



ESPAÑA

**CONCEDIDA**

1er. CERTIFICADO DE ADICION

19 ES	11 NUMERO	10 A2
	21 463.498	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	25-10-1977	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
735.312	26-10-1976	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C25D	No. 431.240

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No 431.240, concedida el 12 de Abril de 1976 por: "UN PROCEDIMIENTO DE ELECTRODEPOSICION"

71 SOLICITANTE (S)
INCO EUROPE LIMITED
(PC-2856/SPN/0)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Thames House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

72 INVENTOR (ES)
Daniel Luch

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.-67.201)

UNE A - 4. MOD. 3107

jga

20 JUN 1978  
Concedido el Registro en acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

La presente invención se refiere a un procedimiento para depositar electrolíticamente cromo sobre un material que contiene un polímero.

5 En la Memoria Descriptiva de la Patente española Nº 431.240 se describe y reivindica un procedimiento en el que un objeto que tiene por lo menos una superficie consti-  
tuida por una mezcla que tiene una resistividad de volumen inferior a 1.000 ohm-cm y que comprende (i) negro de humo,  
10 y (ii) azufre elemental o un compuesto que contiene azufre, y (iii) un polímero orgánico, siendo capaces de unirse quí-  
micamente entre sí el polímero y el azufre elemental o al menos una parte del azufre del compuesto, se reviste me-  
diante deposición electrolítica, con una capa de un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica o una de sus aleacio-  
15 nes. Esta capa de metal del Grupo VIII o aleación puede re-  
vestirse mediante deposición electrolítica con cromo, y así, de este modo, es posible cromar un objeto que tenga una superficie constituida por la mezcla. El objeto puede estar constituido totalmente por la mezcla o puede tener  
20 solamente su superficie constituida por la mezcla. Tal superficie puede ser aplicada como un recubrimiento de la mezcla sobre un sustrato; o puede incorporarse azufre o un compuesto que contenga azufre, adecuado, a una superfi-  
cie de polímero-negro de humo, que puede ser o bien una ca-  
25 pa superficial o la superficie de un objeto constituido en su totalidad por una composición de polímero-negro de humo.

Sin embargo, se ha encontrado en la actualidad, que aun cuando el metal del Grupo VIII o la aleación del mismo se adhiera inicialmente bien a la superficie que con-  
30 tiene el polímero, si un objeto cromado obtenido por este

procedimiento se somete a calentamiento a unos 85°C, la unión entre la superficie del polímero y el metal del Grupo VIII puede deteriorarse gradualmente, en especial si el metal del Grupo VIII es níquel, hasta que eventualmente puede tener lugar la pérdida completa de la unión.

Se ha encontrado actualmente un modo de mejorar la estabilidad de la unión polímero-metal y de evitar el deterioro de la unión ocasionado por la deposición de cromo.

Según la presente invención se proporciona un procedimiento para cromar una superficie constituida por una composición que tiene una resistividad de volumen inferior a 1.000 ohm-cm, y que comprende negro de humo, azufre elemental o un compuesto que contiene azufre, y un polímero orgánico que puede unirse químicamente con azufre elemental o al menos con una parte del azufre del compuesto que contiene azufre, en cuyo procedimiento la superficie que ha de cromarse se reviste electrolíticamente con un recubrimiento de un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica o una de sus aleaciones, este recubrimiento se cubre con una capa metálica de barrera substancialmente impermeable al hidrógeno a temperaturas hasta de 100°C, y el chapado de la superficie se completa mediante un depósito electrolítico adherente de cromo.

Aun cuando el mecanismo exacto de la deterioración en la unión polímero-metal permanece sin resolver, se ha encontrado que en el caso del níquel la deterioración va asociada con la formación de una capa parda, y parece ser causada por ésta, entre la superficie que contiene el polímero y el níquel depositado electrolíticamente. Se

5 cree que esta capa parda es un sulfuro de níquel producido por sulfuración del níquel inmediatamente adyacente a la superficie de polímero. Esta reacción de sulfuración parece ser catalizada o favorecida por el hidrógeno naciente producido durante la deposición electrolítica del cromo, y la capa de barrera aplicada en el procedimiento de la presente invención evita que este hidrógeno alcance la unión polímero-metal.

10 Otro catalizador o activador de efecto más pequeño sobre la reacción de sulfuración se cree que son radicales libres sobre la superficie del objeto y formados al moldear o componer la mezcla que contiene el polímero (composición). Por consiguiente, si el procedimiento de la presente invención se aplica a una superficie que contiene un  
15 polímero, constituida por una composición moldeada o compuesta, se prefiere, antes de aplicar el metal del Grupo VIII o la aleación, tratar la superficie del objeto para destruir alguno o la totalidad de cualesquiera radicales libres generados al moldear o componer la composición.

20 Tanto si la composición está compuesta o moldeada o no, el hidrógeno naciente producido durante la deposición electrolítica del metal del Grupo VIII o aleación se cree que es un catalizador adicional o un activador adicional de la reacción de sulfuración. Por consiguiente, en  
25 el procedimiento de la presente invención, la deposición electrolítica con el metal del Grupo VIII, que es preferiblemente níquel, debe ser llevada a cabo de tal modo que la formación de hidrógeno naciente sea reducida al mínimo, es decir la deposición electrolítica se lleva a cabo a substancialmente la máxima eficacia catódica.  
30

El procedimiento de la invención es particularmente ventajoso cuando la composición de polímero incluye un polímero o copolímero, substancialmente saturado, olefínico o poliolefínico no conjugado, en especial un homopolímero de etileno, propileno o butileno o un copolímero de dos o los tres de ellos, y más especialmente cuando se encuentra presente polipropileno. Preferiblemente la composición revestida mediante el procedimiento de la invención, contiene azufre elemental, preferiblemente presente en una cantidad no superior a 0,7% en peso, basada en el peso de la composición. Preferiblemente tal composición que contiene azufre elemental revestida mediante el procedimiento de la invención, contiene disulfuro de benzotiacilo en una cantidad que no excede del 1% en peso, basada en el peso de la composición.

Según se ha indicado antes, si la superficie del substrato que contiene el polímero está constituida por una composición moldeada o compuesta, la superficie del objeto es tratada, preferiblemente, para destruir alguno o la totalidad de cualesquiera radicales libres inestables generados por el moldeo o la composición. Esta destrucción puede ser llevada a cabo satisfaciendo químicamente los radicales, por ejemplo haciendo que se combinen entre sí o por desproporcionamiento, antes de aplicar el recubrimiento de metal del Grupo VIII. El tratamiento para destruir los radicales libres inestables puede consistir, por ejemplo, en dejar envejecer la composición de polímero, por ejemplo, dejando a temperatura ambiente al aire durante un día o más. Cuando la superficie de la composición de polímero ha de ser aplicada sobre un substrato como un re

cubrimiento llevado en solución, por ejemplo, según se ha descrito en la Memoria Descriptiva antes citada, el envejecimiento puede ser llevado a cabo con el polímero disuelto en el disolvente. A temperaturas distintas de la del ambiente y con otras atmósferas, pueden ser apropiados diferentes tiempos de envejecimiento, y son fácilmente determinados mediante experimento.

Otro modo de envejecer, en efecto, la superficie de la composición de polímero que ha de ser revestida electrolíticamente, consiste en calentarla a una temperatura inferior al intervalo de fusión de la composición. Por ejemplo, manteniendo muestras de la composición a 200°C durante aproximadamente 5 minutos o tratando con una llama la superficie de la muestra antes del chapado, se ha favorecido la estabilidad de la unión. Para algunas composiciones puede ser necesario usar una combinación de tratamientos, por ejemplo envejecimiento al aire más tratamiento con llama, para mejorar la estabilidad de la unión. Otros tratamientos superficiales pueden mejorar también la estabilidad de la unión, por ejemplo ozonización en una descarga eléctrica o una inmersión en un ácido oxidante.

La proporción de radicales libres en la superficie que han de ser destruidos para producir alguna mejora en la estabilidad de la unión, depende no sólo de las condiciones de tratamiento, sino también de la composición y del tratamiento llevado a cabo sobre la composición antes de comenzar el tratamiento. Se encontró, al menos en un caso, que el envejecimiento a temperatura ambiente durante 4 meses aproximadamente no era suficiente para producir una estabilidad de la unión adecuada, pero que el trata-

miento con una llama además del envejecimiento durante cuatro meses producía una buena estabilidad de la unión.

5 Cualquiera que sea el tratamiento superficial usado, no debe destruir la capacidad del polímero orgánico y del azufre elemental o del azufre del compuesto que contiene azufre, para unirse químicamente entre sí, según se requiere en el procedimiento descrito y reivindicado en la Memoria Descriptiva antes mencionada.

10 Tanto si los radicales libres en la superficie han sido destruidos como si no, las etapas usadas para chapar la superficie que contiene el polímero antes de aplicar el cromo, se llevan a cabo para proteger la unión entre la superficie del polímero y el metal del Grupo VIII, del hidrógeno naciente formado en la deposición electrolítica del cromo. Además, estas etapas son llevadas a cabo  
15 preferiblemente también para reducir al mínimo la cantidad de hidrógeno naciente producido durante ellas, y por tanto capaz de afectar a la unión polímero-metal. Para los fines de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, la expresión "naciente" aplicada al hidrógeno, describe el estado anormalmente activo de este elemento como o cuando se desprende de una combinación química con otro elemento, e incluye hidrógeno en forma gaseosa, protónica o atómica. El hidrógeno naciente que destruye la unión entre el metal  
20 del Grupo VIII y la composición de polímero, puede surgir de tres modos por lo menos. En primer lugar puede ser generado hidrógeno naciente mediante reacción química durante la composición o el moldeo de la composición de polímero. Su desaparición de la superficie de la composición de polí  
25 mero puede ser responsable en parte de los efectos benefi-  
30

ciosos de los tratamientos superficiales antes descritos. En segundo lugar, puede producirse también hidrógeno naciente durante la deposición inicial del metal del Grupo VIII, por ejemplo níquel, sobre la superficie del polímero. En  
5 tercer lugar, puede producirse hidrógeno naciente durante (además) la deposición de metal al aumentar y acabar el depósito electrolítico sobre el metal depositado inicialmente antes de efectuar el cromado. Finalmente, como es lógico, la deposición electrolítica de cromo sobre una base de  
10 níquel produce hidrógeno naciente que penetra a través del níquel, debido a que el depósito electrolítico de cromo es poroso y la eficacia catódica de la deposición electrolítica de cromo es bastante baja. Se producen cromo e hidrógeno en el cátodo y algo de este hidrógeno satura e incluso sobresatura el níquel subyacente con hidrógeno naciente, y, en ausencia de la capa de barrera usada en el presente procedimiento, alcanza la unión polímero-metal.

El efecto destructivo del hidrógeno formado sobre la parte superior del níquel fue confirmado por un ensayo  
20 en el que una composición que contenía polipropileno se recubrió inicialmente con níquel mediante el procedimiento descrito y reivindicado en la Memoria Descriptiva de la Solicitud de Patente antes citada. Después de esto el recubrimiento de níquel se hizo aumentar hasta un espesor de  
25 0,003 centímetros mediante deposición adicional en un baño de níquel de tipo Watts. La estructura revestida producida de este modo se sumergió en su mitad en ácido sulfúrico acuoso y se usó como cátodo para producir hidrógeno durante media hora. Esta técnica se sabe produce hidrógeno naciente ocluido en el níquel y simula el efecto del hidróge  
30

no formado en la deposición electrolítica de cromo, y es un ensayo más riguroso que la deposición electrolítica de cromo. La estructura tratada se colocó en una estufa de secado a 85°C durante 2 horas. Cuando se retiró y se enfrió a temperatura ambiente, la parte de la estructura revestida que había estado sumergida había perdido la totalidad de la fuerza de unión polímero-metal, mientras que la parte que no había estado sumergida (e incluso una parte que estaba sumergida pero protegida por una marca de lápiz graso) retenía la fuerza de unión inicial.

Por consiguiente, el recubrimiento inicial del substrato de plástico conductor con metal del Grupo VIII, en especial níquel, se lleva a cabo preferiblemente con formación mínima de hidrógeno nascente, en especial con un desprendimiento mínimo de hidrógeno. Cuando se usa níquel, que es lo que se prefiere, como el metal de recubrimiento inicial, el pH del baño para efectuar el revestimiento electrolítico con níquel, preferiblemente baño de Watts, es de preferencia de 4 aproximadamente. El baño de niquelado es preferiblemente un baño de sulfato, acuoso, que contiene aproximadamente 82 gramos por litro (g/l) de níquel, aproximadamente 18 g/l de ión cloruro, aproximadamente 110 g/l de ión sulfato en una cantidad suficiente, con los iones cloruro, para satisfacer la valencia del ión níquel, y aproximadamente 35 g/l de ácido bórico, manteniéndose el pH en 4 aproximadamente, es decir entre 3,5 y 4,3. Otros baños de niquelado que contienen sulfato de níquel hexahidrato (240 a 340 g/l), cloruro de níquel hexahidrato (30 a 60 g/l) y ácido bórico (30 a 40 g/l) pueden ser usados también con tal que el pH sea mantenido en 4 aproximadamente.

Normalmente, el recubrimiento con níquel efectuado inicialmente es un recubrimiento "instantáneo" muy delgado, por ejemplo de aproximadamente 0,0005 cm de espesor. Si se deposita posteriormente níquel sobre este recubrimiento instantáneo, deben tomarse las precauciones necesarias para que las condiciones de chapado sean tales que la eficacia catódica de la deposición de níquel sea alta. Tales condiciones son bien conocidas, y se describen por ejemplo, en "Nickel Plating" ("Niquelado"), R.Brugger, publicado por Robert Draper, Ltd. Teddington, Inglaterra, 1970.

Al efectuar un cromado según la presente invención, es esencial proporcionar entre el metal del Grupo VIII depositado inicialmente y el cromo, una capa metálica de barrera substancialmente impermeable al hidrógeno a temperaturas hasta de 100°C. La capa debe ser lo suficientemente gruesa para que sea substancialmente impermeable al hidrógeno a temperaturas hasta de 100°C. El uso de la capa de barrera es particularmente ventajoso cuando ha de depositarse electrolíticamente una o más capas de níquel sobre la capa de barrera, antes de aplicar el cromo. Si la capa de barrera ha de ser aplicada por deposición electrolítica, el metal (o aleación) debe ser depositado, electrolíticamente de preferencia sin oclusión substancial de hidrógeno. Los metales que pueden proporcionar una capa de barrera depositada electrolíticamente son cobre, plata, oro, zinc, estaño, plomo, bismuto, antimonio o aluminio, o mezclas (incluyendo aleaciones) de dos o más de ellos. Para fines prácticos una capa de cobre de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,015 milímetros de espesor proporciona una protección adecuada para la unión de plásticos-metal

del Grupo VIII. El cobre puede depositarse convenientemente a partir de un baño de revestimiento electrolítico de cobre, ácido, convencional, los detalles de cuya composición y operación son descritos en trabajos típicos, tales como "Electroplating Engineering Handbook" ("Manual de tecnología de revestimientos electrolíticos"), A.Kenneth Graham, Van Nostrand Reinhold Company, Nueva York, 1971. Un baño de sulfato de cobre ácido, típico, contiene aproximadamente de 190 a 250 g/l de sulfato de cobre hexahidrato, y entre aproximadamente 30 y aproximadamente 75 g/l de ácido sulfúrico, siendo el resto, en esencia, agua. El uso y efecto de una capa de cobre en la presente invención ha de ser cuidadosamente distinguido del uso y efecto de una capa de cobre en el chapado convencional de plásticos, en donde la composición de plásticos no es conductora y no se usa azufre ni compuestos de azufre para permitir la formación de una unión entre la composición de plástico y un metal del Grupo VIII. En el procedimiento convencional, el cobre sirve para aumentar la ductilidad y obtener una homogeneidad de los depósitos de níquel subyacentes. Además, en el chapado convencional de plásticos, no es necesaria la protección de la unión plásticos-metal del hidrógeno naciente, como se pone de manifiesto por el hecho de que los sistemas de níquelado total recubiertos por su parte superior con cromo, han sido usados con éxito. Además, como indica Hurley en la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos Nº 3.868.229, en el chapado convencional de plásticos, los sistemas totalmente de níquel pueden proporcionar todas las ventajas de los sistemas cobre-níquel.

En lugar de ser aplicada por deposición electro-

lítica, la capa de barrera capaz de aislar la unión metal del Grupo VIII-substrato de plástico del contacto con el hidrógeno naciente formado subsiguientemente, puede ser aplicada, por ejemplo, mediante deposición química o en estado de vapor a una temperatura que no afecte adversamente al substrato. Por ejemplo, puede depositarse aluminio como metal de barrera mediante metalización en vacío y puede depositarse antimonio mediante descomposición térmica de compuestos químicos. Además, pueden usarse combinaciones de capas de barrera con diversas capas de níquel depositadas electrolíticamente, procurando que el efecto de las capas de barrera en conjunto sea el evitar que el hidrógeno naciente alcance la unión plástico-metal del Grupo VIII.

El chapado de la superficie de la composición de polímero se completa mediante un depósito electrolítico adherente de cromo. Este depósito electrolítico adherente puede ser aplicado directamente al metal de la capa de barrera, si el metal de la capa de barrera se adhiere al cromo depositado bajo las condiciones de la deposición electrolítica. Tanto si la propia capa de barrera se adhiere a tal cromo depositado electrolíticamente como si no, es posible interponer una capa (o capas) de un metal tal como el níquel, entre la capa de barrera y la capa de cromo depositado electrolíticamente, que se adhiera a la capa de barrera y a la capa de cromo. Un técnico experto en la deposición electrolítica de cromo sería capaz de determinar rápidamente, acaso por experimentación, qué metales pueden ser usados para una tal capa interpuesta.

La presente invención es ilustrada por el Ejemplo y los Ensayos comparativos siguientes. Las composicio-

nes de polímero-negro de humo-azufre (o fuente de azufre) usadas en el Ejemplo y los Ensayos comparativos tenían una resistividad de volumen de menos de 1.000 ohm-cm.

ENSAYO 1

5 Este Ensayo, y los Ensayos 2 a 4 que siguen, ilustran sólo el efecto obtenido destruyendo radicales libres antes de efectuar el chapado con el metal del Grupo VIII, aquí níquel.

10 Los ingredientes que figuran a continuación fueron usados en la composición de plásticos, estando basados los porcentajes en la composición total.

	<u>% en peso</u>
(1) Polipropileno (Hercules 6501)	51,2
(2) Caucho de etileno-propileno (B.F. Goodrich-Epcar 306)	14,6
15 (3) Oxido de zinc	3,8
(4) Disulfuro de benzotiacilo (MBTS)	0,2
(5) Azufre	0,2
(6) Negro de humo (Cabot-Vulcan 3)	30,0

20 Los ingredientes 1 a 5 fueron mezclados en una bolsa de plástico agitando a mano, reteniéndose separadamente el negro de humo.

25 Los ingredientes 1 a 5 mezclados fueron añadidos a un molino de tipo Banbury que había sido precalentado con vapor de agua a 149°C. Se usó una velocidad del rotor de 60 rpm (revoluciones por minuto) y aproximadamente 1 1/2 minutos después de la adición de los ingredientes mezclados, se consiguió una masa fluida (es decir un fundido, posiblemente heterogéneo). La temperatura de la mezcla  
30 era de 150°C aproximadamente, según se determinó mediante

5 un par termoeléctrico colocado en el interior de la cámara de mezclado. Se continuó mezclando durante otro minuto y después se añadió al molino el negro de humo. Se continuó mezclando durante otros 2 1/2 minutos lo que dió un tiempo total de mezclado de 5 minutos. La mezcla compuesta se separó del molino y se hizo pasar rápidamente a través de un molino de 2 rodillos para aplanarla obteniendo una placa de 1 cm de espesor aproximadamente que después se granuló.

10 Los gránulos fueron secados durante 3 horas a 121°C en un secador de tolva con desecante y después se moldeó por inyección con una prensa de inyección Reed-Prentice 100TE, en placas de 10 cm por 7,6 cm por 0,32 cm.

15 Una de estas placas, dentro de una hora desde el moldeo, se revistió electrolíticamente en un baño de níquel de Watts. Este baño es acuoso y contiene aproximadamente 82 g/l de níquel, aproximadamente 18 g/l de cloruro y aproximadamente 110 g/l de sulfato, aproximadamente 35 g/l de ácido bórico y tiene un pH de 4,0, es decir es adecuado para producir depósitos electrolíticos de níquel bajo condiciones en que se reduce al mínimo la formación de hidrógeno naciente. El níquel se depositó a un espesor de 20 0,0025 cm.

25 Una segunda placa se almacenó 4 días en aire y después se revistió exactamente del mismo modo que la placa sin envejecer.

30 Inmediatamente después de efectuar el chapado, ambas muestras mostraban buena resistencia al desprendimiento, cuando el depósito electrolítico se desprendió del substrato, aproximadamente de 1,8 kg/cm (kilogramos por cm de revestimiento cuando el depósito se separa del substrato).

to). Las placas recubiertas fueron colocadas en una estufa de aire a 85°C durante 16 horas. Después de la separación, la placa que había sido chapada inmediatamente después de moldear había perdido toda la unión, y había aparecido una película parda en la interfase entre el depósito electrolítico de níquel y el sustrato de polímero. La placa que había sido envejecida 4 días antes de chapar no mostró evidencia de deterioro de la unión, y la resistencia al desprendimiento permanecía en aproximadamente 1,8 kg/cm.

#### ENSAYO 2

Se usaron los ingredientes siguientes:

	<u>% en peso</u>
Caucho termoplástico (Telcar 405-B.F. Goodrich)	67,00
Azufre	0,39
Negro de humo (Cabot-Vulcan 3)	32,61

El caucho termoplástico se colocó en una cabeza Banbury de un Plastigraph de Brabender y se elevó la temperatura a 204°C. Después se añadió el carbón y la mezcla se llevó durante 5 minutos a una velocidad del rotor de 25 rpm y una temperatura de 204°C. Después se añadió el azufre y se continuó mezclando durante otros 5 minutos en cuyo punto el par de torsión necesitado para mezclar había empezado a subir. La mezcla se separó y se prensó rápidamente en una placa plana, en una prensa Carver.

Un fragmento de esta placa se envejeció 1 día en aire a temperatura ambiente y después se revistió en un baño de Watts normal a una temperatura de 60°C y un pH de 4,0. Después de chapar con un depósito electrolítico de níquel de 0,0025 cm, se desprendió el depósito. La adheren-

cia (medida por la resistencia al desprendimiento) del depósito electrolítico de níquel al sustrato de propiedades como el caucho, era excelente y el fallo fue completamente coherente con el sustrato.

5

ENSAYO 3

Se usaron los siguientes ingredientes:

	<u>% en peso</u>
Polipropileno (Hercules 6523)	47,69
Poliisobutileno (Exxon-Vistanex L-100)	13,60
10 Azufre	0,90
Oxido de zinc	3,54
Disulfuro de benzotiacilo (MBTS)	3,54
Negro de humo (Cabot-Vulcan XC-72)	30,73

15 Estos ingredientes fueron molidos en una cabeza Banbury de un Plastigraph de Brabender durante unos 10 minutos a 218°C y después se efectuó un moldeo por compresión en una Prensa Carver hasta obtener una placa plana de 0,15 cm de espesor aproximadamente. La placa se cortó en piezas de aproximadamente 12,7 cm por 4,2 cm por 0,15 cm.

20 Una pieza se colocó en una estufa de aire a 195°C durante 7 minutos. Esta pieza envejecida y otra pieza sin envejecer fueron chapadas ambas en un baño de Watts normal según se ha descrito en el Ensayo 1.

25 Después de retirar, ambas piezas mostraban una buena adherencia del depósito electrolítico (resistencia al desprendimiento). No obstante, después de exponer las piezas chapadas a 85°C durante 16 horas, la pieza envejecida antes de la deposición electrolítica retenía una adherencia aceptable, aun cuando inferior a la observada inmediatamente después del chapado. La otra pieza (sin enveje-

30

cer) mostraba deterioro de la unión en un mayor grado y la adherencia restante después de 16 horas a 85°C era mala.

#### ENSAYO 4

Se usaron los siguientes ingredientes:

	<u>% en peso</u>
5	
Polipropileno (Hercules 6523)	47,9
Poliisobutileno (Exxon Vistanex L-100)	13,6
Azufre	0,9
Disulfuro de benzotiacilo (MBTS)	3,5
10	
Oxido de zinc	3,5
Negro de humo (Cabot-Vulcan XC-72)	30,6

Todos estos ingredientes fueron mezclados en un molino Banbury hasta que se obtuvo una masa fundida y uniforme a simple vista. El ciclo total de mezclado fue de unos 6 minutos. El material se granuló y se moldeó por inyección en una prensa de molde por inyección de Arburg en placas de ensayo de 10 cm por 10 cm por 0,2 cm. Después de almacenar a temperatura ambiente al aire durante aproximadamente 4 meses, se eligieron dos placas idénticas. Una se trató con una llama prensando rápidamente sobre la llama de un mechero Bunsen. Ambas placas fueron chapadas después en un baño de Watts según se ha descrito en el Ensayo 1 hasta obtener un espesor de níquel de 0,0025 cm. Después de revestir, la adherencia del depósito electrolítico (resistencia al desprendimiento) era definitivamente mejor en la placa "tratada con la llama". Ambas placas revestidas electrolíticamente fueron colocadas entonces en una estufa de secado a 85°C. Sobre la placa que no había sido tratada con la llama la unión se había degradado y aproximadamente un 50% de la superficie mostraba una pequeña resistencia al

desprendimiento o no mostraba resistencia alguna al desprendimiento después de sólo 16 horas. La placa tratada con la llama se mantuvo en la estufa a 85°C durante un total de 72 horas pero todavía no se observó deterioro de la unión. después de sacarla de allí.

#### ENSAYO 5

Este Ensayo ilustra los efectos de variar el pH de los baños de Watts, afectando de este modo a la cantidad de hidrógeno nascente producida durante la deposición electrolítica sobre el substrato de polímero.

Se usaron los ingredientes siguientes:

	<u>% en peso</u>
Polipropileno (Hercules 6501)	47,8
Poliisobutileno (Exxon-Vistanex I-100)	13,6
Azufre	0,9
Disulfuro de benzotiacilo (MBTS)	3,5
Oxido de zinc	3,5
Negro de humo (Cabot-Vulcan XC-72)	30,7

Estos ingredientes fueron molidos y moldeados como en el Ensayo 3. Las piezas de la placa fueron envejecidas durante diversos periodos al aire a temperatura ambiente. Después fueron chapadas en un baño de Watts según se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto que el pH del baño se varió entre las piezas. Se depositó níquel (0,0025 cm de espesor) sobre cada pieza de ensayo. La adherencia (resistencia al desprendimiento) y la unión de las piezas chapadas fueron caracterizadas tanto antes como después de mantener en una estufa de secado a 85°C. Los resultados se indican en la Tabla I.

TABLA I  
EFEECTO DEL pH DEL BAÑO

	<u>Periodo de envejeci miento antes de cha par, días</u>	<u>pH del baño de Watts</u>	<u>Resultado</u>
5	3	4,1-4,2	Buena adherencia inicial. Buena estabilidad de la unión. No hay degradación de la unión después de 24 horas a 85°C
10	3	3,0	Buena adherencia inicial, pero la unión se degrada durante 24 horas a 85°C
	3	2,2	Buena adherencia inicial, pero la unión se degrada durante 24 horas a 85°C.
15	5	4,3	Buena adherencia inicial, Buena estabilidad de la unión. No hay degradación después de 17 horas a 85°C.
	5	3,4	Buena adherencia inicial. Buena estabilidad de la unión. No hay degradación después de 17 horas a 85°C.
20	5	2,35	Buena adherencia inicial. Buena estabilidad de la unión. No hay degradación después de 17 horas a 85°C.
25	<p>La disminución del pH tiende a reducir la efica- cia catódica de la deposición de níquel y aumenta la depo- sición simultánea de hidrógeno. Los datos de la Tabla I muestran que un pH bajo puede afectar adversamente a la es- tabilidad de unión de ciertas composiciones plásticas que pueden chaparse directamente, a 85°C. Los datos sugieren</p>		
30			

también que un envejecimiento suficiente al aire antes de efectuar el chapado puede hacer, para baños de níquel, que el efecto del pH sea insignificante, al menos en ausencia de un cromado posterior sobre la superficie.

5

EJEMPLO

Este Ejemplo ilustra el efecto de la capa de barrera, en este caso de cobre, en la mejora de la estabilidad de la unión entre la composición de plástico y la capa de níquel inicial, frente a los efectos de la deposición electrolítica de cromo y el ensayo más riguroso de tratamiento como un cátodo, en ácido sulfúrico acuoso, cuando sólo se libera hidrógeno (y no hidrógeno y cromo) en la superficie del cátodo.

10

Se usaron los siguientes ingredientes:

15

	<u>% en peso</u>
Polipropileno (Hercules 6501)	50,7
Caucho de etileno-propileno (B.F. Goodrich-Epcar 306)	14,5
Azufre	0,3
20 Disulfuro de benzotiacilo (MBTS)	1,0
Oxido de zinc	3,8
Negro de humo (Cabot-Vulcan 3)	29,7

25

Estos ingredientes fueron tratados como en el Ensayo 1 para formar placas moldeadas por inyección. Después del moldeo por inyección, las placas fueron envejecidas a temperatura ambiente, al aire, durante aproximadamente 50 días y después se recubrieron electrolíticamente, inicialmente, con níquel procedente de un baño de níquel de Watts que tenía un pH de 4,0. Las placas recubiertas de este modo recibieron un revestimiento electrolítico y otros

30

tratamientos según se indica en la Tabla II, incluyendo o estando constituidos los primeros depósitos de níquel de Watts en cada una de las operaciones A a H, por el recubrimiento electrolítico inicial que se acaba de describir.

5 Los depósitos de níquel de Watts aplicados en las operaciones A a H fueron aplicados a un pH de aproximadamente 4. Las operaciones D y H eran según el procedimiento de la presente invención, pero las operaciones A a C y E a G no eran según el procedimiento de la presente invención.

10

TABLA II

<u>Operaciones</u>	<u>Tratamientos</u>
A	Níquel de Watts - 0,025 mm de espesor
B	(Níquel de Watts-0,025 mm de espesor), después (tratamiento catódico en ácido sulfúrico acuoso al 10% en peso, a 550 A/m <sup>2</sup> (amperes catódicos por metro cuadrado) durante 30 minutos)
15 C	(Níquel de Watts- 0,025 mm de espesor) después (0,38 $\mu$ m de cromo)
D	(Níquel de Watts-0,0025 mm) después (0,005 mm de cobre brillante CABU <sup>®</sup> ) después (0,018 mm de níquel de Watts) después (0,38 $\mu$ m de cromo)
20 E	(Níquel de Watts - 0,0025 mm) después (0,005 mm de cobre brillante CABU <sup>®</sup> ) después (0,018 mm de níquel de Watts) después (tratamiento catódico como en B)
F	(Níquel de Watts - 0,0025 mm) después (níquel semi-brillante Perflow <sup>®</sup> - 0,0225 mm) después (0,38 $\mu$ m de cromo)
25 G	(Níquel de Watts - 0,0025 mm) después (níquel brillante Udyllite <sup>®</sup> 66 - 0,0225 mm) después (0,38 $\mu$ m de cromo)
H	(Níquel de Watts - 0,0025 mm) después (0,005 mm de cobre brillante CABU <sup>®</sup> ) después (0,0175 mm de níquel brillante Udyllite 66 <sup>®</sup> ) después (0,38 $\mu$ m de cromo)
30	

TABLA II (cont)

<u>Operaciones</u>	<u>Tratamientos</u>
5	<sup>#</sup> CABU = Baño de cobreado Acido Brillante Udy- lite, un producto registrado de la Udylite Co., una división de Metal Fi- nishing Corp., Warren, Michigan Estados Unidos.
	<sup>##</sup> Perflow = Baño de niquelado semi-brillante (pH 3 a 5), un producto registrado de The Harshaw Chemical Co., División de Kewanee Oil Company, Cleveland, Ohio, Estados Unidos.
10	<sup>###</sup> Udylite 66 - Un baño de niquelado brillante (pH 3 a 5), un producto registrado de The Udylite Co.

Después de estos tratamientos, todas las placas  
fueron expuestas en una estufa de secado a 85°C durante 3  
horas, se retiraron de allí, y se desprendió el depósito  
electrolítico de los substratos de plástico para examinar  
el deterioro de la unión y la formación de la capa interfa-  
cial de color pardo. Los resultados se indican en la Tabla  
III.

20 TABLA III

<u>Operación</u>	<u>Carácter de la unión después de 3 horas a 85°C</u>
A	No hay deterioro de la unión
B	Se deteriora la unión y se encuentra presente una capa intermedia de color pardo.
25 C	No hay deterioro de la unión
D	No hay deterioro de la unión
E	No hay deterioro de la unión
F	La unión se deteriora de mala manera, y se en- cuentra presente una capa intermedia de color pardo
30 G	La unión se deteriora de mala manera y se encuen

TABLA III (Cont)

Operación      Carácter de la unión después de 3 horas a 85°C

tra presente una capa intermedia de color pardo

H      No hay deterioro de la unión.

5      La Tabla III muestra que en las operaciones A, D, E y H en que el desprendimiento de hidrógeno naciente se redujo al mínimo (A- no hay ensayo de cromo o hidrógeno) o donde se impidió que mediante una capa de barrera el hidrógeno naciente se pusiera en contacto con la unión níquel-substrato (D, E y H), se obtuvo una buena estabilidad de unión durante la exposición de 3 horas. La comparación de las operaciones C, F y G, muestra que los depósitos de níquel de Watts (C) proporcionan más protección contra el hidrógeno naciente formado durante la deposición de cromo que los níqueles tanto semi-brillante (F) como brillante (G). (El depósito de níquel de Watts en la Operación C tiene un espesor igual al espesor total del depósito de níquel de Watts, delgado, inicial, más la capa subsiguiente de níquel semi-brillante (F) y brillante (G)). La comparación de las Operaciones B y C muestra que los depósitos de Watts proporcionan, sin embargo, una protección insuficiente bajo condiciones de ensayo más rigurosas, lo que sugiere que en la Operación C un calentamiento adicional a 85°C podría producir por lo menos algún deterioro de la unión. La comparación de las Operaciones B y E demuestra la capacidad de una capa delgada de barrera de cobre para proporcionar protección contra el hidrógeno naciente, bajo condiciones de mayor demanda, y por consiguiente la estabilidad de la unión en la Operación D debería ser muy buena ya que la

10

15

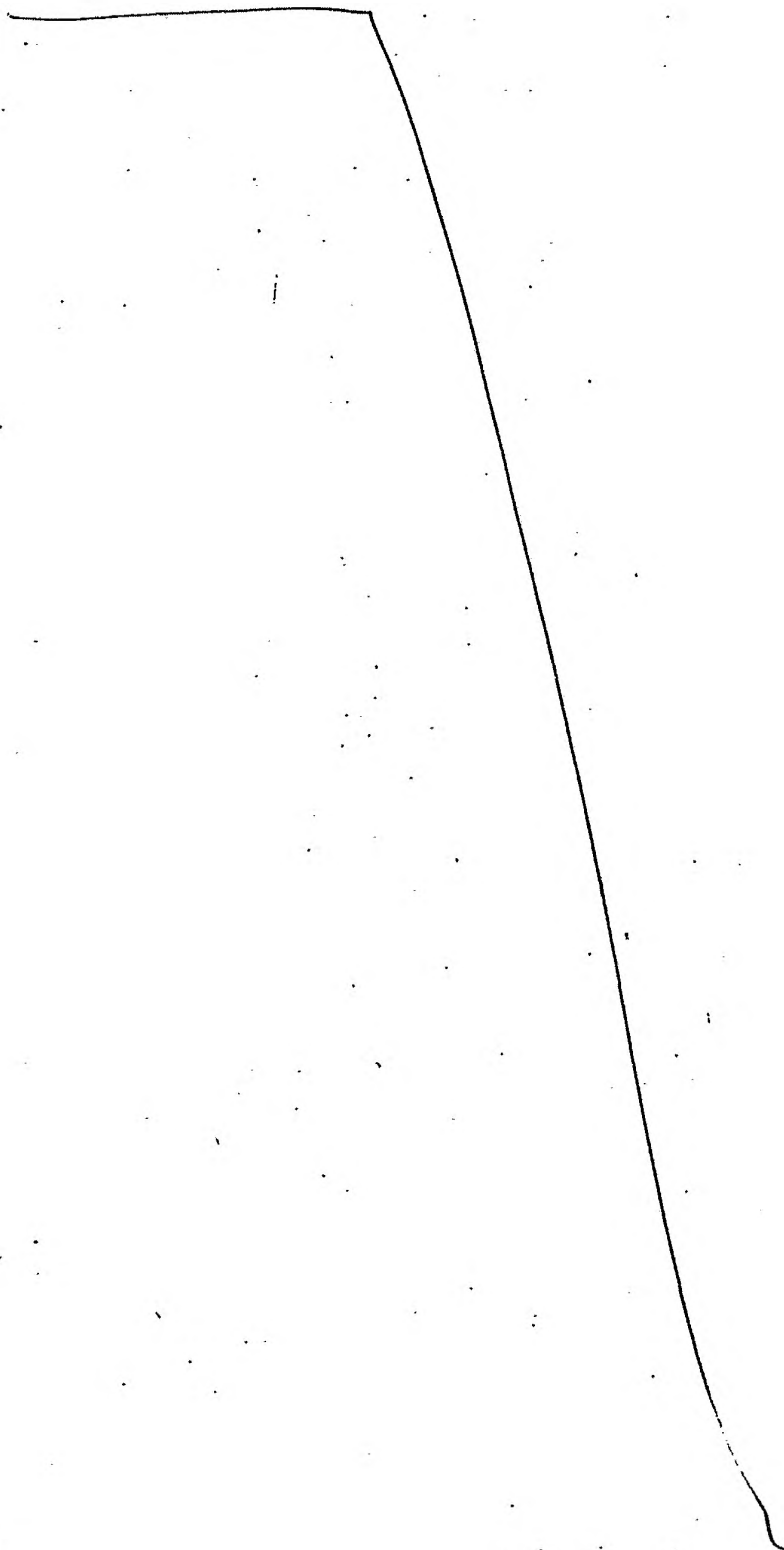
20

25

30

capa de barrera de cobre sólo ha tenido como objeto propor

cionar protección contra la menor cantidad de hidrógeno de  
positado simultáneamente con el cromo, en contraste con la  
situación de sólo hidrógeno en la Operación E.



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.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 431.240 concedida el 12 de Abril de  
1976 por: "Un procedimiento de electrodeposición" según las  
cuales para cromar una superficie constituida por una composición que tiene una resistividad de volumen inferior a  
1.000 ohm-cm, y que comprende negro de humo, azufre elemental o un compuesto que contiene azufre, y un polímero orgánico que puede unirse químicamente con azufre elemental  
15 o al menos con una parte del azufre del compuesto que contiene azufre, dichas mejoras comprenden que la superficie que ha de cromarse se revista electrolíticamente con un recubrimiento de un metal del Grupo VIII de la Tabla Periódica o una de sus aleaciones, este recubrimiento se cubra  
20 con una capa metálica de barrera substancialmente impermeable al hidrógeno a temperaturas hasta de 100°C, y el chapado de la superficie se completa mediante un depósito electrolítico adherente de cromo.

25 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, en las que la capa de barrera comprende una capa o capas de cobre, plata, oro, zinc, estaño, plomo, bismuto, antimonio o aluminio, o una mezcla de dos o más de éstos.

30 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª ó 2ª,

5 aplicadas a una superficie que contiene un polímero que consta de una composición moldeada o compuesta en la que antes de aplicar el recubrimiento de metal del grupo VIII o aleación, la superficie se trata para destruir alguno o la totalidad de cualesquiera radicales libres inestables generados al moldear o componer la composición.

4ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, en las que el tratamiento se efectúa dejando al aire a temperatura ambiente durante un día o más.

10 5ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, en las que el tratamiento que se efectúa dejando al aire va seguido de un tratamiento con una llama.

15 6ª.- Mejoras según la reivindicación 3ª, en las que el tratamiento se efectúa con una llama o con un ácido oxidante, por ozonización en una descarga eléctrica, o calentando a una temperatura inferior a la del intervalo de fusión de la composición.

20 7ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el revestimiento electrolítico con el recubrimiento de metal del Grupo VIII o aleación se lleva a cabo de tal modo que se reduce al mínimo la formación de hidrógeno nascente.

25 8ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el metal del Grupo VIII es níquel.

30 9ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que se deposita electrolíticamente una capa de níquel sobre la capa de barrera y el depósito electrolítico adherente de cromo se deposita sobre la capa de níquel.

10ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la composición de polímero incluye un homopolímero o copolímero, substancialmente saturado, olefínico o poliolefínico no conjugado.

5 11ª.- Mejoras según la reivindicación 10ª, en las que el polímero es un homopolímero de etileno, propileno o butileno, o un copolímero de dos o los tres de ellos.

12ª.- Mejoras según la reivindicación 11ª, en las que la composición de polímero incluye polipropileno.

10 13ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la composición contiene azufre elemental que se encuentra presente en una cantidad que no excede de 0,7% en peso, basada en el peso de la composición.

15 14ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que la composición contiene azufre elemental y una cantidad de disulfuro de benzotiacilo que no excede del 1% en peso, basada en el peso de la composición.

20 15ª.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 431.240, CONCEDIDA el 12 de Abril de 1976, por: "Un procedimiento de electrodeposición".

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

25 Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26. NOV. 1977

P.A.

Alberto de Elaburu  
Por Poder,

181177

R.R.R.