



ESPAÑA

10	ES	11	NUM	485223	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en el presente documento de descripción y en el contenido de la Memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		953.153	20-10.78		ESTADOS UNIDOS

34	FECHA DE PUBLICIDAD	31	CLASIFICACION INTERNACIONAL	32	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25D 5/56		

34	TITULO DE LA INVENCION
	UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UN SUBSTRATO PLASTICO POLIMERICO

37	SOLICITANTE (ES)
	OXY METAL INDUSTRIES CORPORATION

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	21441 Hoover Road, Warren Michigan 48089 ESTADOS UNIDOS

38	INVENTOR (ES)
	Donald Alan Arcilesi y Warren Russell Doty

39	TITULAR (ES)

40	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Un procedimiento para el tratamiento de un substrato plás-  
tico polimérico para hacerlo receptivo a los depósitos no  
electrolíticos, cuyo procedimiento comprende las operaciones  
5 de mordentar el substrato, enjuagar y activar el substrato  
mordentado con un complejo ácido de estaño-paladio, enjuagar  
y después acelerar el substrato activado empleando una solu-  
ción acelerante acuosa mejorada que contiene una alquilamina  
sustituida compatible soluble. La solución acelerante mejo-  
10 rada es estable, fácil de controlar, tolerante a las impurezas  
metálicas presentes en la solución, inhibe la deposición en  
la rejilla y es de uso versátil.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Antes de ahora se han utilizado o propuesto diversos mé-  
todos para la aplicación de depósitos metálicos en la tota-  
lidad o en parte de la superficie de piezas de plástico po-  
limérico. Estos procedimientos están constituidos convencio-  
nalmente por varias etapas de pre-tratamiento consecutivas  
para hacer que el substrato plástico sea receptivo a la apli-  
20 cación de un depósito no electrolítico, después de lo cual  
la pieza recubierta con el depósito puede ser procesada me-  
diante operaciones convencionales de electrodeposición para  
aplicar una o varias capas metálicas suplementarias sobre la  
totalidad o las partes seleccionadas del substrato plástico.  
25 Convencionalmente, las etapas de pre-tratamiento empleadas  
incluyen una etapa o serie de etapas de limpieza, si es nece-  
sario, para eliminar las películas superficiales o las sus-  
tancias contaminantes, seguidas de una etapa de mordentado  
ácido acuoso empleando una solución de cromo hexavalente pa-  
30 ra conseguir la aspereza o textura superficial deseada que

1 aumenta la inmovilización mecánica entre el sustrato y el de  
pósito metálico a aplicar sobre el mismo. El sustrato morden  
tado se somete a uno o varios tratamientos de enjuague para  
5 extraer y separar cualquier ion cromo hexavalente residual en  
contrado sobre las superficies del sustrato, que también pue  
den incluir una etapa de neutralización utilizando agentes re  
ductores para convertir prácticamente cualquier ion cromo he  
xavalente residual al estado trivalente. El sustrato morden  
tado es después sometido a un tratamiento de activación en  
10 una solución ácida acuosa que contiene un complejo de estaño-  
paladio para formar centros activos sobre la superficie del  
sustrato, seguido de una o más etapas de enjuague después de  
lo cual la superficie activada es sometida a un tratamiento  
15 acelerante en una solución acuosa para extraer cualquier cons  
tituyente o compuesto de estaño residual situado sobre la su  
perficie del sustrato. La pieza plástica acelerada se enjua  
ga de nuevo con agua y después se somete a una operación de  
deposición no electrolítica de cualquiera de los tipos conoci  
dos en este campo para aplicar una chapa metálica, como cobre,  
20 níquel o cobalto, sobre la totalidad o sobre ciertas áreas se  
leccionadas de la misma, después de lo cual la pieza se enjua  
ga y a continuación se somete a las operaciones convenciona  
les de electrodeposición.

25 Son típicos de estos procesos de deposición sobre plásti  
cos los descritos en las patentes estadounidenses 3.622.370,  
3.961.109 y 3.962.497, a las que remitimos para más detalles  
sobre el procedimiento. Esta invención también es aplicable  
a los procedimientos del tipo anterior y se dirige específica  
30 mente a una solución acuosa acelerante mejorada que proporci  
ona beneficios y ventajas hasta ahora inalcanzables mediante

1 las prácticas de la técnica anterior.

5 Un problema constante asociado a la electrodeposición de  
substratos poliméricos ha sido el control cuidadoso de las  
etapas de activación y aceleración para conseguir un substrato  
plástico que sea receptivo a la solución de deposición no  
electrolítica subsiguiente con objeto de obtener un cubrimien  
to del 100 % con una capa metálica conductora, adherente al  
substrato y desprovista de cualquier discontinuidad del cubri  
miento o "saltaduras". La presencia de estas discontinuidades  
10 o saltaduras da lugar a piezas plásticas que, cuando se elec  
tronrecubren posteriormente, contienen zonas sin recubrir o  
irregularidades en el depósito metálico que las hacen inadec  
uadas para la aplicación final deseada.

15 Se ha observado que los substratos plásticos mordentados  
y activados que emplean como activante un complejo de estaño-  
paladio y que no han sido acelerados o que han sido sometidos  
a un tratamiento acelerante en un acelerante débil, no se re  
cubren o sólo se recubren parcialmente en la subsiguiente eta  
pa de deposición no electrolítica. Estas piezas se denominan  
20 habitualmente "sub-aceleradas". Por otra parte, cuando estas  
piezas son aceleradas en una solución acelerante que es dema  
siado fuerte o demasiado agresiva, la deposición no electrolí  
fica también es adversamente afectada como pone en evidencia  
las discontinuidades o saltaduras y en algunos casos la ausen  
25 cia total de depósito. En estos casos, se dice que las piezas  
están "sobre-aceleradas". Por consiguiente, es importante que  
la solución acelerante empleada sea cuidadosamente controlada  
para proporcionar el grado requerido de aceleración con obje  
30 to de conseguir depósitos no electrolíticos continuos y uni  
formes de manera constante.

1           Se ha observado que las soluciones acelerantes de los ti  
pos conocidos antes de ahora son extraordinariamente sensibles  
a la presencia de iones metálicos contaminados arrastrados de  
5           otras etapas del proceso o inherentemente presentes en la so  
lución acelerante. Por ejemplo, los iones cromo hexavalentes,  
aunque se enjuague intensamente y se neutralice bien, son  
arrastrados a la solución acelerante subsiguiente por oclu-  
sión en las piezas plásticas que están siendo procesadas así  
como por exudación a través de las cuarteaduras o aperturas  
10           del recubrimiento protector de plastisol convencionalmente em  
pleado sobre parte de las rejillas de trabajo. Análogamente,  
los compuestos de estaño son arrastrados desde la etapa de ac  
tivación anterior, lo que afecta adversamente al tratamiento  
acelerante. La presencia de iones férricos y cúpricos a con-  
15           centraciones relativamente bajas, por ejemplo solamente 10  
ppm y 20 ppm, respectivamente, altera notablemente la agresi  
vidad de la solución acelerante, haciéndola inadecuada para  
nuevo uso. Los iones férricos constituyen un contaminante nor  
mal del agua empleada para la preparación de las diversas so-  
20           luciones acuosas y son también introducidos por disolución de  
los componentes de acero inoxidable de la rejilla de trabajo  
sobre las que están suspendidas las piezas plásticas. Además,  
los iones férricos son introducidos por el ataque oxidante de  
los tanques de acero a través de las imperfecciones del recu-  
25           brimiento protector de plástico en las que entra la solución  
y también por la herrumbre convencional presente en el medio  
de deposición. Los iones cobre son análogamente introducidos  
a través del sistema acuoso que incluye las cañerías de cobre  
y las barras de distribución de cobre adjuntas a los receptá-  
30           culos de tratamiento, por disolución de las lengüetas de la re

1 jilla así como por arrastre y exudación desde las rejillas co  
mo resultado de la presencia de cobre residual sobre las reji  
llas, debido a las operaciones de deposición de cobre. Esta  
contaminación residual de las rejillas no puede ser completa-  
5 mente eliminada aunque éstas se limpien vigorosamente al fi-  
nal de cada ciclo de deposición. En muchos casos, la contami-  
nación por iones férricos y cúpricos también es introducida  
como impurezas inherentes de los productos químicos empleados  
para preparar las diversas soluciones, incluida la solución  
10 acelerante.

En cualquier caso, la presencia de estos iones férricos,  
cúpricos y de cromo hexavalente en cantidades incluso relati-  
vamente muy pequeñas ha afectado adversamente al tratamiento  
acelerante y hasta ahora ha ocasionado el desechamiento y  
15 reemplazamiento de la solución acuosa acelerante después de  
un corto período de tiempo de operación.

Esta invención resuelve los problemas e inconvenientes  
asociados a los procedimientos de deposición sobre artículos  
de plástico y especialmente a la aceleración de los mismos,  
20 mediante la provisión de una solución que es estable, fácil  
de controlar, tolerante a la presencia de dichas impurezas me-  
tálicas convencionales, que además inhibe la deposición sobre  
el recubrimiento protector de la rejilla de plástico y que es  
de aplicación versátil en una amplia variedad de materiales  
25 de plástico convencionales susceptibles de ser recubiertos  
con un depósito.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

Los beneficios y ventajas de esta invención se consiguen  
mediante un procedimiento en el que un sustrato plástico po-  
30 limérico es tratado para hacerlo receptivo a un depósito no

1 electrolítico y comprende las operaciones de mordentar el  
substrato plástico con una solución acuosa ácida que contiene  
iones cromo hexavalentes, después de lo cual el substrato mor-  
5 dentado es enjuagado una o varias veces. El substrato morden-  
tado resultante es después activado con un complejo ácido de  
estaño-paladio y enjuagado. A continuación, el substrato plás-  
tico activado se pone en contacto con una solución acelerante  
mejorada que contiene una alquilamina sustituida compatible,  
soluble en agua, que se encuentra en cantidad suficiente para  
10 formar complejo prácticamente con la totalidad de los iones  
metálicos reducibles contaminantes presentes, tales como io-  
nes cúpricos y férricos, para extraer cualquier constituyente  
de estaño residual presente sobre la superficie del substrato  
activado. Convencionalmente, la alquilamina sustituida puede  
15 encontrarse a una concentración comprendida aproximadamente  
entre 0,001 a 100 g/l, siendo preferidas unas proporciones de  
aproximadamente 0,01 a 10 g/l. La solución acelerante que con-  
tiene la amina acuosa contiene también iones de ácidos minera-  
les y/o sales alcalinas solubles en agua de los mismos, a con-  
20 centraciones de hasta 120 g/l y puede contener también un  
agente reductor para reducir cualquier cromo hexavalente pre-  
sente al estado trivalente y también puede contener un agente  
tensoactivo para producir una reacción superficial más unifor-  
me.

25 El procedimiento que utiliza la solución acelerante puede  
ser realizado a temperaturas comprendidas entre la ambiente  
y unos 160°F (71°C), siendo preferidas unas temperaturas com-  
prendidas aproximadamente entre 135 y 150° F (57,2 y 65,6°C).  
Habitualmente son satisfactorios unos períodos de tiempo de  
30 unos 30 segundos hasta unos 5 minutos, que varían con el tipo

1 de substrato plástico, el grado de activación del mismo, la  
temperatura de la solución activante y otras variables re-  
lacionadas con éstas. La solución activante opera en la re-  
gión ácida de pH 0 a pH aproximadamente neutro y preferible-  
5 mente a un pH inferior a 1.

Otros beneficios y ventajas de esta invención resul-  
tarán evidentes en la lectura de la descripción detallada  
de las realizaciones preferidas, en combinación con los  
ejemplos que se acompañan.

10 DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El procedimiento de esta invención es aplicable a cual-  
quiera de los diversos plásticos recubribles o plásticos  
poliméricos, entre los que se encuentran los de acrilonitri-  
lo-butadieno-estireno (ABS), éteres poliarílicos, óxido de  
15 polifenileno, nylon y similares. Las piezas de plástico po-  
limérico son habitualmente sometidas a un tratamiento de  
limpieza para eliminar cualquier contaminación superficial,  
que puede incluir además un tratamiento con un disolvente  
orgánico, en algunos casos, para volver hidrófilo el subs-  
trato durante la subsiguiente etapa de mordentado con ácido  
20 crómico. Habitualmente, la etapa de limpieza se realiza em-  
pleando una solución acuosa alcalina de remojo, seguido de  
contacto con un disolvente orgánico que puede estar consti-  
tuido por un sistema monofásico o por una emulsión acuosa  
25 de un disolvente orgánico. Después la pieza limpia se enjua-  
ga bien con agua y a continuación se somete a un tratamien-  
to de mordentado en una solución acuosa ácida que contiene  
iones cromo hexavalentes y un ácido, como ácido sulfúrico,  
para efectuar el mordentado de su superficie. La concentra-  
30 ción específica de la solución mordiente, la temperatura y

1 la duración del tratamiento varían con el tipo específico de  
substrato plástico y, por consiguiente, los parámetros de la  
etapa de mordentado están indicados por los procesos bien co  
nocidos y practicados en este campo.

5 Después de la etapa de mordentado, el substrato polimé  
rico mordentado se somete a uno o más enjuagados con agua  
y también puede incluirse una etapa de neutralización utili  
zando una solución acuosa que contiene un agente reductor pa  
ra efectuar la reducción de cualquier ion cromo hexavalente  
10 contaminante residual al estado trivalente. Un tratamiento  
de neutralización típico está descrito en la patente estado  
unidense 3.962.497, cuyas enseñanzas se incorporan aquí por  
referencia. Después de la neutralización, si es que se em  
plea, el substrato se enjuaga de nuevo con agua y a continua  
15 ción se somete a un tratamiento de activación empleando una  
solución acuosa ácida que contiene un complejo de estaño-pa  
ladio de los diversos tipos conocidos en este campo. Un tra  
tamiento típico de activación en una etapa está descrito en  
la patente estadounidense 3.011.920 y en la patente estado  
20 unidense 3.532.518, cuya esencia se incorpora aquí por refe  
rencia.

25 Después del tratamiento de activación, el substrato po  
limérico activado se somete a un o a una serie de tratamien  
tos distintos de enjuagado con agua fría, después de lo cual  
se somete a aceleración en una solución acuosa de acuerdo con  
la práctica de esta invención, que es descrita con más deta  
lle más adelante. Después de la aceleración, la pieza se en  
juaga con agua fría y a continuación se somete a deposición  
30 no electrolítica para aplicar una capa metálica conductora,  
continua y adherente, por ejemplo de cobre, níquel o cobal-

1 to, sobre la totalidad o zonas seleccionadas de su superfi-  
cie. La etapa de deposición no electrolítica se realiza de  
acuerdo con prácticas muy conocidas y bien establecidas em-  
5 pleando una solución acuosa que contiene un agente reductor  
y una sal reducida del metal que ha de ser depositado sobre  
la superficie. Después de la etapa de deposición no electro-  
lítica la pieza se somete a uno o varios tratamientos de en-  
juagado con agua y a continuación se encuentra en condicio-  
nes adecuadas para la electrodeposición convencional, emplean-  
do los procedimientos normales de aplicación de una o varias  
10 capas superpuestas sobre el substrato polimérico.

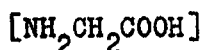
Con objeto de conseguir la deposición selectiva sobre  
solamente ciertas zonas de los artículos de plástico polimé-  
rico, es práctica habitual aplicar un recubrimiento antide-  
15 posición sobre las zonas que no desean ser recubiertas,  
antes o después de la etapa de limpieza. Puede emplearse pa-  
ra este fin cualquiera de las composiciones antideposición  
comerciales. Esta invención también proporciona ventajas en  
este aspecto al conseguir una aceleración apropiada del subs-  
trato plástico que ha de ser recubierto al mismo tiempo que  
20 inhibe o elimina prácticamente por completo la deposición so-  
bre dichas zonas antideposición.

La solución acelerante de esta invención está constituí-  
da por una solución acuosa que contiene como constituyentes  
25 esenciales una alquilamina sustituida compatible, soluble en  
agua, que puede encontrarse a una concentración de 0,001 a  
100 g/l y preferiblemente de 0,01 a 10 g/l. La alquilamina  
sustituida se caracteriza además por ser compatible con el  
constituyente de paladio que se encuentra sobre la superficie  
30 plástica así como con el propio material polimérico y por ser efi-

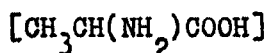
1     caz para formar complejos con cualquier ion férrico y cúprico  
presente, reduciendo así su potencial de oxidación e impidiendo  
do la oxidación del constituyente de paladio sobre el substrato.  
La alquilamina sustituida incluye también sus sales metá  
5     licas alcalinas y sus derivados. El término "metal alcalino"  
se utiliza aquí en su sentido más amplio, incluyendo tanto  
los metales alcalinos como el ion amonio.

10     Son ejemplos típicos de las alquilaminas sustituidas  
adecuadas para uso en la práctica de esta invención las si-  
guientes:

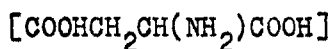
Glicina



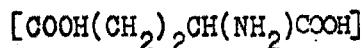
Alanina



15     Acido aspártico

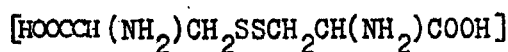


Acido glutámico

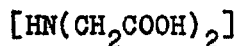


Cistina

20

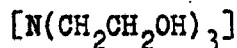


Acido nitrilodiacético

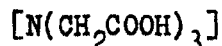


Trietilamina

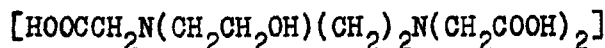
25



Acido nitrilotriacético

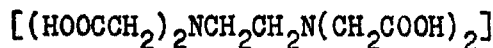


Acido N-hidroxietilenediaminotetraacético (HEDTA)



Acido etilendiaminotetraacético (EDTA)

30





1 alcalinos para introducir los iones sulfato y bisulfato en la  
solución acelerante. El ácido nítrico y sus sales de metales  
alcalinos y los ácidos del fósforo y sus sales de metales al-  
5 calinos también son adecuados. La presencia de estos aniones  
facilita todavía más la extracción y solubilización de los  
compuestos o constituyentes de estaño residual sobre las su-  
perficie del substrato polimérico activado. Típicamente, por  
lo menos una parte de los aniones halógeno y sulfato puede  
ser introducida a través de sales como cloruro sódico, sulfa-  
10 to sódico, bisulfato sódico y similares. Convencionalmente  
la inclusión de estos constituyentes ácidos complementarios  
puede realizarse para que el pH de la solución acelerante re-  
sultante oscile entre 0 y aproximadamente la neutralidad y  
preferiblemente para obtener un pH inferior a 1. La concentra-  
15 ción total de aniones ácidos es controlada habitualmente den-  
tro de unos límites que pueden llegar hasta 120 g/l aproxima-  
damente, siendo preferidas unas concentraciones de 40 a 90  
g/l aproximadamente. Cuando se emplean los aniones fluoruro  
y/o nitrato, su concentración total en la solución no debe  
20 pasar de unos 10 g/l debido a su actividad relativamente alta  
frente al substrato plástico.

De acuerdo con otra realización de esta invención, es  
preferible incorporar además una cantidad efectiva controlada  
de un agente reductor a la solución acuosa acelerante con ob-  
25 jeto de reducir cualquier ion cromo hexavalente residual al  
estado trivalente. Los agentes reductores adecuados son los  
compatibles con los otros constituyentes de la solución ace-  
lerante e incluyen los azúcares reductores, hidrazina, oxala-  
tos, hipofosfitos de metales alcalinos, sales de hidroxilami-  
30 na y similares. Entre los anteriores, se prefieren como agen-

1 tes reductores las sales de hidroxilamina del tipo descrito  
en la patente estadounidense 3.962.497 que incluyen el hidro-  
cloruro de hidroxilamina,  $[\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}]$ , sulfato ácido de hidro-  
xilamonio  $[\text{NH}_2\text{OH}.\text{H}_2\text{SO}_4]$ , sulfato de hidroxilamonio  
5  $[(\text{NH}_2\text{OH})_2.\text{H}_2\text{SO}_4]$  y compuestos similares. Estos agentes reduc-  
tores pueden ser empleados habitualmente a concentraciones  
de 0,005 a 10 g/l aproximadamente.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención,  
la solución acuosa ácida puede contener una cantidad contro-  
lada de un agente tensoactivo para aumentar la uniformidad de  
10 la reacción con el sustrato consiguiéndose una aceleración  
uniforme del mismo. Los agentes tensoactivos adecuados son  
los conocidos en este campo que sean compatibles con los otros  
constituyentes del baño. Estos agentes tensoactivos, cuando  
15 se emplean, pueden utilizarse a concentraciones de hasta unos  
5 g/l.

La solución acelerante puede emplearse a temperaturas que  
oscilan aproximadamente entre la ambiente ( $65^\circ\text{F}$ ,  $18^\circ\text{C}$ ) y tem-  
peraturas inferiores al punto de ebullición de la solución.  
20 Normalmente la solución acelerante se encuentra en tanques de  
tratamiento que incorporan un forro protector de plastisol y,  
por razones prácticas, se emplean temperaturas hasta de unos  
 $160^\circ\text{F}$  ( $71^\circ\text{C}$ ) para evitar cualquier degradación térmica o des-  
composición de dichos forros protectores. De acuerdo con una  
25 práctica preferida, la solución acuosa acelerante se emplea  
a temperaturas que oscilan aproximadamente entre  $135$  y  $150^\circ\text{F}$   
( $57,2$  y  $65,6^\circ\text{C}$ ), que permiten unos tiempos de tratamiento ra-  
zonables compatibles con los ciclos de operación del sistema  
de deposición continua.

30 La solución acuosa acelerante puede ser aplicada al subs-

1 trato plástico activado mediante diversas técnicas, de las  
cuales constituye una práctica preferida la inmersión de las  
piezas de plástico en la solución. Generalmente pueden emplear  
se unos tiempos de inmersión de unos 15 segundos hasta unos  
5 30 minutos, aunque para la mayoría de los materiales plásti-  
cos y de las configuraciones de las piezas son satisfactorios  
unos períodos de tiempo comprendidos entre los 30 segundos y  
unos 5 minutos empleando soluciones a una temperatura de unos  
135 a 150°F (57,2 a 65,6°C). El período de tiempo específico  
10 puede variar algo según la naturaleza del material plástico,  
el grado de activación de los substratos poliméricos y la tem-  
peratura de la solución. Típicamente, para los plásticos del  
tipo ABS, son satisfactorios unos tratamientos acelerantes de  
unos 30 segundos a unos 90 segundos, a temperaturas de 135 a  
15 150°F (57,2 a 65,6°C) aproximadamente.

Para ilustrar todavía más el procedimiento de esta inven-  
ción se incluyen los siguientes ejemplos. Se sobreentiende  
que estos ejemplos se dan con fines ilustrativos y no se pre-  
tende que limiten el alcance de la invención tal como aquí se  
20 describe y se establece en las reivindicaciones del apéndice.

EJEMPLO 1

Una serie de paneles de ensayo, de un tamaño nominal de  
unas 3 x 4 pulgadas por 1/10 pulgadas de espesor, constituido  
por un plástico ABS recubrible, se someten a un pretratamien-  
to y una deposición no electrolítica como se describe más ade-  
25 lante. Una serie de estos paneles esta formada por un plásti-  
co ABS comercial denominado PG 298 de la Monsanto Chemical,  
mientras que otro plástico ABS es un producto comercial deno-  
minado EP-3510 Marbon Cyclocac de la Borg-Warner Chemicals.  
30 Además, también se tratan unas piezas de ensayo constituidas

1 por una resina de óxido de polifenileno modificado. La resina  
de óxido de polifenileno es un producto comercial denominado  
Noryl TN-235 de la General Electric Company.

5 Después de la limpieza adecuada, los paneles y piezas de  
plástico se mordentan en una solución acuosa ácida que contie  
ne 356 g/l de ácido crómico, 412 g/l de ácido sulfúrico y 0,2  
g/l de un agente humectante perfluorado, que se encuentra en  
el mercado con el nombre de FC-98 de la Minnesota Mining and  
Manufacturing Company. Las piezas y paneles se sumergen duran  
10 te un período de 5 minutos en la solución mordiente acuosa  
mantenida a 160°F (71°C) mientras se agita con aire. Una vez  
terminado el tratamiento de mordentado, se sacan las piezas  
y paneles y se enjuagan con agua fría del grifo durante un pe  
ríodo de 30 segundos. Las piezas enjuagadas se neutralizan  
15 después en una solución acuosa que contiene 18 g/l de ácido  
clorhídrico y 3 g/l de sulfato de hidroxilamina. El tratamien  
to de neutralización se realiza durante un minuto, agitando  
con aire y a una temperatura de la solución de unos 100°F  
(38°C).

20 Después de la neutralización, los paneles y piezas se en  
juagan con agua fría y se someten a un tratamiento de activa  
ción en una solución acuosa ácida que contiene 0,77 g/l de pa  
ladio, 9 g/l de cloruro de estaño, 35,2 g/l de ácido clorhí  
drico y 192 g/l de cloruro sódico. Se emplea un tratamiento  
25 de activación de unos 3 minutos a una temperatura de la solu  
ción de 90°F (32°C). Después las piezas se enjuagan con agua  
fría del grifo y se someten a una solución acelerante descri  
ta más adelante.

30 Después de la aceleración, las piezas se enjuagan de nue  
vo con agua fría y se someten a una operación de deposición

1 no electrolítica para aplicar sobre las mismas una chapa de níquel, empleando un baño acuoso que contiene 12 g/l de hexahidrato de cloruro de níquel  $[\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , 18 g/l de hipofosfito sódico  $[\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , y 9 g/l de ácido cítrico. La deposición no electrolítica se realiza a unos 85°F (29°C) durante un período de 5 minutos. Las piezas recubiertas no electrolíticamente se sacan de la solución, se enjuagan con agua fría y después se inspeccionan para determinar la naturaleza de la deposición electrolítica obtenida.

5  
10 De acuerdo con este ejemplo, la solución acuosa acelerante empleada es formulada disolviendo 1 g de la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetraacético en un litro de agua desionizada junto con 45 g/l de ácido sulfúrico, 40 g/l de cloruro sódico y 1 g/l de sulfato de hidroxilamonio. Las piezas y paneles experimentales de plástico se sumergen en esta solución acelerante durante un período de un minuto y medio, a una temperatura de 130°F (54,4°C), agitando con aire.

15  
20 Las piezas y paneles níquelados no electrolíticamente resultantes, producidos como se ha descrito aquí, son inspeccionados y se observa que presentan un depósito metálico lustroso y uniforme.

#### EJEMPLO 2

25  
30 Unos paneles y piezas experimentales de ABS, constituidos por el polímero de óxido de polifenileno modificado descrito en el Ejemplo 1, son acelerados en una solución acuosa ácida acelerante que contiene 30 g/l de ácido sulfúrico, 15 g/l de cloruro sódico y N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)etilendiamina. Los paneles y piezas de plástico activados y enjuagados con agua se sumergen en esta solución acelerante durante minuto y medio a 130°F (54,4°C), agitando neumática o mecá

1 nicamente. Las piezas y paneles resultantes, una vez termina-  
da la operación de niquelado no electrolítico, están cubier-  
tas por depósitos de níquel metálico uniformes y lustrosos.

5 Empleando agua desionizada para preparar la solución ace-  
lerante, se evita la presencia de iones férricos o cúpricos  
contaminantes. Se ha observado que se obtienen depósitos de ní-  
quel no electrolíticos de calidad similar empleando esta so-  
lución sin incorporarle la alquilamina sustituida. Sin embar-  
go, por adición de 20 mg/l de hierro trivalente, introducido  
10 en forma de cloruro férrico en la solución, el recubrimiento  
no electrolítico de níquel se reduce aproximadamente en un  
90 %. Por el contrario, cuando se introduce un equivalente de  
20 mg/l de hierro trivalente en la solución acelerante que  
contiene la alquilamina sustituida, el recubrimiento de níquel  
15 no electrolítico se reduce solamente en un 10 % aproxima-  
damente.

### EJEMPLO 3

20 Los mismos paneles y piezas de plástico descritos en el  
Ejemplo 1 se procesan de acuerdo con la secuencia descrita en  
dicho Ejemplo 1, a excepción de que se emplea una solución  
acelerante que contiene 30 g/l de ácido sulfúrico, 15 g/l de  
cloruro sódico y 2 g/l de la sal tetrasódica del ácido etilen-  
diaminotetraacético (EDTA). Los paneles experimentales y las  
25 piezas de plástico se sumergen en esta solución acelerante du-  
rante períodos de tiempo de 30 segundos a 30 minutos, a tem-  
peraturas que oscilan entre 70 y 150°F (21 y 65,6°C). En to-  
dos los casos, se forman rápidamente depósitos de níquel me-  
tálico lustrosos y uniformes, durante la subsiguiente etapa  
de deposición no electrolítica.

30 La solución acuosa acelerante es modificada además por

1 adición de 200 mg/l de iones cúpricos, introducidos en forma  
de cloruro de cobre y 10 mg/l de iones férricos, introducidos  
en forma de cloruro férrico. De nuevo se obtiene un depósito  
de níquel no electrolítico satisfactorio y se observa que no  
5 se produce deposición en la rejilla sobre el recubrimiento  
protector de plastisol durante las operaciones de deposición  
no electrolíticas.

Se prepara otra solución acuosa acelerante como antes pe-  
ro omitiendo la alquilamina sustituida. Procesando los pane-  
10 les y piezas de plástico experimentales mediante la secuencia  
descrita en el Ejemplo 1, se produce una deposición en la re-  
jilla del 50 % al 100 % durante la subsiguiente operación de  
depósito no electrolítico de níquel. La adición de 200 mg/l  
de iones cúprico y 10 mg/l de iones férricos a la solución  
15 acelerante desprovista de alquilamina sustituida hace que  
prácticamente no se deposite níquel sobre los paneles y pie-  
zas experimentales.

#### EJEMPLO 4

Una cuarta serie de paneles experimentales y piezas de  
20 plástico se procesa mediante la secuencia descrita en el Ejem-  
plo 1, a excepción de que se emplea una solución acuosa ace-  
lerante que contiene 40 g/l de ácido sulfúrico, 15 g/l de clo-  
ruro sódico y 10 g/l de glicina. Durante la operación de ace-  
leración los paneles experimentales y las piezas de plástico  
25 se sumergen durante un período de 90 segundos a  $130^{\circ}\text{F}$  ( $54,4^{\circ}\text{C}$ ).  
Se observa que los paneles y piezas, una vez completada la  
operación de deposición no electrolítica contienen depósitos  
de níquel metálico lustrosos y uniformes. La adición de 20  
mg/l de iones férricos a la solución acelerante no afecta sig-  
30 nificativamente a la calidad de los depósitos de níquel no

1 electrolítico obtenidos. Sin embargo, la adición de una cantidad  
equivalente de iones férricos a la solución acelerante de este ejemplo desprovista del aditivo glicina hace que se  
5 produzca poco o ningún depósito metálico de níquel sobre los paneles y piezas experimentales una vez terminada la operación de deposición no electrolítica.

#### EJEMPLO 5

Una quinta serie de paneles experimentales y piezas de plástico se procesa mediante la secuencia descrita en el Ejemplo 1, a excepción de que se emplea una solución acuosa acelerante que contiene 50 g/l de bisulfato sódico, 58 g/l de cloruro sódico y 0,016 g/l de la sal tetrasódica de EDTA.

La operación de aceleración se realiza empleando la solución acelerante antes descrita, durante un período de 90 segundos a una temperatura de 130°F (54,4°C). Se obtienen depósitos metálicos de níquel lustrosos y uniformes durante la subsiguiente operación de deposición de níquel sin electrodos

Los excelentes resultados citados se obtienen a pesar del hecho de que la calidad comercial del bisulfato sódico empleado contiene 0,0276 % en peso de hierro como contaminante normal. Por consiguiente la solución acelerante contiene 13,8 mg/l de iones férricos.

Se prepara una solución acelerante similar pero sin agregar la alquilamina sustituida. En este caso, los paneles experimentales y las piezas de plástico resultantes al final de la operación de deposición no electrolítica contienen depósitos oscuros de baja integridad del metal y un cubrimiento de solamente alrededor del 85 % de la superficie plástica. Por adición de 5 mg/l de iones cúprico a esta misma solución, el cubrimiento se reduce todavía más a solamente un 70 %. La adición

1 ción de 10 mg/l de iones cúprico produce una nueva reducción  
del cubrimiento por níquel a solamente el 10 % de la superfi-  
cie de los paneles y piezas. La nueva adición de iones cúpri-  
co para llegar a una concentración final de 20 mg/l produce  
5 un depósito de níquel prácticamente igual a cero. Sin embargo,  
por adición de 1 g/l de la sal tetrasódica de EDTA a esta so-  
lución que contiene 20 mg/l de iones cúpricos y los 13,8 mg/l  
de iones férricos se logra un inmediato reestablecimiento de  
los depósitos de níquel no electrolíticos, obteniéndose cubri-  
10 mientos de como mínimo el 98 % al 100 % de las superficies  
plásticas.

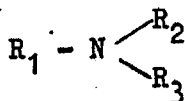
Aunque es evidente que la invención aquí descrita está  
bien calculada para conseguir los beneficios y ventajas antes  
indicados, se observará que la invención es susceptible de mo-  
15 dificaciones, variaciones y cambios sin apartarse del espíri-  
tu y alcance de la misma.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita debe-  
rá recaer sobre las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

20 1. En un procedimiento para el tratamiento de un substrato  
plástico polimérico para hacerlo receptivo a los depósitos  
no electrolíticos, que comprende las operaciones de mordentar  
el substrato con una solución acuosa ácida que contiene iones  
cromo hexavalente, enjuagar y activar el substrato mordentado  
25 con un complejo ácido de estaño-paladio, enjuagar y acelerar  
el substrato activado, la mejora que consiste en poner en con-  
tacto el substrato activado, durante la operación de acelera-  
ción, con una solución acuosa ácida acelerante con un pH de  
0 a 7 aproximadamente, que contiene una alquilamina sustituí-  
30 da compatible, soluble en agua, presente a una concentración

1 efectiva para formar complejos prácticamente con la totalidad  
de los iones cúpricos y férricos contaminantes presentes y ex-  
traer cualquier constituyente de estaño residual presente so-  
bre la superficie del substrato activado, un anion de un áci-  
5 do mineral o sales metálicas alcalinas del mismo, presente a  
una concentración de hasta unos 120 g/l, correspondiendo la  
citada alquilamina sustituida a la siguiente formula estructu-  
ral:



donde

$R_1$  es un radical orgánico  $[RCHCOOH]$ ,  $[RCHCH_2OH]$ ,  
 $-\left[CH_2CH_2N\right]_xR$ , o  $[HOOCCHCH_2(S)_yCH_2CHNH_2COOH]$ , donde  $x$  e

15  $y = 1$  a  $4$ ;

$R$ ,  $R_2$  y  $R_3$  es  $H$  o  $-\left[CH_2\right]_zX$ , donde  $z = 1$  a  $6$  y  $X$  es  $-OH$ ,  
 $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ , haluro,  $-CH_3$  o  $-OCH_3$ ,

asi como las sales de metales alcalinos de dicha alquilamina.

20 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la  
alquilamina sustituida se encuentra a una concentración de  
0,001 a 100 g/l aproximadamente.

25 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la  
alquilamina sustituida se encuentra a una concentración de  
0,01 a 10 g/l aproximadamente.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el  
citado anión esta seleccionado entre el grupo formado por ha-  
lógeno, sulfato, bisulfato y mezclas de los mismos.

30 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la  
solución acuosa acelerante contiene además una cantidad efec-  
tiva de un agente reductor compatible con el baño, soluble en

1 agua, para reducir cualquier ion cromo hexavalente residual presente al estado trivalente.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde el agente reductor es una sal de hidroxilamina.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde la sal de hidroxilamina se encuentra a una concentración de 0,005 a 10 g/l aproximadamente.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde la sal de hidroxilamina esta seleccionada entre el grupo formado por hidrocioruro de hidroxilamina, sulfato ácido de hidroxil-  
10 amonio, sulfato de hidroxilamonio y mezclas de los mismos.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde dichos aniones se encuentran a una concentración de 40 a 90 g/l, aproximadamente.

15 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la amina alifática sustituida es ácido etilendiaminotetraacético así como sus sales mono-, di-, tri- y tetra-metálicas alcalinas.

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO  
20 PARA EL TRATAMIENTO DE UN SUBSTRATO PLASTICO POLIMERICO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas.

Madrid, 19 de Octubre de 1979

25 BERNARDO UNGRIA  
P.P.



30