró 2 horas
a una densidad de corriente de 1 amperio/dm². Sobre el cá-
todo se formó nuevamente un recubrimiento compuesto, que
contenía el polímero empleado, en una cantidad de 33% en vo-
lumen. La capa porosa unida a éste, tenía un peso de 33 g/m².
Una vez que el objeto recubierto hubo sido lavado en agua
10 limpia, se sometió éste a un segundo tratamiento de electró-
lisis, en un baño diferente, el cual no contenía, sin embar-
go, una dispersión de resina. Por análisis se encontró que
el segundo recubrimiento contenía aproximadamente 31% en vo-
lumen de resina.

15 Ejemplo VIII

Se repitió el método descrito en el Ejemplo VII,
de tal manera que por cada m² de área superficial de polí-
mero, se hizo uso de 25,6 x 10⁻³ milimoles de un agente hu-
mectante catiónico, que tenía la siguiente fórmula:



20
-25 Como agente humectante no iónico se hizo uso de
aproximadamente 3,1 x 10⁻³ milimoles de aceite de ricino
etoxilado por cada m² de área superficial de polímero. La
concentración de polímero era de 50 g/litro y la densidad
de corriente de 2 amperios/dm². Al cabo de una hora de elec-
trólisis, se había formado una capa compuesta, que contenía
30

1 28% en volumen de resina. La capa porosa unida a ésta, tenía un peso de 91 g/m².

Ejemplo IX

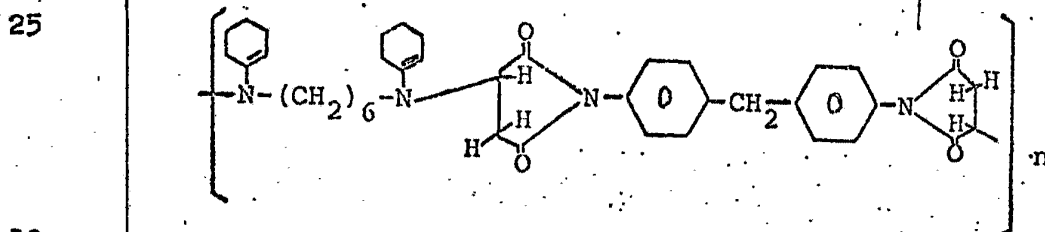
5 Se repitió el método del Ejemplo VIII, a excepción de que por cada litro de líquido de baño se hizo uso de 30 g de la poliamida utilizada en el Ejemplo I. El agente humectante catiónico era el mismo que el utilizado en el Ejemplo VIII. Este se empleó en una cantidad de 40 mg/g de polímero, correspondiente a 0,087 milimoles/g de polímero. Como agente humectante no iónico se utilizó de nuevo aceite de ricino etoxilado, en una cantidad de 10 mg/g o de aproximadamente 0,01 milimoles/g de polímero.

10 La electrólisis duró 2 horas para una densidad de corriente de 1 amperio/dm², y una temperatura del baño comprendida entre 20° y 25°C.

15 El recubrimiento compuesto contenía 21 por ciento en volumen de resina. La capa porosa unida a éste tenía un peso de 4,4 g/m².

Ejemplo X

20 Se repitió el experimento del Ejemplo IX, de tal manera que se hizo uso de un baño galvanoplástico que contenía, por cada litro de líquido de baño, 50 gramos de poliamida en polvo, que tenía la siguiente fórmula estructural:



1 El área superficial específica de este polvo era de $16 \text{ m}^2/\text{g}$.

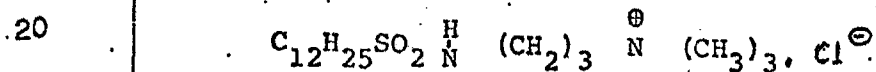
El recubrimiento compuesto resultante contenía 18 por ciento en volumen de dicha poliimida. La capa porosa
5 unida a éste, tenía un peso de $15 \text{ gramos}/\text{m}^2$.

Ejemplo XI

Se preparó un baño de cincado, que tenía la siguiente composición:

	g/l
10 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	110
ZnCl_2	20
H_3BO_3	5

En este baño se introdujo una dispersión de poli
(tereftalato de etileno), en una concentración de 60 g por
15 litro de líquido de baño y que tenía un área superficial
específica de aproximadamente $12,3 \text{ m}^2/\text{g}$. El polvo de poli
(tereftalato de etileno) se humedeció con 2100 mg de un
agente humectante catiónico, que tenía la fórmula



que corresponde a $6,3 \times 10^{-3}$ milimoles/ m^2 .

Como agente humectante no iónico se utilizaron
25 900 mg de aceite de ricino etoxilado, que corresponde a
aproximadamente $1,2 \times 10^{-3}$ milimoles/ m^2 . La proporción molar
de agente humectante catiónico a agente humectante no iónico
era de aproximadamente 5. La electrólisis duró 1,5 horas, a
una densidad de corriente de $1 \text{ amperio}/\text{dm}^2$ y una tempera-
30 tura del baño de aproximadamente 20 a 25°C . El recubrimien-

1 to compuesto de metal-poliéster, resultante, contenía 44 por ciento en volumen de poli(tereftalato de etileno). La capa de polvo de poliéster unida a éste, tenía un peso de 6 g/m².

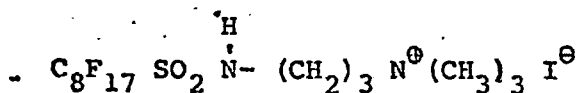
5 Ejemplo XII (ejemplo comparativo)

Se preparó un baño de sulfamato de níquel, que tenía la siguiente composición:

	<u>concentración g/l</u>
Ni (NH ₂ SO ₃) ₂	465
10 NiCl ₂	5
H ₃ BO ₃	40

15 Se hizo uso de las mismas partículas de polímero que en el Ejemplo XI, a excepción de que en lugar de una concentración de poli(tereftalato de etileno) de 60 g/l de líquido de baño, se utilizó una concentración de 50 g/l.

El polvo de poli(tereftalato de etileno) se humedeció con un agente humectante catiónico del tipo fluorocarbonado, de acuerdo con la fórmula



vendido por Minnesota Mining & Manufacturing Company, bajo el nombre comercial FC 134, en una concentración de 100 mg/l correspondiente a 1,6 x 10⁻⁴ milimoles/m².

25 Como agente tensioactivo no iónico se utilizó un producto de condensación de nonilfenol y óxido de etileno, vendido bajo el nombre comercial de NOP 9 por Servo, en una concentración de 100 mg/l, correspondiente a 1,6 x 10⁻⁴ milimoles/m².

30 La temperatura del baño era de 50°C. La densidad

1 de corriente media era de 7 amperios/dm². Aunque se incor-
poró una cantidad razonable de poliéster, tanto la calidad
de la capa compuesta de níquel-poli(tereftalato de etileno),
5 como la estabilidad de la dispersión, estaban lejos de ser
satisfactorias.

Ejemplo XIII

Se repitió el método del Ejemplo VIII, a excepción
de que se hizo uso de un polvo que consistía en una resina
de urea-formaldehído, vendida por CIBA Geigy bajo el nombre
10 comercial Pergopak M. El área superficial específica de es-
te polvo era de 14 m²/g. Como agente humectante catiónico
se hizo uso de aproximadamente 6,4 x 10⁻³ milimoles por m²
de polímero. La proporción molar entre los dos tipos de agen-
tes humectantes era de aproximadamente 8:1. La electrólisis
15 duró 2 horas a una densidad de corriente de 1 amperio/dm².
Sobre el cátodo se formó un recubrimiento compuesto que con-
tenía el polímero empleado, en una cantidad de 12 por ciento
en volumen. La capa porosa unida a éste, tenía un peso de
9 g/m².

Ejemplo XIV

Se repitió el método del Ejemplo XIII, a excep-
ción de que la resina era un polvo de polietileno vendido
por Hoechst bajo el nombre comercial de Ceridust V.P. 590.
El área superficial específica de este polvo era de 24 m²/g.
25 Como agente humectante catiónico se utilizaron aproximadamen-
te 3,7 x 10⁻³ milimoles por m² de polímero. La proporción
molar entre los dos tipos de agente humectante era de apro-
ximadamente 7,5:1. La electrólisis duró 2 horas, a una den-
sidad de corriente de 1 amperio/dm². Sobre el cátodo se for-
30 mó un recubrimiento compuesto que contenía el polímero em-
pleado, en una cantidad de 16 por ciento en volumen. La ca-

1 pa porosa unida a éste tenía un peso de 10 g/m².

Ejemplo XV

Se preparó un baño de cobre, utilizando los siguientes ingredientes de composición:

5 CuSO₄·5H₂O 200 g/l
NaCl 150 mg/l

H₂SO₄ en una cantidad para obtener un pH = 1

Monsanto RJ 100 (como en el Ejemplo III) 50 g/l

agente humectante catiónico (como en el Ejemplo VIII)

10 25,6 x 10⁻³ milimoles/m² de polímero

agente humectante no iónico (como en el Ejemplo VIII)

3,1 x 10⁻³ milimoles/m² de polímero.

La proporción molar entre el agente tensioactivo catiónico y el agente tensioactivo no iónico era de aproximadamente 8:1.

15 La electrólisis duró 1 hora y la densidad de corriente era de 2 amperios/dm². Sobre el cátodo se formó una capa compuesta que contenía 43% en volumen de la resina utilizada. La capa porosa unida a ésta, tenía un peso de 12 g/m².

Ejemplo XVI

Se preparó un baño de cobalto, utilizando los siguientes ingredientes de composición:

25 CoSO₄·7H₂O 350 g/l
CoCl₂ 50 g/l
H₃BO₃ 20 g/l

El pH del baño era de 3,5 y la temperatura de 25°C.

Agente humectante catiónico (como en el Ejemplo VIII)

25,6 x 10⁻³ milimoles/m² de polímero

30 Agente humectante no iónico (como en el Ejemplo VIII)

3,1 x 10⁻³ milimoles/m² de polímero

1 La electrólisis duró $\frac{1}{2}$ hora y la densidad de corriente fue de 4 amperios/dm².

5 Sobre el cátodo se formó una capa compuesta que contenía 58% en volumen de la resina utilizada. La capa porosa unida a ésta, tenía un peso de 30 g/m².

10 REIVINDICACIONES

15 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:

20 1ª.- Un procedimiento para aplicar a un objeto un recubrimiento que contiene una resina que no es un compuesto polifluorocarbonado, que comprende depositar conjuntamente, un metal y partículas de resina, que tienen un tamaño de partícula medio inferior a 10 micrómetros aproximadamente, desde un baño galvanoplástico sobre un objeto que sirve como cátodo en el baño galvanoplástico, comprendiendo
25 dicho baño galvanoplástico desde 3 a 250 g por litro de partículas de resina, tanto un compuesto tensioactivo catiónico como uno no iónico, los cuales no son del tipo fluorocarbonado, en una proporción molar comprendida entre 100:1 y
30 2:1 y en una cantidad que es por lo menos de 4×10^{-3} mili-

1 moles por m^2 del área superficial de las partículas, de resina.

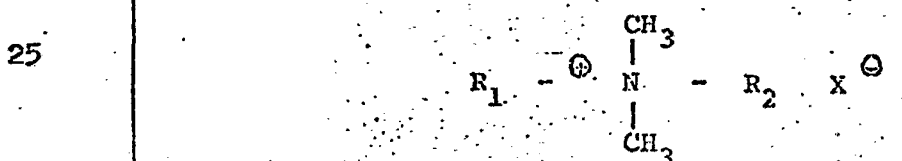
5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el objeto recubierto se emplea subsiguientemente como cátodo en un baño galvanoplástico de diferente composición.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la proporción molar entre el compuesto tensioactivo catiónico y el no iónico, está en el intervalo de 10:1 y 6:1.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que la proporción molar entre el compuesto tensioactivo catiónico y el no iónico es aproximadamente 8:1.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad total de compuesto tensioactivo es desde aproximadamente 25×10^{-3} milimoles por m^2 de área superficial de las partículas de los compuestos de resina.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto tensioactivo catiónico, es un compuesto de la siguiente fórmula:



30 en la que R_1 es un grupo alcoholo de 6 a 20 átomos de carbono y R_2 es un grupo bencilo o alcoholo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y X representa un anión que no afecta al baño galvanoplástico.

1

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto tensioactivo catiónico, es un compuesto capaz de dar un protón en un medio acuoso.

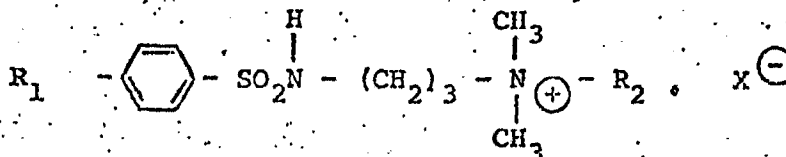
5

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que el agente tensioactivo catiónico, es un compuesto con un grupo $-SO_2 - \underset{\text{H}}{\overset{|}{N}} -$

10

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que el agente tensioactivo catiónico, es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general:

15

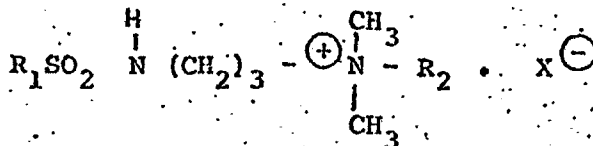


en la que R_1 es un átomo de hidrógeno o un grupo alcohol de 1 a 20 átomos de carbono, y R_2 es un grupo bencilo o alcohol de 1 a 10 átomos de carbono, y X representa un anión que no perturba al baño galvanoplástico.

20

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que el compuesto tensioactivo catiónico, es un compuesto que tiene la siguiente fórmula general:

25



en la que R_1 es un grupo alcohol de 6 a 20 átomos de carbono y R_2 es un grupo bencilo o alcohol de 1 a 10 átomos de carbono y X representa un anión que no afecta al baño galvanoplástico.

30

1 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recubrimiento se somete a curado y/o sinterización y/o fusión.

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el que antes del tratamiento de sinterización, el recubrimiento se impregna con una suspensión de partículas sólidas, que tienen un tamaño medio de partícula no superior a 10 micrómetros.

10 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª, en el que las partículas sólidas tienen un tamaño de partículas de menos de 1 micrómetro.

15 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12ª ó 13ª, en el que las partículas sólidas son partículas de aluminio, hierro, cromo o titanio, o de sus óxidos, o son partículas de carburo de silicio, grafito, fluoruro de grafito, óxido de silicio, diamante, sulfuro de molibdeno o carborundum.

20 15ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se deposita conjuntamente otro material con el metal y la resina.

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, en el que el otro material es un metal que se hidroliza en los poros del recubrimiento.

25 17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el que cuando la resina es un polímero con grupos funcionales protegidos en los extremos o no protegidos, el tratamiento de sinterización es precedido por la incorporación en el recubrimiento de un material que reacciona con estos grupos.

30 18ª.- Un procedimiento para aplicar a un objeto un

1

recubrimiento que contiene una resina.

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

5

Esta Memoria consta de TREINTA Y UNA hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 02. ABR. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu

10

[Handwritten signature]

15

20

25

30

VAL.-