



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 247 367**

51 Int. Cl.:

C08J 7/14 (2006.01)

C23C 18/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **02759824 .2**

96 Fecha de presentación : **09.04.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1404746**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

54 Título: **Pretratamiento de las materias plásticas.**

30 Prioridad: **09.04.2001 FR 01 04781**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.03.2006**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **14.02.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **14.02.2011**

73 Titular/es: **COVENTYA**
51, rue Pierre
92110 Clichy, FR

72 Inventor/es: **No consta**

74 Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

ES 2 247 367 T5

DESCRIPCIÓN

Pretratamiento de las materias plásticas.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de ataque químico (*etching*) de superficies de materia plástica destinadas a ser recubiertas por un depósito metálico o no.

La presente invención se refiere al ámbito de los revestimientos de piezas generalmente de materia plástica, en particular los revestimientos metálicos utilizados en concepto de revestimientos técnicos o decorativos.

10 Este tipo de piezas metalizadas es muy buscado sobre todo en la industria automóvil, la industria del material sanitario y de los accesorios para cuartos de baño, en las industrias de la cosmética y perfumería. Por otro lado, estos tipos de revestimiento son muy útiles sobre todo para las aplicaciones que tienden a sacar provecho de la conductibilidad de los metales y del aislamiento de las materias plásticas, especialmente en los ámbitos de la telecomunicación y de la electrónica. La metalización de las materias plásticas en continuo se realiza por lo general mediante electrolisis en medio acuoso después de un acondicionamiento químico de la superficie en su totalidad mediante oxidación o disolución química, lo que permite crear una superficie microporosa hidrófila. El acondicionamiento químico de la superficie se realiza por lo general mediante unas fórmulas o composiciones de mordentado (*etching formulations*) que contienen por lo menos anhídrido crómico y ácido sulfúrico, eventualmente asociados a ácido fosfórico y a unos tensioactivos fluorados.

Estas composiciones muy comúnmente utilizadas hoy en día presentan unos inconvenientes importantes desde el punto de vista de la ecología, la seguridad y la destrucción de los vertidos.

25 En efecto, contienen unas concentraciones de ácido crómico comprendidas entre 380 g/l y 450 g/l, el cual debe ser eliminado en los diferentes procesos industriales, ahora bien, este producto es particularmente nocivo para el medioambiente y la salud humana.

30 Sin embargo, hasta la fecha, este compuesto ha resultado ser indispensable en el ataque de las materias plásticas ya que permite crear unas microrrugosidades necesarias para el anclaje de la catalización y de los depósitos metálicos sucesivos.

35 Se han realizado varios intentos para reducir la concentración de anhídrido crómico en estas composiciones de mordentado, pero ninguna de estas composiciones ha permitido aportar resultados satisfactorios, especialmente porque crean unos defectos en la superficie de las materias plásticas tratadas. Otras composiciones de sustitución que han sido propuestas presentan el inconveniente importante de metalizar los soportes con una base de plastisol que llevan las piezas para tratar. El reemplazo eventual de estos plastisoles por unos revestimientos fluorados requeriría una inversión muy elevada por parte de los industriales así como la puesta a punto de un nuevo procedimiento de tratamiento de las materias plásticas.

40 Por lo tanto, la puesta a punto de un procedimiento de ataque químico que permita evitar estos inconvenientes sería muy apreciada.

Ahora bien, el inventor encontró de una manera muy sorprendente que era posible realizar este tratamiento químico de las superficies disminuyendo las concentraciones de ácido crómico y obteniendo al mismo tiempo unas superficies sin defecto que permiten una buena adhesión de los revestimientos que se aplican en ellas.

Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de ataque químico de la superficie de una materia plástica mediante una solución de ácido sulfúrico y de anhídrido crómico, caracterizado porque:

- 50 i) la concentración de ácido sulfúrico está comprendida entre 500 y 760 g/l,
- ii) la concentración de anhídrido crómico está comprendida entre 30 y 200 g/l, ventajosamente entre 30 y 150 g/l,
- 55 iii) la acidez resultante es por lo menos igual a 13 y a lo sumo igual a 16 y
- iv) la solución comprende además pentóxido de vanadio, presente en una concentración comprendida entre 0,1 y 100 g/l, ventajosamente entre 0,1 y 1 g/l.

60 Se entiende por acidez resultante en el sentido de la presente invención, la acidez calculada para 1 ml de baño mediante titulación con NaOH N/1; esto es:

(A) la determinación de la concentración de ácido crómico (CrO_3) expresado en g/l,

(B) la determinación de la concentración de ácido sulfúrico (H_2SO_4) expresado en g/l,

65 se denomina $x = A \times 0,02$ e $y = B/49$, mientras que la acidez total calculada es igual a $(x + y)$. La acidez calculada es sensiblemente igual a la acidez medida $\pm 0,5$, variando la acidez medida según el pH elegido en el punto de viraje.

ES 2 247 367 T5

En un modo particular de realización de la invención, la concentración de ácido sulfúrico está comprendida entre 500 y 600 g/l y la concentración de anhídrido crómico está comprendida entre 60 y 150 g/l.

A título representativo de las materias plásticas que pueden estar sometidas al procedimiento de tratamiento según la invención, se puede citar especialmente las materias plásticas transformadas mediante moldeado por inyección como los ABS (acrilo-nitrilo-butadieno-estireno), las aleaciones de ABS/PC (acrilo-nitrilo-butadieno-estireno/policarbonato), los P.P.E (éter de polifenilo), los P.P.O (óxido de polifenilo), los polipropilenos, las poliamidas así como todas las materias plásticas habitualmente metalizables.

En el marco del procedimiento de la invención, el tratamiento se realiza a temperaturas convencionalmente utilizadas, especialmente a temperaturas de 65 a 70°C para los ABS y de 69 a 72°C para los polipropilenos y los ABS/PC. Las duraciones de tratamiento igualmente convencionales están preferentemente comprendidas entre 8 y 12 minutos para los ABS y entre 9 y 15 minutos para los polipropilenos y los ABS/PC.

Se utiliza el ácido sulfúrico, especialmente unas soluciones de pentóxido de vanadio de 0,1 g/l a 200 g/l en el ácido sulfúrico.

En la gama de concentración de anhídrido crómico y de ácido sulfúrico utilizada en el procedimiento según la invención, la titulación total de la acidez expresada en ml de hidróxido de sodio debe estar comprendida entre 13 y 16. El límite de acidez está determinado por el límite de concentración de ácido sulfúrico.

Para los baños convencionales, más allá de una concentración de 450 g/l de ácido sulfúrico, aparecen unos fenómenos de precipitación de ácido crómico en los baños de mordentado, lo que hace que las fórmulas de este tipo resulten poco cómodas en producción. A un valor inferior, el mordentado de las materias plásticas, especialmente el de los ABS es insuficiente y no permite considerar una producción de calidad; en efecto, las reacciones de oxidación-reducción dentro de estas composiciones de mordentado en contacto con las materias plásticas reducen la eficacia y la estabilidad de los baños que hacen que toda producción resulte aleatoria, hasta incluso imposible.

Según el procedimiento de la invención, las concentraciones de anhídrido crómico son inferiores de 15 a 3 veces a los valores clásicamente utilizados mientras que los valores de ácido sulfúrico son solamente de 1,1 a 2 veces superiores a los valores utilizados de forma habitual en los procedimientos anteriores de la técnica.

Según la invención, los baños no presentan los inconvenientes enumerados anteriormente para los baños convencionales.

La invención tiene igualmente por objeto una solución utilizable para atacar la superficie de una materia plástica, comprendiendo dicha solución

- (i) ácido sulfúrico en una concentración comprendida entre 500 y 760 g/l,
- (ii) anhídrido crómico en una concentración comprendida entre 30 y 200 g/l, ventajosamente comprendida entre 30 y 150 g/l, y en que
- (iii) la acidez resultante es por lo menos igual a 13 y a lo sumo igual a 16,
- (iv) la solución comprende además pentóxido de vanadio, presente en una concentración comprendida entre 0,1 y 100 g/l, ventajosamente entre 0,1 y 1 g/l.

y/o un tensioactivo fluorado del tipo perfluoro-alquilo-sulfonato de litio o de potasio o de amina. Sin embargo, la viscosidad de los mordentados obtenidos mediante este procedimiento puede hacer que el empleo de tensioactivos fluorados de este tipo resulte inútil.

La invención tiene también por objeto una pieza de ABS tratada mediante el procedimiento según la invención que presenta una superficie característica y distinta de la obtenida mediante un tratamiento previo convencional y que presenta dos modos de grabado, es decir la oxidación/grabado de la parte de butadieno con la creación de microporos provocados por el ácido crómico y el grabado con forma de red radicular que une los microporos debidos a la oxidación provocada por la acción corrosiva del ácido sulfúrico. Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin por ello limitarla:

Ejemplo N° 1

Formulación para el tratamiento de los ABS, de las aleaciones ABS/PC, de los PPE y de las poliamidas

Anhídrido crómico	60 ± 20 g/l
Ácido sulfúrico	650 ± 30 g/l
Catalizador (V ₂ O ₅)	de 0,5 a 1 g/l
Tensioactivo fluorado	de 2 a 5 ml/l, esto es de 0,1 a 0,5 g/l

ES 2 247 367 T5

La acidez calculada es la siguiente:

Acidez media calculada = 14,465

5 Acidez mínima calculada = 13,45

Acidez máxima calculada = 15,48.

Ejemplo N° 2

10 *Formulación para el tratamiento de los ABS, de las aleaciones ABS/PC, de los PPE y de las Poliamidas*

15	Anhídrido crómico	100 ± 20 g/l
	Ácido sulfúrico	650 ± 30 g/l
	Catalizador (V ₂ O ₅)	de 0,5 a 1 g/l
20	Tensioactivo fluorado	de 2 a 5 ml/l, esto es de 0,1 a 0,5 g/l

La acidez calculada es la siguiente:

25 Acidez media calculada = 15,265

Acidez mínima calculada = 14,25

Acidez máxima calculada = 16,28.

30 Ejemplo N° 3

Formulación para el tratamiento de los polipropilenos destinados a ser cromados

35	Anhídrido crómico	150 ± 20 g/l
	Ácido sulfúrico	625 ± 30 g/l
40	Catalizador (V ₂ O ₅)	de 0,5 a 1 g/l
	Tensioactivo fluorado	de 2 a 5 ml/l, esto es de 0,1 a 0,5 g/l

La acidez calculada es la siguiente:

45 Acidez media calculada = 15,75

Acidez mínima calculada = 14,74

50 Acidez máxima calculada = 16,77.

Ejemplo N° 4

55 *Formulación para el tratamiento de los ABS, de las aleaciones ABS/PC, de los PPE y de las poliamidas*

60	Anhídrido crómico	40 ± 10 g/l
	Ácido sulfúrico	730 ± 30 g/l
	Catalizador (V ₂ O ₅) o	de 0,5 a 10 g/l
	catalizador (MoO ₃)	de 0,5 a 10 g/l
65	Tensioactivo fluorado	de 2 a 5 ml/l, esto es de 0,1 a 5,0 g/l

ES 2 247 367 T5

La acidez calculada es la siguiente:

Acidez media calculada = 15,70

5 Acidez mínima calculada = 14,70

Acidez máxima calculada = 16,70.

10 El procedimiento según la invención permite obtener después de la metalización un buen aspecto de superficie, la adherencia de los depósitos metálicos, la resistencia a los choques térmicos, al envejecimiento y a la corrosión de los productos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de ataque químico de la superficie de una materia plástica mediante una solución con una base de ácido sulfúrico y de anhídrido crómico, **caracterizado** porque:

- (i) la concentración de ácido sulfúrico está comprendida entre 500 y 760 g/l,
- (ii) la concentración de anhídrido crómico está comprendida entre 30 y 200 g/l, ventajosamente entre 30 y 150 g/l,
- (iii) la acidez resultante es por lo menos igual a 13 y a lo sumo igual a 16, y porque
- (iv) la solución comprende además pentóxido de vanadio en una concentración comprendida entre 0,1 y 100 g/l, ventajosamente entre 0,1 y 1 g/l.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la concentración de ácido sulfúrico está comprendida entre 500 y 600 g/l y la concentración de anhídrido crómico está comprendida entre 60 y 150 g/l.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque se añade el pentóxido de vanadio en forma de una solución en un ácido mineral fuerte.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el pentóxido de vanadio está en solución con el ácido sulfúrico.

5. Procedimiento de ataque químico de la superficie de una materia plástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la materia plástica es elegida dentro del grupo constituido por el ABS, los polipropilenos, las poliamidas, los P.P.O, los ABS/PC y los P.P.E.

6. Solución con una base de ácido sulfúrico y de anhídrido crómico **caracterizada** porque:

- (i) la concentración de ácido sulfúrico está comprendida entre 500 y 760 g/l,
- (ii) la concentración de anhídrido crómico está comprendida entre 30 y 200 g/l, ventajosamente entre 30 y 150 g/l,
- (iii) la acidez resultante es por lo menos igual a 13 y a lo sumo igual a 16, y porque
- (iv) la solución comprende además pentóxido de vanadio en una concentración comprendida entre 0,1 y 100 g/l, ventajosamente entre 0,1 y 1 g/l,

y que contiene eventualmente un tensioactivo fluorado.

7. Pieza moldeada de ABS **caracterizada** porque ha sido sometida a un mordentado mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 antes de su metalización.