



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 262**

51 Int. Cl.:

C23C 18/20 (2006.01)

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/34 (2006.01)

C23C 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07847348 .5**

96 Fecha de presentación : **26.11.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2087147**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54

Título: **Procedimiento no electrolítico perfeccionado de metalización de un sustrato por reducción de sal(es) metálica(s) y por proyección de aerosol(es).**

30

Prioridad: **24.11.2006 FR 06 10287**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.10.2011

73

Titular/es: **JET METAL TECHNOLOGIES**
73B Route du Monte Cindre
69450 St Cyr au Mont d'Or, FR

72

Inventor/es: **Stremsdoerfer, Samuel**

74

Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 366 262 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento no electrolítico perfeccionado de metalización de un sustrato por reducción de sal(es) metálica(s) y por proyección de aerosol(es).

5

Campo técnico

[001] El campo técnico de la invención es el de los tratamientos de superficies, en particular el de los tratamientos de los revestimientos de sustrato o de material de cualquier clase, especialmente los no conductores como los materiales plásticos (p. ej. AcrilonitriloButadieno-Estireno; polipropileno), por medio de película metálica, mono o multicapa y compuesta por un único metal o por aleación metálica.

10

[002] De forma más precisa, la invención se refiere a un procedimiento no electrolítico de metalización de un sustrato de cualquier clase, por ejemplo no conductor, mediante proyección de un aerosol que contiene una solución de catión metálico oxidante y de reductor apto para transformar este catión en metal, para formar una película que se deposita en la superficie del sustrato que hay que metalizar. Esta película metálica puede constar de una carga de fibras y/o de partículas y formar de este modo una película compuesta.

15

[003] De manera general, los sustratos afectados de forma más específica por la metalización son los materiales no conductores como los plásticos, el vidrio, las cerámicas, la madera, los minerales, los artículos de yeso o de cemento y una gran cantidad de otros objetos no conductores como los vegetales (flores), los insectos (mariposas) o los artículos de madera tallada...

20

Antecedentes de la invención – exposición del problema

25

[004] Una de las más antiguas aplicaciones industriales que se basan en el depósito de película metálica es el plateado del vidrio para la fabricación de espejos por vía electrolítica (procedimiento de RUOLZ y ELKINGTON) o química.

[005] En la actualidad, los depósitos metálicos han extendido su campo de aplicación a aplicaciones industriales diferentes y variadas: mecánica, electrónica, óptica, soportes magnéticos. Por esta razón, por ejemplo, el blindado electromagnético de las cajas plásticas que constituyen las instalaciones electrónicas es una actividad en plena expansión.

30

[006] Tras la lectura de los párrafos anteriores, se habrá comprendido que para la metalización “por vía húmeda” se distinguen dos grandes tipos de técnicas, esto es, por una parte, las técnicas electrolíticas y, por otra parte, las técnicas químicas.

35

[007] En lo que se refiere a las técnicas de depósitos electrolíticos en un medio líquido se pueden citar la galvanoplastia, la electroformación, así como la electrorefinación, que se utilizan de forma habitual en la industria. Estos depósitos metálicos electroquímicos implican la utilización de una fuente externa de corriente. La obtención de un revestimiento metálico con un espesor comprendido entre 350 y 500 µm necesita más de una hora, en unas condiciones industriales. La metalización por vía electrolítica resulta, por lo tanto, cara. También es compleja ya que necesita el empleo de un equipo relativamente sofisticado.

40

[008] Por el contrario, las técnicas de depósito químico se liberan por definición de esta fuente externa de corriente. El método más extendido en estas técnicas de depósito consiste en proceder a una inmersión de las piezas que hay que tratar dentro de un baño que contiene principalmente tres agentes: una sal metálica, un reductor y un agente complejante, que evita la reducción espontánea y la precipitación del baño. Al contacto con la superficie de la pieza que hay que metalizar, dicha superficie siendo catalítica o habiéndose tratado para que lo sea, la reacción de oxidación-reducción se inicia y se mantiene por sí misma. Este método permite la funcionalización de numerosos sustratos, tanto conductores como dieléctricos.

45

[009] Las ventajas ligadas a estas técnicas de metalización química mediante inmersión no ocultan sin embargo un cierto número de inconvenientes, entre los que se pueden mencionar:

50

- las grandes inversiones y los problemas técnicos inherentes al tratamiento de piezas de grandes dimensiones que hay que metalizar;
- la necesidad de desmontar las piezas que hay que tratar;
- la inestabilidad de los baños de depósito y, en particular, de los baños de depósito compuesto que permiten incorporar algunas partículas dentro de una matriz metálica, para dar a la película una funcionalidad concreta, la presencia de estas partículas en suspensión dentro del baño favoreciendo en efecto la precipitación;

60

- una cinética de depósito limitada a 20 pm de espesor por hora;
- la dificultad técnica ligada al co-depósito simultáneo de diferentes metales;
- espectro restringido de los metales o aleaciones depositables;
- temperatura relativamente elevada de aplicación, de entorno a 95 °C;
- 5 – imposibilidad de obtener unos depósitos localizados de revestimientos metálicos;
- carácter perfectible y a menudo no fiable de la adherencia sobre el sustrato de las películas metálicas depositadas.

10 **[010]** Tal y como se ha indicado con anterioridad, una de las aplicaciones más importantes de estos depósitos químicos es la fabricación de espejos mediante plateado. Esta metalización química, del mismo modo que otras aplicaciones análogas que implican sustratos no conductores no catalíticos, comprende, de forma obligatoria, unas etapas previas de sensibilización y/o de activación de la superficie que hay que tratar, con el fin de hacer que esta última sea catalítica. De forma habitual, la etapa previa de sensibilización consiste en aplicar sobre la superficie que se va a tratar una solución de cloruro de estaño (SnCl₂). Esta etapa de sensibilización se puede completar con una etapa de activación que implica una solución de cloruro de paladio (PdCl₂) y a continuación un lavado con ácido clorhídrico o sosa.

20 **[011]** Es evidente que la obligación de recurrir a estas etapas previas, cuando se trata de los soportes o de los sustratos no catalíticos, representa una fuerte restricción para la industria, ya que consume tiempo, energía y medios.

[012] La patente US-B-5 492 613 da a conocer un procedimiento de metalización no electrolítico de materiales no conductores (por ejemplo, el vidrio) que comprende las siguientes etapas:

- 25 1. eventual abrasión mecánica o química de la superficie;
2. sensibilización de la superficie mediante cepillado o pulverización con una solución de cloruro de estaño;
3. activación de la superficie sensibilizada mediante cepillado o pulverización con una solución acuosa que comprende AgNO₃, amoníaco, etanol y sulfonato de alquilo, los iones de Plata o de Paladio estando destinados a oxidar los iones Sn²⁺, de tal manera que se forme un coloide que comprende unos centros de nucleación;
- 30 4. cepillado o pulverización de forma continua con un baño de metalización química clásica que comprende unos iones de cobre complejados por unos agentes quelantes tipo trietanolamina, EDTA y tartrato de los reductores de tipo formol, y unos tampones tipo Na₂CO₃.

35 **[013]** La patente US-B-6 268 016 describe un procedimiento de metalización de circuitos impresos mediante cobre que se compone de las siguientes etapas:

- 40 1. eventual abrasión química de la superficie por medio de un ácido fuerte, por ejemplo;
2. sensibilización/activación mediante depósito de una suspensión coloidal (Pd/Sn);
3. pulverización con una solución de surfactante con el fin de que se extienda el depósito metálico;
4. determinación de la tensión de superficie y ajuste de la cantidad de surfactante que se añade a la solución de metalización;
- 45 5. metalización mediante pulverización de forma continua con un baño de metalización química clásica que contiene iones de cobre.

50 **[014]** Los procedimientos que se describen en los documentos anteriormente mencionados comprenden de forma obligatoria una etapa de sensibilización al SnCl₂ y/o una etapa de activación al PdCl₂ o al AgNO₃. Esto plantea dificultades en particular en el plano industrial.

55 **[015]** El espectro de los sustratos que se pueden tener en cuenta para estos procedimientos conocidos es relativamente reducido. Estas técnicas también presentan el inconveniente de ser relativamente complejas y caras. Las películas de metalización que se obtienen mediante estos procedimientos simplemente se adsorben físicamente sobre la superficie. Esto significa que sus características de adhesión al sustrato no son fiables. En definitiva, estas técnicas de pulverización que parecieron atractivas en un primer momento, han resultado decepcionantes en lo que se refiere al coste y a la calidad de los revestimientos metálicos que se obtienen, al igual que en lo que se refiere a la facilidad de aplicación y el espectro de sustratos que se pueden tratar.

60 **[016]** Por otra parte, los documentos anteriores relativos a la metalización mediante pulverización de aerosoles oxidantes/reductores se limitan a la plata y al oro. Además, teniendo en cuenta sus defectos de base, únicamente pueden ser una etapa intermedia en la metalización de un sustrato y no una técnica de metalización en sí misma. Por otra parte, no permiten considerar la realización de depósitos a base de aleaciones metálicas o de depósitos de

revestimientos metálicos compuestos. Además, los espesores de plata se encuentran muy limitados (un máximo de 0,15 µm) y son cinéticamente muy lentos.

5 **[017]** Para dar solución a estos inconvenientes, se ha propuesto en la patente FR-B-2 763 962 un procedimiento de metalización química mediante proyección de aerosol(es) oxidante/reductor (Ox/Red), en el que se realiza la proyección de acuerdo con una o varias secuencias cuidadosamente seleccionadas de fases de proyección y de fases de relajación con duraciones específicas, de tal modo que la relación electrónica Ox/Red dentro de la masa líquida proyectada mediante un aerosol sobre el sustrato esté comprendida dentro de un intervalo determinado.

10 **[018]** Este procedimiento no electrolítico de metalización de un sustrato, mediante proyección de al menos un aerosol que contiene al menos un metal en forma catiónica (oxidante) y al menos un reductor, apto para transformar el catión metálico de metal, se caracteriza por que consiste esencialmente en :

- a- eventualmente sensibilizar y/o activar la superficie del sustrato que hay que metalizar;
- 15 – b- realizar la proyección de acuerdo con una sucesión de al menos dos fases de proyección, en alternancia con unas fases de relajación:
 - (i) fijando la duración de las fases de proyección entre 10^{-2} y 5 s, de preferencia entre 10^{-1} y 3 s para una misma unidad de superficie, y la duración de las fases de relajación entre 1×10^{-2} y 10 s, de preferencia entre 2×10^{-1} y 4 s para una misma unidad de superficie, siendo las duraciones de estas fases de proyección y de relajación iguales o diferentes entre sí;
 - (ii) y ajustando el (los) flujo(s) de proyección, de tal manera que la relación electrónica Ox/Red esté comprendida entre 0,01 y 15, de preferencia entre 0,5 y 8, y permitir de este modo la formación de una película metálica que se fije químicamente al sustrato;
- 20 – c- interrumpir la proyección en cuanto se alcanza la tasa de depósito del metal en cuestión.

[019] Este procedimiento presenta en particular las siguientes ventajas:

- i) se puede aplicar a múltiples sustratos conductores o no-conductores;
- 30 ii) el espectro de los metales o aleaciones depositables es muy amplio;
- iii) su aplicación es sencilla y económica;
- iv) las soluciones que se utilizan son estables;
- v) el espesor del depósito se puede controlar con facilidad;
- vi) se pueden realizar aleaciones o revestimientos compuestos;
- 35 vii) los niveles de adherencia de la película metálica con respecto al sustrato son plenamente satisfactorios;
- viii) las etapas previas de sensibilización y/o de activación no son absolutamente necesarias.

Planteamiento del problema – objetivos

40 **[020]** Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es perfeccionar el procedimiento de metalización química mediante proyección de aerosol(es) oxidante/reductor (Ox/Red) de acuerdo con la patente FR-B-2 763 962

[021] Las mejoras que se buscan se encuentran, en particular, en al menos unos de los siguientes campos:

- 45 → industrialización y automatización del procedimiento;
- favorecer la mezcla de las sustancias activas (oxidante y reductor);
- homogeneidad y regularidad de superficie y de espesor de la mezcla proyectada que se ha mencionado con anterioridad;
- aumento de la dureza de los depósitos;
- 50 → disminución del consumo de las materias primas;
- optimización del ahorro de la metalización mediante reciclaje de los subproductos.

Breve descripción de la invención

55 **[022]** Este objetivo, entre otros, se consigue mediante la presente invención que se refiere, en primer lugar, a un procedimiento perfeccionado no electrolítico de metalización de al menos una parte de la superficie de un sustrato (de aquí en adelante denominado superficie que hay que metalizar), por proyección con medios adaptados de al menos un aerosol acuoso y/o orgánico que contiene al menos un metal en forma catiónica (oxidante) y al menos un reductor, apto para transformar el catión metálico en metal, del tipo de los que consisten esencialmente en: - a - eventualmente sensibilizar y/o activar la superficie que hay que metalizar, - b - realizar la proyección de metalización de acuerdo con una sucesión de al menos dos fases de proyección, en alternancia con unas fases de relajación: (i) fijando la duración D_p de las fases de proyección entre 10^{-2} y 5 s, de preferencia entre 10^{-1} y 3 s para una misma unidad de superficie, y la duración D_r de las fases de relajación entre 10^{-2} y 10 s, de preferencia entre 2×10^{-1} y 4 s

para una misma unidad de superficie, siendo las duraciones D_p y D_r de estas fases de proyección y de relajación iguales o diferentes entre sí, (ii) y ajustando el (los) flujo(s) de proyección, de tal manera que la relación electrónica Ox/Red esté comprendida entre 0,01 y 15, de preferencia entre 0,5 y 8, y permitir de este modo la formación de una película metálica químicamente adherente al sustrato; - c - interrumpir la proyección desde que se alcanza la tasa de depósito del mineral prevista;

[023] consistiendo en particular el perfeccionamiento en que se prevé:

- poner en práctica al menos una etapa previa - a_p - de mojado del sustrato que consiste en poner a este último en contacto con al menos un fluido de mojado, de tal manera que forme, sobre al menos una parte de su superficie, una película líquida;
- y, a continuación del mojado - a_p -, comenzar la proyección de acuerdo con la etapa - b - en un máximo de 60 s, de preferencia en un máximo de 40 s, y, de forma aun más preferente, en un máximo de 20 s tras la finalización del mojado.

[024] Las duraciones D_p y D_r respectivamente de proyección y de relajación se definen a partir de una constante k de metalización intrínseca a cada metal tal que $k = D_p + D_r$, la constante k estando comprendida de preferencia entre 10^{-1} y 13 s y, de forma aun más preferente, entre 0,5 y 9 s.

[025] De preferencia, el perfeccionamiento también presenta las siguientes características:

- al menos una parte de la proyección de metalización se realiza de manera dinámica desplazando los medios de proyección con respecto al sustrato de tal manera que realiza un barrido periódico de al menos el 80 %, de preferencia de al menos el 90 % y, de forma aun más preferente, de al menos el 95 % de la superficie que hay que metalizar;
- para una unidad de superficie determinada y comprendida dentro de la zona de barrido:

la fase de proyección tiene una duración D_p que corresponde a la duración durante la cual la unidad de superficie considerada está sometida a la proyección, de preferencia continua, del aerosol;

la fase de relajación que sigue a esta fase de proyección tiene una duración D_r , que corresponde a la duración del barrido del resto de la superficie que hay que metalizar mediante los medios de proyección o que corresponde a la duración durante la cual el sustrato no está sometido a la proyección;

- el desplazamiento de los medios de proyección se define de tal manera que:

dichos medios de proyección se desplazan de acuerdo con una trayectoria T_{OA} entre un punto de origen (O) y un punto de llegada (A) a una velocidad de desplazamiento durante la proyección V_{OA} ; cuando los medios de proyección alcanzan el punto (A), vuelven al punto (O) a una velocidad V_{AO} de desplazamiento sin proyección de acuerdo con una trayectoria T_{AO} ; calculándose V_{AO} teniendo en cuenta la distancia entre (A) y (O) y V_{OA} , para que la duración D_r de la fase de relajación de cada unidad de superficie de la superficie que hay que metalizar barrida por los medios de proyección sea tal y como se ha definido en párrafos anteriores, realizándose este cálculo de preferencia con una unidad de cálculo y de control UCC (de preferencia un microordenador) por la que están controlados los medios de proyección y un sistema de desplazamiento de dichos medios de proyección;

- eventualmente, durante al menos una parte de la proyección de metalización, el sustrato es puesto en rotación.

[026] En una variante, el perfeccionamiento presenta las siguientes características:

- al menos una parte de la proyección de metalización se realiza de manera dinámica desplazando los medios de proyección con respecto al sustrato y/o desplazando el sustrato con respecto a los medios de proyección de tal manera que realiza un barrido periódico de al menos el 80 %, de preferencia de al menos el 90 % y, de forma aun más preferente, de al menos el 95 % de la superficie que hay que metalizar;
- para una unidad de superficie determinada y comprendida dentro de la zona de barrido:

- la fase de proyección tiene una duración D_p que corresponde a la duración durante la cual la unidad de superficie considerada está sometida a la proyección, de preferencia continua, del aerosol;

- la fase de relajación que sigue a esta fase de proyección tiene una duración D_r , que corresponde a la duración del barrido del resto de la superficie que hay que metalizar mediante los medios de proyección;

- 5 • el desplazamiento del sustrato con respecto a los medios de proyección siendo de preferencia una rotación.

10 **[027]** El perfeccionamiento de acuerdo con la invención le otorga al procedimiento de metalización al que se refiere una dimensión industrial (etapa piloto y a más gran escala), mejorando al mismo tiempo la calidad de los depósitos metálicos sobre grandes superficies, en términos de regularidad y de dureza de las capas metálicas depositadas, pero también en lo que se refiere al control y la reproducibilidad de las propiedades de dichas capas metálicas depositadas, entre otras. Estos avances tecnológicos se alcanzan sin perjudicar a las ventajas del procedimiento de metalización de acuerdo con la patente FR-B-2 763 962, esto es en particular las ventajas i) a viii). Estas últimas se pueden mejorar en algunos de los casos que se han expuesto con anterioridad.

15 **[028]** El procedimiento perfeccionado de metalización de acuerdo con la invención también permite obtener unas capas metálicas cuya resistividad se ha reducido (mejor conducción). Sin estar limitado por la teoría, esto se puede explicar por el hecho de que la oxidación de las capas es menor, y esto debido a la mejor gestión que ofrece la invención con respecto a los aportes de soluciones químicas que se consumen (Ox/Red).

20 **[029]** La presente invención se refiere en segundo lugar a un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento perfeccionado de metalización no electrolítica de acuerdo con la invención que se caracteriza porque comprende:

- 25 ➤ unos medios de mantenimiento del sustrato que hay que metalizar, eventualmente equipados con unos medios para que gire el sustrato;
- unos medios para el mojado previo del sustrato;
- unos medios de proyección del metal en forma de catión (oxidante) y del reductor;
- eventuales medios de lavado;
- 30 ➤ un sistema de desplazamiento de los medios de proyección, o de los medios de mojado y/o de los medios de lavado;
- y al menos una unidad de cálculo y de control UCC (de preferencia un microordenador) por la que están controlados los medios de proyección y el sistema de desplazamiento de dichos medios de proyección.

35 Descripción detallada de la invención

[030] El procedimiento perfeccionado de acuerdo con la invención presenta la ventaja de poder aplicarse a múltiples sustratos conductores o no conductores, entre los que se pueden citar los metales como el cobre, el aluminio no anodizado, el acero dulce, el hierro, el níquel, el magnesio, el titanio, y las aleaciones metálicas como el latón, el bronce, los aceros inoxidables, o los plásticos como el ABS, el PVC, los policarbonatos, los polipropilenos, los polimetacrilatos de metilo, las resinas epoxi, el vidrio, las cerámicas, los polímeros semicristalinos, la madera o los poliésteres.

45 **[031]** De la misma manera, el espectro de los metales o aleaciones depositables es muy amplio. En lo que se refiere a los metales, estos pueden seleccionarse de forma ventajosa dentro del grupo VIII de la tabla así como entre los grupos Ib, IIb, IIIa, IVa (metales de transición) y VIb de la tabla. A modo de ejemplo, se puede citar el cobre, el níquel, el cinc, el cobalto, el estaño, el boro, el tungsteno y sus aleaciones. Se pueden realizar diferentes aleaciones binarias y terciarias a base de Ni, Co, Zn, Fe, Cu y B utilizando una mezcla de sales metálicas. A modo de ejemplos de aleaciones, se pueden citar: Ni-B, Ni-B-Zn, Ni-Cu-B, Ni-Co-B, Ni-Fe-B, Ni-Cu-Co-B, Ni-Sn-B...

50 **[032]** Este procedimiento perfeccionado también es de fácil aplicación y bajo coste. Permite metalizar las piezas de grandes dimensiones sin una gran inversión. La infraestructura necesaria para la aplicación de este procedimiento es ligera, por lo tanto poco costosa, y se puede volver a utilizar sean del tipo que sean las soluciones de oxidantes y reductores que se empleen.

55 **[033]** Permite obtener unos depósitos localizados proyectando los reactivos, como en el caso de una pintura, a través de una máscara que define unas formas geométricas en dos dimensiones, o proyectando directamente sobre el objeto previamente enmascarado. También se puede recubrir únicamente una sola cara de un objeto con el fin de evitar la operación de enmascaramiento de la otra cara. La estabilidad de las soluciones que se utilizan es una ventaja definitiva en un contexto industrial. El espesor del depósito se puede controlar con facilidad. Se pueden realizar aleaciones o revestimientos compuestos, es decir, multicapas en las que se superponen en alternancia 60 capas de al menos dos metales diferentes.

5 [034] Los niveles de adherencia de la película metálica con respecto al sustrato son plenamente satisfactorios. Hay que señalar, por otra parte, a este respecto que la película metálica que se obtiene de acuerdo con este procedimiento se adsorbe químicamente sobre la superficie del sustrato. Es un elemento que resulta determinante de cara a la adherencia y que es, por otra parte, perfectamente distintivo con respecto a los depósitos de acuerdo con la técnica actual. Hay que señalar que las etapas previas de sensibilización y/o de activación no son absolutamente necesarias, como sí era el caso antes para los sustratos no catalíticos. En efecto, para los sustratos no catalíticos se prevé, de acuerdo con la invención, aplicar la etapa a y/o realizar una activación in situ que consiste en incorporar en el aerosol o los aerosoles de proyección al menos un agente adhesivo o de acoplamiento, que actúa como modificador de superficie y que permite mejorar la adherencia de las películas metálicas sobre los sustratos no catalíticos como los plásticos y/o catalizar la reacción en la superficie. Esta variante simplificadora se expondrá de forma más detallada a continuación.

15 [035] De acuerdo con la invención, se ha demostrado adecuado controlar la temperatura de la zona de metalización. A modo de ejemplo, esta temperatura de la zona puede estar comprendida entre 20 y 60 °C.

[036] La regulación de la temperatura de la zona de metalización se obtiene de forma fácil por medio de cualquier equipo adecuado de aire acondicionado.

20 [037] Las etapas facultativas - a - de sensibilización y/o activación previas se realizan, de forma ya conocida, mediante aplicación (p.ej. pulverización, inmersión) de solutos de cloruro de estaño (SnCl_2) o de una solución de $\text{SnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ /quinol/alcohol seguidas de una aplicación (pulverización o inmersión) de una solución de paladio o de plata apta para reaccionar con el Sn^{2+} para formar unos centros de nucleación en la superficie del sustrato, o bien incluso de una solución coloidal PdSn formada ex situ. Para más datos, se podrá consultar por ejemplo "Metal Finishing Guidebook and Directory Issue", 1996, Metal Finishing publication, páginas 354, 356 y 357. H Narcus "Metallizing of Plastics", Reinhold Publishing Corporation, 1960, capítulo 2, página 21. F. Lowenheim, "Modern electroplating", John Wiley & Sons publication, 1974, capítulo 28, página 636.

30 [038] Uno de los elementos del perfeccionamiento de acuerdo con la invención reside en la etapa previa - a_p - de mojado del sustrato para formar una película líquida sobre éste, sabiendo que la proyección de acuerdo con la etapa - b - se inicia de forma ventajosa cuando la película líquida que se genera con el mojado aun está presente en la superficie del sustrato. En otras palabras, se saca provecho de que la proyección de acuerdo con la etapa - b - comienza en un máximo de 60 segundos, de preferencia en un máximo de 40 segundos y, de forma aun más preferente, en un máximo de 20 segundos tras la finalización del mojado.

35 [039] En el sentido de la presente invención, se entiende, por ejemplo, por la expresión "finalización del mojado" el momento en que se interrumpe de forma definitiva el contacto de toda o parte de la superficie del sustrato con al menos una fuente de fluido (líquido o vapores) de mojado.

40 [040] La presencia de esta película que se genera mediante el mojado, de preferencia en combinación con el inicio del movimiento del sustrato, permite garantizar un depósito homogéneo de la capa metálica, favoreciendo la mezcla de las dos sustancias activas (oxidante y reductor) que se proyectan de forma simultánea, así como la dispersión de la mezcla.

45 [041] De forma ventajosa, la etapa previa - a_p - de mojado, es decir, la puesta en contacto de toda o parte de la superficie del sustrato con al menos una fuente de fluido (líquido o vapores) de mojado se realiza mediante proyección de un aerosol de líquido de mojado y/o mediante inmersión en un baño de líquido de mojado, calentándose eventualmente dicho líquido de mojado, y/o mediante proyección sobre el sustrato de vapores de líquido de mojado, los cuales se condensan sobre la superficie de dicho sustrato.

50 [042] El calentamiento del líquido de mojado, al igual que el control de la temperatura de la zona de metalización, son unos procedimientos interesantes para catalizar la cinética de depósito al comienzo de la etapa - b - de proyección del aerosol oxidante/reductor. A título de ejemplo, la temperatura de calentamiento del líquido de mojado puede estar comprendida entre 20 °C y 60 °C.

55 [043] La elección del líquido de mojado se realiza de forma preferente dentro del grupo que comprende: el agua desionizada o no, a la que eventualmente se le añade al menos un tensioactivo aniónico, catiónico o neutro, una solución alcohólica que comprende al menos un alcohol (por ejemplo, el isopropanol o el etanol) y sus mezclas.

60 [044] En la variante de mojado de acuerdo con la cual se transforma el líquido de mojado en vapores que se proyectan sobre el sustrato sobre el que estos se condensan, es preferible que el líquido sea esencialmente acuoso por evidentes razones de conveniencia industrial.

[045] De lo que se deduce que la duración del mojado no es un parámetro primordial del perfeccionamiento de acuerdo con la invención. Esta duración del mojado depende de la superficie del sustrato considerado, de la técnica seleccionada, proyección o inmersión, y en el caso del mojado mediante proyección, del flujo de proyección del aerosol de mojado.

[046] Los medios para realizar la proyección de un aerosol o de vapores de fluido de mojado para esta etapa previa - a_p - pueden ser iguales o diferentes de los que se utilizan para la proyección del aerosol de oxidante/reductor. De preferencia, estos medios de proyección son diferentes. Se puede emplear, por ejemplo, una pistola neumática independiente con una única boquilla.

[047] De forma ventajosa, la UCC también puede dirigir y controlar la realización de la etapa previa - a_p - de mojado en particular accionando la proyección del aerosol o de vapores de líquido de mojado y el desplazamiento de los medios de proyección correspondiente.

[048] Más allá de este aspecto del mojado, el perfeccionamiento de acuerdo con la invención consiste, en parte, en un modo de funcionamiento dinámico en las fases de proyección y de relajación. Este modo dinámico se refiere, por una parte, a los medios de proyección y, por otra parte, de manera facultativa pero no obstante ventajosa, al sustrato mismo. De este modo, de acuerdo con esta última variante facultativa el sustrato puede ser puesto en rotación, al menos rotación parcial, durante la proyección de metalización (etapa - b -). El sustrato es puesto en rotación durante la etapa - b -, de preferencia de forma intermitente, a una velocidad comprendida entre 1 y 30 vueltas/min, de preferencia entre 5 y 20 vueltas/min. El eje de giro del sustrato puede ser cualquiera. Por ejemplo, en el caso en que los medios de proyección presentan una trayectoria rectilínea, el eje de giro del sustrato puede ser prácticamente ortogonal al eje de desplazamiento de los medios de proyección. La rotación del sustrato se puede prever a lo largo de una sección angular limitada. De este modo, cuando el sustrato presenta una forma general plana, su rotación se puede realizar a lo largo de un ángulo comprendido de preferencia entre 1 y 120° y que corresponde, por ejemplo, a 45°.

[049] Esta rotación del sustrato puede ser intermitente a lo largo de las fases de proyección/relajación.

[050] En la práctica, el eje de giro del sustrato pasa o no por el centro de gravedad de dicho sustrato.

[051] La velocidad de rotación del sustrato puede variar entre 1 y 20 vueltas por segundo, por ejemplo del orden de 10 ± 2 vueltas por segundo.

[052] De conformidad con el perfeccionamiento de acuerdo con la invención, la proyección de metalización se realiza en un modo dinámico.

[053] De este modo, los medios de proyección barren la superficie que hay que metalizar del sustrato proyectando al mismo tiempo, de preferencia de manera continua, el aerosol oxidante/reductor.

[054] De preferencia, el barrido cubre toda la superficie que hay que metalizar.

[055] Este barrido es periódico, es decir, cuando los medios de proyección han recorrido la trayectoria T_{OA} entre el punto de origen O y el punto de llegada A a una velocidad de desplazamiento durante la proyección V_{OA}, vuelven de nuevo al punto de origen O a una velocidad V_{AO} de desplazamiento sin proyección, de acuerdo con una trayectoria T_{AO}.

[056] De acuerdo con un modo preferente de aplicación del procedimiento perfeccionado de acuerdo con la invención, la etapa - b - es cíclica, cada ciclo comprendiendo una fase de proyección y una fase de relajación, lo que corresponde a un ir y venir de los medios de proyección entre O y A y, por otra parte, el número total de N ciclos que se aplican se selecciona en función de la tasa de depósito de metal deseado al final y de la tasa de depósito de metal que se obtiene en cada ciclo, estando comprendido este número total de N ciclos entre 2 y 5.000, de preferencia entre 50 y 500, de forma aun más preferente entre 80 y 200.

[057] La tasa final de depósito de metal y la tasa de depósito de metal por ciclo son unos parámetros que dependen en particular de los flujos de proyección y de la velocidad de desplazamiento durante la proyección V_{OA}.

[058] De acuerdo con una característica ventajosa, los flujos de proyección en la etapa - b - se ajustan de tal manera que, al término de cada fase de proyección, las cantidades en catión (cationes) metálico(s) (oxidante) y en reductor(es) por cm² de superficie que hay que metalizar sean los siguientes (en mg/cm²):

- de 0,1 a 60, de preferencia de 0,5 a 20 en el caso del oxidante;
- de 0,1 a 60, de preferencia de 0,5 a 20 para el reductor.

[059] En el caso particular en que el oxidante es níquel con un grado de oxidación II, este último está presente a razón de entre 1 y 7 mg/cm², mientras que el reductor está presente sobre la superficie del sustrato a razón de entre 1 y 14 mg/cm², al término de cada fase de proyección.

[060] En lo que se refiere a la velocidad V_{OA} de desplazamiento durante la proyección, esta se selecciona en función del tipo de metal. En efecto, algunos metales necesitan una proyección más larga, por lo tanto, un velocidad V_{OA} de desplazamiento durante la proyección más lenta.

[061] Para que quede claro, en el caso en que la trayectoria T_{OA} es rectilínea y directa, esta velocidad V_{OA} de desplazamiento durante la proyección está comprendida, por ejemplo, entre 0,01 y 10 m/s, de preferencia entre 0,5 y 2 m/s, e incluso de forma más precisa p. ej. del orden de 1 m/s.

[062] Naturalmente, la invención no se limita al caso en que la trayectoria T_{OA} es rectilínea y directa. De este modo se puede considerar que para unas piezas tridimensionales (de forma general no plana), esta trayectoria T_{OA} sea también tridimensional, por ejemplo helicoidal, para barrer el conjunto de la superficie que hay que metalizar del sustrato de que se trate.

[063] En lo que se refiere a la trayectoria de retorno T_{AO} , se ha previsto, de conformidad con el perfeccionamiento de acuerdo con la invención, que la velocidad de retorno V_{AO} en esta trayectoria T_{AO} , sea tal que, para cada unidad de superficie de la superficie que hay que metalizar y para cada ciclo, la fase de relajación responda a las especificaciones de duración D_r comprendida entre 10^{-2} y 10 s, de preferencia entre 2×10^{-2} y 4 s.

[064] Las duraciones de proyección y de relajación están definidas por una constante k que varía según el tipo de metal entre 10^{-1} y 13 s, de preferencia entre 0,5 y 9 s.

[065] Conviene, por lo tanto, programar la unidad de cálculo y de control UCC de tal modo que esta última determine y controle el desplazamiento de retorno de los medios de proyección desde el punto de llegada A hasta el punto de origen O, a una velocidad V_{AO} . Para ello, la UCC actúa sobre los medios de proyección para pararlos en cuanto se alcanza el punto de llegada A y actúa, por otra parte, sobre el sistema de desplazamiento de dichos medios de proyección para llevarlos de nuevo en estado inactivo a su punto de origen.

[066] En un modo de aplicación particular de acuerdo con el cual la trayectoria T_{AO} es rectilínea y directa, la fórmula de cálculo de V_{AO} es la siguiente:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})]$$

[067] De forma ventajosa, la UCC está programada para dirigir también la puesta en marcha de los medios de proyección así como su desplazamiento en la trayectoria T_{OA} "ida" a una velocidad V_{OA} que puede estar comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 20 m/s, de preferencia entre 1 y 6 m/s.

[068] De una manera más general, la velocidad V_{OA} puede estar comprendida, por ejemplo, entre 0,01 y 20 m/s, de preferencia entre 0,1 y 6 m/s.

[069] De acuerdo con una disposición interesante de la invención, se prevé al menos una fase de lavado, de preferencia después de cada secuencia ΔS de n ciclos de proyección/relajación. De forma ventajosa, el número n de ciclos de proyección/relajación de cada secuencia ΔS está comprendido, por ejemplo, entre 2 y 30, de preferencia entre 5 y 20.

[070] De forma ventajosa, la etapa de lavado, es decir el contacto de toda o parte de la superficie del sustrato con al menos una fuente de líquido de lavado se realiza mediante la proyección de un aerosol de líquido de lavado y/o mediante inmersión dentro de un baño de líquido de lavado. Los medios que se utilizan para realizar la proyección de un aerosol de líquido de lavado pueden ser iguales o diferentes de los que se utilizan para la proyección del aerosol de oxidante/reductor y/o de los que se aplican para la etapa previa - a_p - de mojado. De preferencia, estos medios de proyección son diferentes de los medios que se utilizan para la proyección del aerosol de oxidante/reductor y son los mismos que los de mojado, que pueden ser, por ejemplo, una pistola neumática independiente con una única boquilla.

[071] Al igual que los medios de proyección del aerosol de mojado, los medios de proyección del líquido de lavado están asociados de forma preferente a un sistema de desplazamiento de dichos medios.

[072] De acuerdo con una modalidad interesante de la presente invención, la UCC también puede dirigir y controlar la realización de la etapa de lavado en particular accionando la proyección del aerosol de líquido de lavado y el desplazamiento de los medios de proyección correspondiente.

5 **[073]** Los aerosoles que se proyectan sobre el sustrato en el procedimiento de acuerdo con la invención, se obtienen de preferencia:

- a partir de soluciones, de forma ventajosa, acuosas, del o de los cationes metálicos oxidantes, del o de los reductores;
- 10 • o a partir de soluciones de lavado;
- o bien, llegado el caso, a partir de soluciones de sensibilización y/o de activación.

15 **[074]** De lo que se deriva que de acuerdo con una disposición preferente de la invención, se realiza el (o los) aerosol(es) de proyección mediante nebulización y/o atomización de solución (soluciones) y/o dispersión (dispersiones), de tal manera que se obtiene una niebla de gotitas con un tamaño inferior a 100 μm , de preferencia menor a 60 μm y, de forma aun más preferente, comprendido entre 0,1 y 50 μm .

20 **[075]** De acuerdo con una primera posibilidad de aplicación del procedimiento perfeccionado de la invención, se proyecta de forma simultánea sobre la superficie, en uno o varios aerosoles, al menos una solución de catión (cationes) metálico(s) y al menos una solución de reductor(es) y esto en una misma fase de proyección. En este caso, la mezcla entre la solución oxidante y la solución reductora se puede realizar justo antes de la formación del aerosol de proyección o bien incluso mediante fusión de un aerosol producido a partir de la solución oxidante y de un aerosol producido a partir de la solución reductora, de preferencia, antes de que entre en contacto con la superficie del sustrato metalizado.

25 **[076]** De acuerdo con una segunda posibilidad de aplicación del procedimiento perfeccionado de acuerdo con la invención, la etapa b consiste en proyectar, en cada fase de proyección, y por medio de uno o varios aerosoles, al menos una solución de catión (cationes) metálico(s) o al menos una solución de reductor(es), sabiendo que se prevé al menos una fase de proyección exclusiva de catión metálico oxidante y al menos una fase de proyección exclusiva de reductor, las fases de proyección del oxidante, por una parte, y del reductor, por otra parte, realizándose, de preferencia, de forma alterna. Esta segunda posibilidad corresponde a una proyección alternada de la o de las soluciones reductoras y de la o de las sales metálicas.

30 **[077]** Hay que señalar que las duraciones de las fases de relajación pueden ser iguales o diferentes entre sí. Lo mismo sucede con las fases de proyección, así como con todas las fases juntas.

35 **[078]** En la práctica, de acuerdo con esta segunda posibilidad, se prevén una o varias secuencias $\Delta S''$ de n'' ciclos de proyección/relajación en las que los ciclos de proyección/relajación del reductor alternan con los ciclos de proyección/relajación de la sal metálica oxidante. El número total N'' de estos ciclos de proyección/relajación depende de la superficie que hay que metalizar y del espesor buscado para la capa de metalización. Este número N'' puede, por ejemplo, estar comprendido entre 4 y 5.000, de preferencia entre 50 y 500, de forma aun más preferente entre 80 y 200.

40 **[079]** En las dos posibilidades de aplicación que se han descrito en párrafos anteriores, se puede recurrir, de acuerdo con una variante, a varios cationes metálicos oxidantes diferentes y a uno o varios reductores, de tal manera que realice una multicapa de metales o de aleaciones diferentes. Para hacer esto, se realizan diferentes subsecuencias Δs de m ciclos de proyección/relajación sucesivos, cada una de estas subsecuencias correspondiendo a un metal o a una aleación determinada, destinada a formar una capa de metalización. En la primera posibilidad de aplicación m es superior o igual a 2 y de preferencia comprendida entre 2 y 10 y en la segunda posibilidad de aplicación m es superior o igual a 4, de preferencia comprendida entre 4 y 20. Estas subsecuencias tienen una duración igual o diferente y comprenden y/o están separadas las unas de las otras por una o varias fases de lavado. En la práctica, se preferirá prever al menos un lavado entre dos subsecuencias que corresponden a unos metales o aleaciones diferentes, es decir, después de cada subsecuencia Δs de m ciclos de proyección/relajación; estando m comprendida entre 2 y 30, de preferencia entre 5 y 20.

45 **[080]** En el marco de la segunda posibilidad de aplicación, la asociación de varios cationes metálicos oxidantes para formar una multicapa de metales o de aleaciones diferentes es tal que las diferentes sales se proyectan, de preferencia, de forma natural por separado del reductor, pero también de forma separada las unas de las otras y de forma sucesiva. Ni que decir tiene que, además de los diferentes tipos de cationes metálicos, se puede considerar utilizar unos contra-aniones diferentes entre sí.

50
55
60

[081] Para permitir la aplicación de la etapa - c -, se sigue el crecimiento del revestimiento metálico depositado de preferencia a través de la evolución del peso, por ejemplo por medio de una balanza de cuarzo equipada con una sonda sometida a la proyección de la misma manera que la superficie que hay que metalizar.

5 **[082]** De acuerdo con otra variante de la invención, se hace de tal modo que la mezcla del o de los oxidantes y del o de los reductores sea metaestable y, tras la proyección de la mezcla, se active esta última de tal manera que se active la transformación en metal, de preferencia mediante el contacto con un cebador, conducido de forma ventajosa por medio de al menos un aerosol, antes, durante o después de la proyección de la mezcla reactiva. Esta variante permite premezclar el oxidante y el reductor retrasando al mismo tiempo su reacción hasta que estos
10 tapizan la superficie del sustrato tras la proyección. La cebadura o la activación de la reacción se obtiene a continuación mediante cualquier medio físico (temperatura, UV...) o químico.

15 **[083]** Más allá de las consideraciones metodológicas que se han presentado con anterioridad y se ilustran a continuación en los ejemplos, ahora es importante dar algunas informaciones más precisas acerca de los productos que se aplican en el procedimiento de acuerdo con la invención.

[084] El agua aparece como el disolvente que mejor se adapta, sin excluir no obstante la posibilidad de utilizar disolventes orgánicos, para la producción de las soluciones a partir de las cuales se producirán los aerosoles que se proyectan. Las concentraciones de sal metálica oxidante están comprendidas entre 1 g/l y 60 g/l, y de preferencia
20 entre 7 y 30 g/l.

[085] La selección de los reductores se realiza de preferencia dentro del siguiente grupo de productos: borohidruros de sodio, dimetilaminoborano, hidracina, hipofosfito de sodio, formol, aluminohidruros de litio, los azúcares reductores y sus mezclas. La selección del reductor exige que se tenga en cuenta el pH y unas propiedades buscadas para la película de metalización. Estos ensayos de rutina están al alcance del experto en la materia. Las concentraciones de reductor están comprendidas entre 0,5 g/l y 60 g/l, y de preferencia entre 8 y 20 g/l.
25

[086] Tal y como se ha explicado con anterioridad, las soluciones acuosas constituyen la base más conveniente para la producción de aerosoles de proyección oxidante/reductor. De acuerdo con una disposición preferente, se puede prever añadir a al menos una de las soluciones de partida:
30

- y/o al menos una resina o aglomerante natural o de síntesis;
- y/o al menos un colorante y/o pigmento orgánico o inorgánico;
- al menos un agente adhesivo (o de acoplamiento), de preferencia seleccionado entre los siguientes productos: titanatos, aluminatos, silanos, zirconatos, zircoaluminatos o sus mezclas;
- y/o al menos un abrillantador, de preferencia seleccionado entre los siguientes productos:

sulfimidadas, sulfanamidas, sulfonatos, alcohol propargílico, tiourea, mercaptobenzotiazol o sus mezclas;

- y/o al menos un tensioactivo;
- y/o al menos una carga, de preferencia seleccionada entre los siguientes productos:
 - * fibras o partículas de vidrio, de carbono, de Teflón, de carburo de silicio, de grafito, de diamante, de óxidos como la alúmina, de cerámicas;
 - * microcápsulas que contienen lubricante;
 - * o incluso carbonatos de calcio o de sodio, sulfatos de bario, talco, silicatos;
 - * de hecho, cualquier carga capaz de modificar las propiedades reológicas y las propiedades mecánicas de las películas metálicas;
 - * y las mezclas de estos productos.

50 **[087]** Los agentes de acoplamiento actúan como modificadores de superficie gracias a su capacidad para hidrolizarse en un medio acuoso para generar una película amorfa e inorgánica, quimisorbida en la superficie que sirve de " fondo " para la superficie y eventualmente de catalizador para la reacción.

55 **[088]** Como ejemplo de tipos de productos que se prefieren para la selección de estos modificadores de superficie, se hará referencia a los: titanatos, aluminatos, silanos, zirconatos y zircoaluminatos.

60 **[089]** Los titanatos son especialmente adecuados. La ventaja de esta activación mediante los titanatos o productos análogos es que se desarrolla in situ sin que sea necesario prever una etapa de activación previa a la proyección del oxidante del reductor. Las propiedades de la película de titanato dependen de la cantidad que se utiliza. El rendimiento es máximo cuando la superficie que hay que modificar contiene unas agrupaciones funcionales (cetona, amina, epoxi...). El empleo de los titanatos permite mejorar la adherencia de las películas en particular de níquel sobre los sustratos plásticos, así como catalizar la reacción de oxidación-reducción in situ en la

superficie. Las concentraciones de titanatos en las soluciones están comprendidas entre el 0,1 y el 12 % en peso y de preferencia entre el 1 y el 7 %. Como ejemplos de abrillantadores se pueden citar:

- 5 – las sulfimidias como la sacarina, que se utiliza en concentraciones que van desde 0,1 g/l hasta 10 g/l y de preferencia entre 1 y 5 g/l;
- las sulfanamidas como la benzenosulfanamida, que se utiliza en unas concentraciones que van desde 0,1 g/l hasta 12 g/l y de preferencia de 1 g/l;
- los sulfonatos como el naftaleno trisulfonato de sodio, que se utiliza en unas concentraciones inferiores a 4 g/l;
- 10 – alcohol propargílico, tiourea, mercaptobenzotiazol que se utilizan en unas concentraciones inferiores a 3 g/l.

Los tensioactivos que se pueden utilizar pueden serlo con unas concentraciones que van desde 1 a 5 veces la concentración micelar crítica CMC del tensioactivo aplicado. Como ejemplos de tensioactivo se pueden citar: el docecilsulfato de sodio SDS (aniónico: 2 x CMC), el laurilsulfato de sodio (aniónico: 4 x CMC) y el éter de polioxietileno nonil fenil (no iónico: 1 x CMC).

[090] La adición de partículas y/o de fibras en las soluciones proyectadas permite obtener unos depósitos compuestos. Estas partículas o estas fibras de carga orgánica o inorgánica confieren a la película compuesta, cuya matriz es metálica, unas interesantes características de fricción, de abrasión, de dureza y de tenacidad.

[091] Las cargas orgánicas pueden, por ejemplo, ser esferas de teflón o PTFE politetrafluoroetileno. Las cargas inorgánicas puede ser, por ejemplo, partículas de grafitos, esferas de vidrio, partículas de sílice o bien pigmentos o colorantes. Las partículas o las fibras se disuelven, por ejemplo en la solución de sales metálicas. Se puede utilizar en esta solución cualquier partícula capaz de modificar las propiedades tribológicas de la película metálica depositada.

[092] En todo caso, las películas compuestas que se obtienen mediante el procedimiento de acuerdo con la invención poseen todas las propiedades de las películas metálicas simples y son homogéneas. De conformidad con la invención, a las soluciones se les pueden añadir otros muchos aditivos, en particular tales como los agentes modificadores de viscosidad, como el etileno glicol. Un ajuste fino de la viscosidad permite en efecto evitar los fenómenos de escurrimiento sobre el sustrato. Los reactivos permanecen, por lo tanto, durante más tiempo en el mismo lugar en contacto con el sustrato. De lo que se deriva que la masa depositada y, por lo tanto, el rendimiento de la reacción de oxidación-reducción se mejoran. Por otra parte, el aumento de la viscosidad mejora la dispersión y la suspensión de las partículas o fibras, en el caso de elaboración de un depósito compuesto.

[093] Las ventajas del procedimiento perfeccionado de acuerdo con la invención son numerosas. Está automatizado. Las soluciones se utilizan en unas cantidades limitadas compatibles con las exigencias económicas a escala industrial. La adherencia del depósito es excelente sea del tipo que sea el sustrato (metal, material plástico, cerámica). Se pueden alcanzar unos espesores importantes en pocos minutos con unas cinéticas de varias decenas de micrones por hora. El revestimiento se puede obtener a temperatura ambiente, de manera instantánea, sin necesidad de tratamiento posterior (por ejemplo térmico). No obstante, ni qué decir tiene que se pueden considerar este tipo de tratamientos, si se desea modificar la estructura superficial del depósito.

[094] Los depósitos realizados pueden hacerse con finalidades como decoración, acabado, protección frente a la corrosión (níquel, zinc, Cu...). Estos depósitos también pueden permitir funcionalizar el sustrato confiriéndole unas propiedades de superficie particulares (eléctricas, magnéticas, mecánicas). Puede tratarse, por ejemplo, de una protección de cajetín plástico para una instalación electrónica con vistas a su apantallamiento electromagnético.

[095] El procedimiento perfeccionado de acuerdo con la invención permite no solo reducir el consumo en materias primas, sino que ofrece unas posibilidades ventajosas para su reciclaje.

[096] De este modo, de acuerdo con una modalidad ventajosa del procedimiento perfeccionado de acuerdo con la invención:

- 55 ➤ se recuperan los lodos que se producen tras la metalización y que contienen óxidos metálicos;
- se filtran estos lodos;
- se disuelve el concentrado por medio de al menos un ácido fuerte;
- 60 ➤ se aumenta el pH de la solución de concentrado en el ácido fuerte de tal manera que haga que precipite el hidróxido metálico o de forma sucesiva los diferentes hidróxidos metálicos correspondientes al metal o a los metales empleado(s) en la metalización;
- se recoge por separado el o los precipitado(s) de hidróxido(s) metálico(s);
- y, eventualmente, se recicla este (o estos) hidróxido(s) metálico(s) en el procedimiento de metalización.

[097] La recuperación de los lodos es una operación de fácil aplicación, igual que la filtración.

[098] El interés del procedimiento perfeccionado de acuerdo con la invención es que la filtración permite, por una parte, aislar la materia sólida de los lodos que contienen los óxidos metálicos reciclables y, por otra parte, producir un filtrado líquido no ecotóxico que es, por lo tanto, de fácil gestión en el plano medioambiental.

[099] El ácido fuerte que se puede utilizar para la disolución del concentrado de filtración se selecciona, por ejemplo, dentro del grupo que comprende el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido bórico, el ácido acético y sus mezclas.

[0100] La solución de ácido(s) fuerte(s) que se emplea para esta disolución presenta una concentración de ácido(s) fuerte(s) comprendida entre 0,5 y 5 moles por litro, de preferencia del orden de 1 mol por litro.

[0101] Para aumentar el pH de la solución de concentrado en el ácido fuerte, se utiliza, por ejemplo, una base seleccionada dentro del grupo que comprende: sosa, amoníaco, cal y sus mezclas.

[0102] La concentración de la solución de base que se utiliza con esta finalidad fin está comprendida, por ejemplo, entre 0,1 y 5 mol/l, de preferencia entre 0,5 y 3 mol/l y, de forma aun más preferente, entre 1 y 2 mol/l.

[0103] La recogida del o de los precipitados de hidróxidos metálicos se realiza fácilmente mediante filtración, decantación o centrifugación, por ejemplo.

[0104] El (o los) diferente(s) hidróxido(s) metálico(s) sólido(s) que se obtienen pueden volver a disolverse fácilmente y volver a utilizarse en el procedimiento perfeccionado de metalización de acuerdo con la invención.

[0105] De acuerdo con otro de estos aspectos, la presente invención se refiere a un dispositivo para la aplicación del procedimiento perfeccionado tal y como se ha definido con anterioridad.

[0106] Para ilustrar el dispositivo de acuerdo con la invención, a continuación se describe un ejemplo de realización, entre otros, en referencia a los dibujos que se anexan, en los que:

- la **figura 1** representa una vista de frente del sustrato que hay que metalizar soportado por unos medios de sujeción que hacen también la función de medios para que gire dicho sustrato;
- la **figura 2** representa de forma esquemática una vista desde arriba del dispositivo de acuerdo con la invención, en el que se han retomado los elementos de la figura 1;
- la **figura 3** representa una vista de frente del sustrato que hay que metalizar de acuerdo con el protocolo del ejemplo comparativo 1;
- las **figuras 4A & 4B** representan de forma esquemática una sección longitudinal de los depósitos metálicos que se obtienen tras las metalizaciones de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo 1 respectivamente.

[0107] La figura 1 muestra un sustrato con una forma general plana rectangular, designada por la referencia 1. Este sustrato 1, por lo tanto, en este ejemplo una delgada placa paralelepípedica de polímero plástico. A esta placa 1 la soportan unos medios de sujeción 2 que comprenden unos medios de puesta en rotación 3 (por ejemplo un motor asociado a un variador numérico) y unos medios de soporte 4 que soportan directamente al sustrato 1. La puesta en rotación eventual, de preferencia parcial y en alternancia, del sustrato 1 se realiza alrededor del eje vertical Z-Z.

[0108] La figura 2 retoma con una vista desde arriba el sustrato 1 montado móvil girando sobre los medios de puesta en rotación 3 equipados con un variador numérico. El dispositivo de la figura 2 consta también de unos medios 5 de proyección del metal en forma de catión (oxidante) y del reductor. Estos medios de proyección 5 comprenden una parte 6 de soporte de al menos una boquilla de proyección 7, en este caso una, y una parte 8 de admisión, y eventualmente de mezcla, de las soluciones oxidante y reductora. Estos medios de proyección 5 están montados sobre un sistema de desplazamiento 9 que comprende un eje 10 que soporta los medios 5 y que puede ser accionado en rotación mediante un motor 11.

[0109] Tal y como se muestra en la figura 2, el dispositivo también incluye una unidad de cálculo y de control: UCC, de preferencia un microordenador, por la que están controlados los medios de proyección 5, el sistema de desplazamiento 9 de dichos medios de proyección 5 y los medios de puesta en rotación 3 del sustrato 1.

[0110] El dispositivo comprende unos medios 5'/5'' de proyección del aerosol o de vapores de líquido de mojado y de líquido de lavado. Estos medios 5'/5'' están formados por una parte 6'/6'' de soporte de al menos una boquilla de

proyección 7/7", en este caso una, y una parte 8/8" de admisión del fluido de mojado en forma de líquido o vapor. Estos medios de proyección 5/5" están montados sobre el sistema de desplazamiento 9 que se ha describe con anterioridad y que permite poner en movimiento a la(s) pistola(s) de proyección de vapores y/o de aerosol de líquido de mojado o de líquido de lavado, mediante desplazamiento de acuerdo con las trayectorias T_{OA} y T_{AO} .

[0111] El dispositivo comprende, por otra parte, unos depósitos 12₁, 12₂, 14₁ y 14₂ conectados al compresor de aire 13, de tal manera que puede alimentar, respectivamente, a los medios de proyección 5 con una solución oxidante 12₁ y con una solución reductora 12₂ y a los medios de proyección 5/5" con vapores de líquido de mojado o con un líquido de mojado 14₁ y con un líquido de lavado 14₂, según el caso.

[0112] Las líneas dobles con flechas que unen la UCC en los medios 5 de proyección al sistema 9 de desplazamiento y a los medios de puesta en rotación 3 del sustrato 1 simbolizan el control que ejerce la UCC sobre estos elementos. Naturalmente, se puede considerar que las señales analógicas o numéricas que transitan por estas conexiones circulan no solo en el sentido UCC → periféricos, sino también en el sentido inverso.

[0113] La figura 2 comprende también un eje OA que simboliza la trayectoria de "ida" T_{OA} y la trayectoria de "vuelta" T_{AO} de barrido de los medios de proyección 7 arrastrados por el sistema de desplazamiento 9 para la metalización del sustrato 1 que gira alrededor del eje Z-Z que se muestra en la figura 1.

[0114] En el ejemplo de la figura 2, el eje Z-Z es prácticamente ortogonal al eje OA que simboliza las trayectorias T_{OA} y T_{AO} de los medios de proyección en desplazamiento.

[0115] La boquilla 7 de los medios de proyección 5 o la boquilla 7/7" de los medios de proyección 5/5" produce, en el trayecto OA que corresponde a la fase de proyección, un cono de proyección de aerosol Ox y/o Red o un cono de proyección de aerosol o de vapores de líquido de mojado que barre la superficie que hay que metalizar, mojar o lavar del sustrato 1.

[0116] La invención puede tener un impacto en todos los campos interesados en el tratamiento de superficies, esto es, por ejemplo, la industria automovilística, la aeronáutica, la mecánica, la electrónica y, de forma general, todos los campos en los que se emplea el níquel químico. La invención se entenderá mejor, sus ventajas y sus variantes se muestran claramente en los siguientes ejemplos de aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplos

I – DISPOSITIVO INSTALADO

[0117] El dispositivo que se utiliza en los ejemplos es del tipo de los que se han descrito con anterioridad en referencia a las figuras 1 y 2.

[0118] Los medios de sujeción 2 del sustrato que hay que metalizar comprenden un motor 3 para poner en rotación el sustrato 1 (servomotor *brushless* controlado por un variador numérico SERAD MD230/M/2). Este motor está equipado con una pletina giratoria sobre la que puede estar fijado el sustrato.

[0119] El conjunto de de proyección comprende tres partes principales:

1 - Una fuente de aire comprimido 13 procedente de un compresor de aceite (1-8 bares) o bien una fuente de nitrógeno almacenado bajo presión.

2 - Dos depósitos distintos 12: cada uno contiene una solución (el oxidante y el reductor respectivamente) cuya mezcla va a formar el medio reactivo. Cada depósito es estanco lo que permite ejercer una sobrepresión en el interior. Un tubo de acero inoxidable se sumerge en las soluciones permitiendo conducir las hacia la pistola por medio de un tubo flexible. Un regulador conectado a la fuente de aire comprimido permite variar la presión sobre las soluciones y su flujo en los medios de proyección 5.

3 - Estos medios de proyección 5 constan de una pistola 6 que es una pistola automática AGPV 569/579 que comercializa la empresa ITW – Surface & Finitions S. A. La pistola 6 consta de una parte 8 de admisión de las soluciones Ox/Red y de dos boquillas 7 concéntricas de acero inoxidable que permiten nebulizar y homogeneizar la mezcla de las dos soluciones. Los ajustes al nivel del cabezal de las pistolas permiten obtener un chorro cónico más o menos homogéneo.

[0120] El sistema de desplazamiento 9 de los medios de proyección 5 consta de un bastidor de aluminio que incluye un eje 10 -eje lineal EL Z60- motorizado (motor 11 servomotor *brushless*) controlado por un variador numérico SERAD MD230/M/2 que permite poner en movimiento a la(s) pistola(s) 6, 7 de pulverización mediante desplazamiento de acuerdo con las trayectorias T_{OA} y T_{AO} .

[0121] El dispositivo comprende unos medios combinados de proyección 5'/5'' del aerosol o de vapores de líquido de mojado y de líquido de lavado. Estos medios 5'/5'' están formado por una única boquilla neumática de proyección 7'/7'' unida a una parte de soporte 6'/6''. Estos medios 5'/5'' están asociados al sistema de desplazamiento 9 que se ha descrito con anterioridad, que permite poner en movimiento a la(s) pistola(s) de proyección combinada 6'/6'', 7'/7'' de líquido de mojado o de lavado, mediante desplazamiento de acuerdo con las trayectorias T_{OA} y T_{AO} .

[0122] La automatización está garantizada por una UCC (un microordenador) que gestiona:

- los flujos de las soluciones de tal manera que ajusta el ratio de flujo Ox/Red;
- el motor 3 para la puesta en rotación del sustrato 1;
- los medios de mojado 5';
- los medios de proyección 5 Ox/Red;
- los medios 5'' de lavado;
- y el sistema de desplazamiento 9 de los medios de proyección 5, 5' y 5''.

[0123] En particular, la UCC puede gestionar la conmutación mojado/lavado en el interior de los medios combinados 5'/5''.

[0124] El crecimiento de las películas metálicas se sigue por medio de una balanza de cuarzo de tipo "Maxtek PM 500". Es un aparato que permite medir la masa depositada sobre una superficie determinada, en este caso sobre una sonda expuesta a la proyección de metalización de la misma manera que la superficie que hay que metalizar. De este modo se puede averiguar el espesor de la película conociendo algunos factores importantes como la densidad y la impedancia acústica de la película depositada.

[0125] La medición se realiza durante las fases de relajación, es decir durante el barrido de acuerdo con T_{OA} , se mide el espesor de la película con la balanza tras las fases de lavado.

II – METODOLOGÍA

II.1 TRATAMIENTO DE LOS SUSTRATOS PARA LOS DEPÓSITOS

[0126] Las superficies de los sustratos pueden someterse o no a un tratamiento químico y/o mecánico. Este último puede ser un pulido por abrasión con papel de lija o bien mediante lijado con chorro de granúlos de alúmina. En lo que se refiere a los tratamientos químicos se utilizan las soluciones clásicas de ataque, como las mezclas sulfocrómicas o los permanganatos. El objetivo de estos tratamientos es aumentar la adherencia de las películas. Para uniformizar y estandarizar la superficie de los sustratos, se puede utilizar un fondo de impresión (barniz) previamente depositado sobre la superficie. Para los sustratos plásticos es necesaria una etapa de activación mediante una solución coloidal de PdSn. Una duración de 25 minutos dentro de la solución coloidal permite activar la saturación. La etapa de aceleración mediante el HCl 1M dura un minuto. Para el desengrasado se utilizan los alcoholes como: metanol 1 para los plásticos y una mezcla 50/50 de tolueno y de acetona para los sustratos conductores. En todos los casos, se puede utilizar desengrasantes acuosos para simplificar el procedimiento y preservar el medio ambiente.

II.2 PROCEDIMIENTO DE PROYECCIÓN

[0127] Los ejemplos 1 a 8 que se dan a continuación son una ilustración de este.

Ejemplo comparativo 1: Procedimiento de metalización de acuerdo con la patente FR-B-2 763 962

[0128] Depósito de una película metálica formada por una aleación Ni-B sobre un sustrato de ABS plástico. Se define:

Δt : duración de la proyección en m/s.

Γ : duración de la relajación en m/s.

ΔS : secuencia de la proyección en m/s.

* q_r : flujo de la solución reductora en ml/pulsación (proyección).

* q_m : flujo de la (las) solución (soluciones) de sal(es) metálica(s) en ml/pulsación (proyección).

[0129] El dispositivo de proyección utilizado comprende un compresor de aire, 2 depósitos y una pistola manual de tipo MSV 2 K.

Condiciones operativas

[0130]

1. Solución oxidante: NiCl₂, 6H₂O a 13 g/l.
2. Solución reductora: KBH₄ a 15 g/l.
3. Agua de lavado: Agua desionizada.
4. Sustrato: un polímero de ABS con una superficie de 300 cm² (30 cm * 10 cm).

[0131] Tal y como se muestra en la figura 3, el sustrato está subdividido en 3 zonas sobre cada una de las cuales se realiza la proyección de una niebla que se obtiene mediante nebulización de las 2 soluciones oxidante y reductora mezcladas, el tamaño de las gotitas de esta niebla siendo de 50 μm, de acuerdo con un protocolo tal y como se define en la figura 1 de la patente FR-B-2 763 962.

R: Etapa de lavado, t: tiempo, M: masa.

Durante el tiempo Δt = 550 m/s, se proyectan las soluciones.

Durante el tiempo r = 900 m/s, no se proyectan las soluciones, la película líquida en la superficie del sustrato ya no se alimenta con reactivo.

ΔS representa una secuencia de proyección correspondiente a 50 pulsaciones (o proyecciones) relajaciones.

[0132] Entre cada etapa de secuencia de proyecciones, se realiza una etapa de lavado, con R = 1.500 m/s.

[0133] Las condiciones de la distancia de proyección son tales que la trayectoria sea rectilínea con respecto a la superficie.

[0134] La niebla de proyección se forma mediante nebulización de las soluciones, el tamaño de sus gotitas es de 50 μm.

Ejemplo 1: Procedimiento de metalización de acuerdo con la invención

[0135] Depósito de una película metálica formada por una aleación Ni-B sobre un sustrato de ABS (plástico).

Condiciones operativas

[0136] El dispositivo de proyección que se utiliza es el que se ha descrito con anterioridad en I y se representa en la figura 2.

1. Solución oxidante: NiCl₂, 6H₂O a 13 g/l.
2. Solución reductora: KBH₄ a 15 g/l.
3. Solución de mojado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 10 ml/s, con los medios de proyección 5' configurados como medios de proyección para el mojado.
4. Agua de lavado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 20 ml/s, con los medios de proyección 5'' configurados como medios de proyección para el lavado.
5. Sustrato: un polímero de ABS con una superficie de 300 cm² (30 cm * 10 cm) tal y como se representa en las figuras 1 y 2.
6. k: constante del níquel comprendida entre 1 y 6 s.
7. V_{OA}: 0,5 m/s.
8. Rotación según el eje Z-Z de las figuras 1 y 2, que es medio y ortogonal a la longitud de la placa a una velocidad: 8 vueltas/s « con fases de parada durante el ciclo ». La rotación comienza después de la fase de lavado (ángulo 30°).

- Puesta en marcha por la UCC del mojado - a_p - del sustrato para formar una película líquida en la superficie: Solución de mojado proyectada durante 10 s mediante la boquilla 6' a lo largo del trayecto OA.
- Inicio de la rotación del sustrato. Velocidad Vr.
- Puesta en marcha por la UCC tan pronto como (10 s) finaliza el mojado de los 10 (n = 10) ciclos de proyección/relajación: barrido OA y a continuación AO.
 - Puesta en movimiento por la UCC de la pistola de proyección a una velocidad V_{OA} = 0,5 m/s con proyección continua de una niebla que se obtiene mediante nebulización de las 2 soluciones oxidante y reductora mezcladas, el tamaño de las gotitas de esta niebla siendo de 50 μm.
 - Retorno de la pistola 6 al punto de origen de acuerdo con la trayectoria AO a una velocidad:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 0,2 \text{ m/s}$$

- Después de 10 ciclos de proyección/relajación ($n = 10$), se pone en marcha una etapa de lavado con la boquilla neumática de proyección 6'', cada etapa de lavado durando 1.500 m/s a lo largo de un trayecto OA.
- El número total N de ciclos de proyección/relajación realizados es de 100.

Ejemplo 2: Resultados del ejemplo comparativo 1 y del ejemplo 1

10 **[0137]** Ejemplo comparativo 1: El depósito de níquel que se obtiene se puede soldar y es adherente. La dureza del depósito es del orden de 400 a 500 vickers.

15 **[0138]** Ejemplo 1: La película de níquel que se obtiene de este modo se puede soldar y es muy adherente sobre toda la superficie de la pieza. Es perfectamente homogénea. Su espesor es de 0,5 μm . la dureza del depósito es del orden de 400 a 500 vickers.

[0139] Las figuras 4A y 4B representan los depósitos que se obtienen en el ejemplo comparativo 1 y en el ejemplo 1.

20 **[0140]** Los depósitos que se obtienen con el procedimiento del ejemplo comparativo 1 no son homogéneos sobre toda la superficie. Por el contrario, mediante el procedimiento de perfeccionamiento del ejemplo 1 el depósito es perfectamente homogéneo sobre toda la superficie del sustrato.

25 **[0141]** El consumo en materias primas en el ejemplo 1 es claramente inferior al del ejemplo comparativo 1. De forma más precisa, la gestión informatizada de los flujos permite una relación del consumo de la solución oxidante y de la solución reductora en el ejemplo comparativo 1 sobre el consumo de la solución oxidante y de la solución reductora en el ejemplo 1 que es del orden de 1,5.

30 Ejemplo 3: Depósito de una película metálica Cu sobre un sustrato de polímero epoxi con una carga de fibra de vidrio con una superficie de 300 cm^2 (30 cm * 10 cm)

Condiciones operativas

35 **[0142]** El dispositivo de proyección que se utiliza es el que se ha descrito con anterioridad en I y que se representa en la figura 2.

1. Solución oxidante: $\text{CuSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a 9 g/l.
2. Solución reductora: KBH_4 a 15 g/l.
3. Solución de mojado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 10 ml/s, con los medios de proyección 5' configurados como medios de proyección para el mojado.
4. Agua de lavado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 20 ml/s, con los medios de proyección 5'' configurados como medios de proyección para el lavado.
- 45 5. Sustrato: un polímero de epoxi con una superficie de 300 cm^2 (30 cm * 10 cm) tal y como se representa en las figuras 1 y 2.
6. k: constante del cobre comprendida entre 2 y 9 s.
7. V_{OA} : 0,05 m/s.
- 50 8. Rotación según el eje Z-Z de las figuras 1 y 2, que es medio y ortogonal a la longitud de la placa a una velocidad: 8 vueltas/s « con fases de parada durante el ciclo ». La rotación comienza después de la fase de lavado (ángulo 30°).

- Puesta en marcha por la UCC del mojado - a_p - del sustrato para formar una película líquida en la superficie: Solución de mojado proyectada durante 10 s mediante la boquilla 6' durante el trayecto OA.
- Inicio de la rotación del sustrato. Velocidad V_r .
- Puesta en marcha por la UCC tan pronto como (10 s) finaliza el mojado de los 10 ($n = 10$) ciclos de proyección/relajación: barrido OA y a continuación AO.

60 ○ Puesta en movimiento por la UCC de la pistola de proyección a una velocidad $V_{OA} = 0,05 \text{ m/s}$ con proyección continua de una niebla que se obtiene mediante nebulización de las 2 soluciones oxidante y reductora mezcladas, el tamaño de las gotitas de esta niebla siendo de 50 μm .

- Retorno de la pistola 6 al punto de origen de acuerdo con la trayectoria AO a una velocidad:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 0,3 \text{ m/s}$$

- 5
- Después de 10 ciclos de proyección/relajación ($n = 10$), se pone en marcha una etapa de lavado con la boquilla neumática de proyección 6'', cada etapa de lavado durando 1.500 m/s a lo largo de un trayecto OA.

10 **[0143]** El número total N de ciclos de proyección/relajación realizados es de 100.
Resultados:

15 **[0144]** Las películas de cobre que se obtienen de este modo se pueden soldar y son muy adherentes sobre toda la superficie de la pieza. Son perfectamente homogéneas. Su espesor es del orden de 0,5 μm . La resistividad eléctrica de la película que se obtiene es del orden de 0,02 Ω/cm .

Ejemplo 4: Depósito de una película metálica formada por una aleación ternaria Ni-B-P sobre un sustrato de ABS (plástico)

20 **Condiciones operativas**

[0145] El dispositivo de proyección que se ha utilizado es el que se ha descrito con anterioridad en 1 y se representa en la figura 2.

- 25
1. Solución oxidante: $\text{NiSO}_4 \text{ NaH}_2\text{PO}_2$. Ratio molar entre 0,15 y 0,5.
 2. Flujo 0,5 ml/proyección.
 3. Solución reductora: KBH_4 a 15 g/l.
 4. Solución de mojado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 10 ml/s, con los medios de proyección 5' configurados como medios de proyección para el mojado.
 5. Agua de lavado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 20 ml/s, con los medios de proyección 5'' configurados como medios de proyección para el lavado.
 6. Sustrato: un polímero de ABS con una superficie de 300 cm^2 (30 cm * 10 cm) tal y como se representa en las figuras 1 y 2.
 7. V_{OA} : 4 m/s.
 8. Rotación según el eje Z-Z de las figuras 1 y 2, que es medio y ortogonal a la longitud de la placa a una velocidad: 8 vueltas/s « con fases de parada durante el ciclo ». La rotación comienza después de la fase de lavado (ángulo 30°).

- 40
- Puesta en marcha por la UCC del mojado - a_p - del sustrato para formar una película líquida en la superficie: Solución de mojado proyectada durante 10 s mediante la boquilla 6' durante el trayecto OA.
 - Inicio de la rotación del sustrato. Velocidad V_r .
 - Recinto del dispositivo termocontrolado entre 25 y 45 °C.
 - Puesta en marcha por la UCC tan pronto como (10 s) finaliza el mojado de los 10 ($n = 10$) ciclos de proyección/relajación: barrido OA y a continuación AO.

- 50
- Puesta en movimiento por la UCC de la pistola de proyección a una velocidad $V_{OA} = 4$ m/s con proyección continua de una niebla que se obtiene mediante nebulización de las 2 soluciones oxidante y reductora mezcladas, el tamaño de las gotitas de esta niebla siendo de 50 μm .

- 55
- Retorno de la pistola 6 al punto de origen de acuerdo con la trayectoria AO a una velocidad:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 2\text{m/s}$$

- 60
- Después de 10 ciclos de proyección/relajación ($n = 10$), se pone en marcha una etapa de lavado con la boquilla neumática de proyección 6'', cada etapa de lavado durando 1.500 m/s a lo largo de un trayecto OA.

[0146] El número total N de ciclos de proyección/relajación realizados es de 100.

Resultados:

5 **[0147]** La película de níquel-boro-fósforo que se obtiene de este modo se puede soldar y es muy adherente sobre toda la superficie del sustrato. Es perfectamente homogénea. Su espesor es de 0,64 μm . El depósito contiene entre un 4 y un 5 % de boro, y un 4 y un 5 % de fósforo. La densidad es de $\rho = 7,3$.

10 Ejemplo 5: Depósito de una película metálica formada por una aleación ternaria Ni-B-P con partículas de PTFE sobre un sustrato de ABS (plástico)

10 **Condiciones operativas**

15 **[0148]** El dispositivo de proyección que se ha utilizado es el que se ha descrito con anterioridad en I y se representa en la figura 2.

1. Solución oxidante: $\text{NiSO}_4 \text{ NaH}_2\text{PO}_2$. Ratio molar entre 0,15 y 0,5.
2. Flujo 0,5 ml/proyección.
3. Solución reductora: KBH_4 a 15 g/l.
4. Suspensión de esferas de Teflón TPFE con un diámetro medio = 500 nm, con una concentración de 15 g/l en la solución oxidante.
5. Solución de mojado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 5 ml/s, con los medios de proyección 5" configurados como medios de proyección para el mojado.
6. Agua de lavado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 1 ml/s, con los medios de proyección 5" configurados como medios de proyección para el lavado.
7. Sustrato: un polímero de ABS con una superficie de 300 cm^2 (30 cm * 10 cm) tal y como se representa en las figuras 1 y 2.
8. V_{OA} : 4 m/s.
9. Rotación según el eje Z-Z de las figuras 1 y 2, que es medio y ortogonal a la longitud de la placa a una velocidad: 8 vueltas/s « con fases de parada durante el ciclo ». La rotación comienza después de la fase de lavado (ángulo 30°).

- Puesta en marcha por la UCC del mojado - a_p - del sustrato para formar una película líquida en la superficie: Solución de mojado proyectada durante 10 s mediante la boquilla 6' durante el trayecto OA.
- Inicio de la rotación del sustrato. Velocidad V_r .
- Recinto del dispositivo termocontrolado entre 25 y 45 °C.
- Puesta en marcha por la UCC tan pronto como (10 s) finaliza el mojado de los 10 ($n = 10$) ciclos de proyección/relajación: barrido OA y a continuación AO.
 - Puesta en movimiento por la UCC de la pistola de proyección a una velocidad $V_{OA} = 4$ m/s con proyección continua de una niebla que se obtiene mediante nebulización de las 2 soluciones oxidante y reductora mezcladas, el tamaño de las gotitas de esta niebla siendo de 50 μm .
 - Retorno de la pistola 6 al punto de origen de acuerdo con la trayectoria AO a una velocidad:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 2\text{m/s}$$

- Después de 10 ciclos de proyección/relajación ($n = 10$), se pone en marcha una etapa de lavado con la boquilla neumática de proyección 6", cada etapa de lavado durando 1.500 m/s a lo largo de un trayecto OA.

55 **[0149]** El número total N de ciclos de proyección/relajación realizados es de 100.

Resultados:

60 **[0150]** La película de níquel-boro-fósforo-PTFE que se obtiene de este modo se puede soldar y es muy adherente sobre toda la superficie de la pieza. Es perfectamente homogénea. Su espesor es del orden de 0,64 μm . El depósito contiene entre un 4 y un 5 % de boro, un 4 y un 5 % de fósforo, y un 22 % de PTFE. La densidad es de $\rho = 6,2$. El coeficiente de fricción que se obtiene es del orden de 0,1.

Ejemplo 6: Depósito de una película metálica con varias capas alternadas Cu / Ni sobre un sustrato de polímero epoxi con una carga de fibra de vidrio, con una superficie de 300 cm² (30 cm * 10 cm)

5 Condiciones operativas

[0151] El dispositivo de proyección que se ha utilizado es el que se ha descrito con anterioridad en 1 y se representa en la figura 2.

1. Solución oxidante 1: CuSO₄, 8H₂O a 9 g/l.
2. Solución reductora 1: KBH₄ a 15 g/l.
3. Solución oxidante 2: NiCl₂, 6H₂O a 13 g/l.
4. Solución reductora 2: KBH₄ a 15 g/l.
5. Solución de mojado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 10 ml/s, con los medios de proyección 5' configurados como medios de proyección para el mojado.
6. Agua de lavado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 20 ml/s, con los medios de proyección 5'' configurados como medios de proyección para el lavado.
7. Sustrato: un polímero de epoxi con una superficie de 300 cm² (30 cm * 10 cm) tal y como se representa en las figuras 1 y 2.
8. V_{OA}: 0,5 m/s.
9. Rotación según el eje Z-Z de las figuras 1 y 2, que es medio y ortogonal a la longitud de la placa a una velocidad: 8 vueltas/s « con fases de parada durante el ciclo ». La rotación comienza después de la fase de lavado (ángulo 30°).

- Puesta en marcha por la UCC del mojado - a_p - del sustrato para formar una película líquida en la superficie: Solución de mojado proyectada durante 10 s mediante la boquilla 6' durante el trayecto OA.
- Inicio de la rotación del sustrato. Velocidad Vr.
- Recinto del dispositivo termocontrolado entre 25 y 45 °C.
- Puesta en marcha por la UCC tan pronto como (10 s) finaliza el mojado con, alternando:
 - una subsecuencia Δs de m = 15 ciclos de proyección/relajación de un aerosol de solución oxidante 1 y de solución reductora 1 para formar una capa de cobre: barrido OA y a continuación AO.

○ Puesta en movimiento por la UCC de la pistola de proyección a una velocidad V_{OA} = 0,5 m/s con proyección continua de una niebla que se obtiene mediante nebulización de las dos soluciones oxidante 1 y reductora 1 mezcladas, el tamaño de las gotitas de esta niebla siendo de 50 μm.

○ Retorno de la pistola 6 al punto de origen de acuerdo con la trayectoria AO a una velocidad:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})] = 0,3 \text{ m/s}$$

○ Después de 15 ciclos de proyección/relajación, se pone en marcha una etapa de lavado con la boquilla neumática de proyección 6'', cada etapa de lavado durando 1.500 m/s en un trayecto OA.

- una subsecuencia Δs de m = 15 ciclos de proyección/relajación de un aerosol de solución oxidante 2 y de solución reductora 2 para formar una capa de níquel: barrido OA y a continuación AO.

○ Puesta en movimiento por la UCC de la pistola de proyección a una velocidad V_{OA} = 0,5 m/s con proyección continua de una niebla que se obtiene mediante nebulización de las dos soluciones oxidante 2 y reductora 2 mezcladas, el tamaño de las gotitas de esta niebla siendo de 50 μm.

○ Retorno de la pistola 6 al punto de origen de acuerdo con la trayectoria AO a una velocidad:

$$V_{AO} = AO / [Dr - (OA / V_{OA})] = 0,3 \text{ m/s}$$

- Después de 15 ciclos de proyección/relajación, se pone en marcha una etapa de lavado con la boquilla neumática de proyección 6", cada etapa de lavado durando 1.500 m/s a lo largo de un trayecto OA.

- 5
- Esta sucesión de estas dos subsecuencias alternas se repite 10 veces, de tal manera que el número total N de ciclos de proyección/relajación es de 150.

Resultados:

- 10 **[0152]** Se obtiene una película con varias capas alternas Cu / Ni. Esta película se puede soldar y es muy adherente sobre toda la superficie de la pieza. Es perfectamente homogénea. Su espesor es del orden de 0,7 μm . La película metálica multicapa que se obtiene presenta una resistencia a la niebla salina del orden de 500 horas, en el ensayo ASTM B117 con un 5 % de NaCl, a 35 °C, con un pH de 6,5 y 7.

15 Ejemplo 7: Depósito de una película metálica Ag sobre un sustrato de ABS (cilíndrico) con medidas (diámetro: 5 cm, altura: 9 cm)

Condiciones operativas

- 20 **[0153]** El dispositivo de proyección que se ha utilizado es el que se ha descrito con anterioridad en I y se representa en la figura 2.

- 25
1. Solución oxidante: sales de plata a 2 g/l.
 2. Solución reductora: glucosa a 15 g/l.
 3. Solución de mojado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 10 ml/s, con los medios de proyección 5' configurados como medios de proyección para el mojado.
 4. Agua de lavado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 20 ml/s, con los medios de proyección 5" configurados como medios de proyección para el lavado.
 5. Sustrato: un sustrato de ABS cilíndrico (*diámetro: 5 cm, altura: 9 cm*)
 6. Rotación según el eje Z-Z de las figuras 1 y 2, que es medio y ortogonal a la longitud de la placa a una velocidad: 8 vueltas/s « con fases de parada durante el ciclo ». La rotación comienza después de la fase de lavado (ángulo 30°).
- 30

- 35
- Puesta en marcha por la UCC del mojado - a_p - del sustrato para formar una película líquida en la superficie: Solución de mojado proyectada durante 10 s mediante la boquilla 6' a lo largo del trayecto OA.
 - Inicio de la rotación del sustrato. Velocidad V_r .
 - Puesta en marcha por la UCC tan pronto como (10 s) finaliza el mojado de los 10 ($n = 10$) ciclos de proyección/relajación: barrido OA y a continuación AO:
 - Después de 10 ciclos de proyección/relajación ($n = 10$), se pone en marcha una etapa de lavado con la boquilla neumática de proyección 6", cada etapa de lavado durando 1.500 m/s a lo largo de un trayecto OA.
- 40

- 45 **[0154]** El número total N de ciclos de proyección/relajación realizados es de 40.

Resultados:

- 50 **[0155]** Las películas de plata que se obtienen de este modo se pueden soldar y son muy adherentes sobre toda la superficie de la pieza. Son perfectamente homogéneas. Su espesor es del orden de 0,15 μm . El depósito es brillante y muy reflectante.

55 Ejemplo 8: Depósito de una película metálica Ag sobre un sustrato (cilíndrico) de ABS con medidas (diámetro: 5 cm, altura: 9 cm)

Condiciones operativas

- 60 **[0156]** El dispositivo de proyección que se ha utilizado es el que se ha descrito con anterioridad en I y se representa en la figura 2.

1. Solución oxidante: sales de plata a 2 g/l.
2. Solución reductora: glucosa a 15 g/l.

3. Solución de mojado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 10 ml/s, con los medios de proyección 5' configurados como medios de proyección para el mojado.
- 5 4. Agua de lavado: Agua desionizada proyectada sobre la superficie que hay que metalizar, de acuerdo con un flujo de 20 ml/s, con los medios de proyección 5'' configurados como medios de proyección para el lavado.
5. Sustrato: un sustrato de ABS cilíndrico (*diámetro: 5 cm, altura: 9 cm*)
- 10 6. Rotación según el eje Z-Z de las figuras 1 y 2, que es medio y ortogonal a la longitud de la placa a una velocidad: 8 vueltas/s « con fases de parada durante el ciclo ». La rotación comienza después de la fase de lavado (ángulo 30°).
- Puesta en marcha por la UCC del mojado - a_p - del sustrato para formar una película líquida en la superficie: Solución de mojado proyectada durante 10 s mediante la boquilla 6'.
 - Inicio de la rotación del sustrato. Velocidad V_r .
 - Puesta en marcha por la UCC tan pronto como (10 s) finaliza el mojado de los 10 ($n = 10$) ciclos de proyección/relajación.
 - Después de 10 ciclos de proyección/relajación ($n = 10$), se pone en marcha una etapa de lavado con la boquilla neumática de proyección 6'', cada etapa de lavado durando 1.500 m/s.
- 15
- 20 **[0157]** El número total N de ciclos de proyección/relajación realizados es de 40.

Resultados:

- 25 **[0158]** Las películas de plata que se obtienen de este modo se pueden soldar y son muy adherentes sobre toda la superficie de la pieza. Son perfectamente homogéneas. Su espesor es del orden de 0,15 μm . El depósito es brillante y muy reflectante.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento no electrolítico perfeccionado de metalización de al menos una parte de la superficie de un sustrato (a continuación denominada superficie que hay que metalizar), por proyección con medios adaptados de al menos un aerosol acuoso y/u orgánico que contienen al menos un metal en forma catiónica (oxidante) y al menos un reductor, apto para transformar el catión metálico en metal, del tipo de los que consisten esencialmente en: a- eventualmente sensibilizar y/o activar la superficie que hay que metalizar; b- realizar la proyección de metalización de acuerdo con una sucesión de al menos dos fases de proyección, en alternancia con unas fases de relajación: (i) fijando la duración D_p de las fases de proyección entre 10^{-2} y 5 s, de preferencia entre 10^{-1} y 3 s para una misma unidad de superficie, y la duración D_r de las fases de relajación entre 10^{-2} y 10 s, de preferencia entre 2×10^{-1} y 4 s para una misma unidad de superficie, siendo las duraciones D_p y D_r de estas fases de proyección y de relajación iguales o diferentes entre sí, (ii) y ajustando el (los) flujo(s) de proyección, de tal manera que la relación electrónica Ox/Red esté comprendida entre 0,01 y 15, de preferencia entre 0,5 y 8, y permitir de este modo la formación de una película metálica químicamente adherente al sustrato; c- interrumpir la proyección desde que se alcanza la tasa de depósito del metal prevista, **caracterizado por el hecho de que** el perfeccionamiento consiste en particular **en que** se prevé:
- poner en práctica al menos una etapa previa - a_p - de mojado del sustrato que consiste en poner a este último en contacto con al menos un fluido de mojado de mojado, de tal manera que forme sobre al menos una parte de su superficie una película líquida;
 - y, a continuación del mojado - a_p -, comenzar la proyección de acuerdo con la etapa - b - en un máximo de 60 s, de preferencia en un máximo de 40 s, y de forma aun más preferente, en un máximo de 20 s tras la finalización del mojado.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por el hecho de que** las duraciones D_p y D_r , respectivamente de proyección y de relajación, se definen a partir de una constante k de metalización intrínseca a cada metal tal que $k = D_p + D_r$, estando comprendida la constante k de preferencia entre 10^{-1} y 13 s, y de forma aun más preferente entre 0,5 y 9 s.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que**:
- al menos una parte de la proyección de metalización se realiza de manera dinámica desplazando los medios de proyección con respecto al sustrato de tal manera que se realiza un barrido periódico de al menos el 80 %, de preferencia de al menos el 90 % y, de forma aun más preferente, de al menos el 95 % de la superficie que hay que metalizar;
 - para una unidad de superficie determinada y comprendida dentro de la zona de barrido:
 - la fase de proyección tiene una duración D_p que corresponde a la duración durante la cual la unidad de superficie considerada está sometida a la proyección, de preferencia continua, del aerosol;
 - la fase de relajación que sigue a esta fase de proyección tiene una duración D_r , que corresponde a la duración del barrido del resto de la superficie que hay que metalizar mediante los medios de proyección.
 - el desplazamiento de los medios de proyección se define de tal manera que:
 - dichos medios de proyección se desplazan de acuerdo con una trayectoria T_{OA} entre un punto de origen (O) y un punto de llegada (A) a una velocidad de desplazamiento durante la proyección V_{OA} ;
 - cuando los medios de proyección alcanzan el punto (A), vuelven al punto (O) a una velocidad V_{AO} de desplazamiento sin proyección de acuerdo con una trayectoria T_{AO} ; calculándose V_{AO} teniendo en cuenta la distancia entre (A) y (O) y V_{OA} , para que la duración de D_r de la fase de relajación de cada unidad de superficie de la superficie que hay que metalizar barrida por los medios de proyección, así como la constante k intrínseca al metal depositado, sea tal y como se ha definido con anterioridad, realizándose este cálculo de preferencia con una unidad de cálculo y de control UCC (de preferencia un microordenador) por la que están controlados los medios de proyección y un sistema de desplazamiento de dichos medios de proyección;
 - eventualmente, durante al menos una parte de la proyección de metalización, el sustrato es puesto en rotación.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado por el hecho de que** el perfeccionamiento presenta las siguientes características:

- al menos una parte de la proyección de metalización se realiza de manera dinámica desplazando los medios de proyección con respecto al sustrato y/o desplazando el sustrato con respecto a los medios de proyección de tal manera que realiza un barrido periódico de al menos el 80 %, de preferencia de al menos el 90 %, y, de forma aun más preferente, de al menos el 95 % de la superficie que hay que metalizar;
- 5 • para una unidad de superficie determinada y comprendida dentro de la zona de barrido:
 - la fase de proyección tiene una duración D_p que corresponde a la duración durante la cual la unidad de superficie considerada está sometida a la proyección, de preferencia continua, del aerosol;
 - 10 ➤ la fase de relajación que sigue a esta fase de proyección tiene una duración D_r , que corresponde a la duración del barrido del resto de la superficie que hay que metalizar mediante los medios de proyección;
- siendo el desplazamiento del sustrato con respecto a los medios de proyección de preferencia una rotación.

15 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la duración D_r de la fase de relajación corresponde a la duración durante la cual la unidad de superficie considerada no está sometida a la proyección del aerosol.

20 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** se controla la temperatura de la zona de metalización, estando esta temperatura de preferencia comprendida entre 20 y 60 °C.

25 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** la etapa previa - a_p - de mojado se realiza mediante la proyección de vapores de líquido de mojado mojado y/o de un aerosol de líquido de mojado mojado y/o mediante inmersión dentro de un baño de líquido de mojado mojado, calentándose eventualmente dicho líquido de mojado mojado.

30 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** el líquido de mojado mojado se selecciona dentro del grupo que comprende el agua, desionizada o no, a la que eventualmente se le añade al menos un tensioactivo aniónico, catiónico o neutro, una solución alcohólica que comprende al menos un alcohol (por ejemplo el isopropanol o el etanol), y sus mezclas.

35 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, **caracterizado por el hecho de que** la etapa b es cíclica, comprendiendo cada ciclo una fase de proyección y una fase de relajación, lo que corresponde a un ir y venir de los medios de proyección entre (O) y (A), y **por el hecho de que** el número total de N ciclos aplicados se selecciona en función de la tasa de depósito de metal prevista al final y de la tasa de depósito de metal que se obtiene en cada ciclo, estando comprendido este número total de N ciclos entre 2 y 5.000, de preferencia entre 50 y 500, de forma aun más preferente, entre 80 y 200.

40 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** el sustrato es puesto en rotación durante la etapa - b -, de preferencia de forma intermitente, a una velocidad comprendida entre 1 y 30 vueltas/min, de preferencia entre 5 y 20 vueltas/min.

45 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, **caracterizado por el hecho de que** la trayectoria T_{AO} es rectilínea y directa.

50 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por el hecho de que** la fórmula de cálculo de V_{AO} es la siguiente:

$$V_{AO} = AO / [k - (OA / V_{OA})]$$

55 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado por el hecho de que** V_{OA} está comprendida entre 0,01 y 20 m/s, de preferencia entre 0,1 y 6 m/s.

60 14. Dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** comprende:

- unos medios de sujeción (2) del sustrato (1) que hay que metalizar, eventualmente equipados con unos medios de puesta en rotación(3) del sustrato (1);
- unos medios de mojado (5') previo del sustrato (1);
- unos medios de proyección (5) del metal en forma catiónica (oxidante) y del reductor;

- eventuales medios de lavado (5'');
 - un sistema de desplazamiento (9) de los medios de proyección (5), o de los medios de mojado (5') y/o de los medios de lavado (5'');
 - y al menos una unidad de cálculo y de control UCC (de preferencia un microordenador) por la que están controlados los medios de proyección (5, 5', 5'') y el sistema de desplazamiento (9) de dichos medios de proyección (5, 5', 5'').
- 5
- 10
15. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 14 para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por el hecho de que** comprende unos medios de mojado (5') mediante proyección del líquido, **por el hecho de que** estos medios de mojado (5') se pueden desplazar de preferencia por medio del sistema de desplazamiento (9) de los medios de proyección (5) y **por el hecho de que** este desplazamiento de los medios de mojado (5') también está controlado por una unidad de cálculo y de control UCC (de preferencia un microordenador).

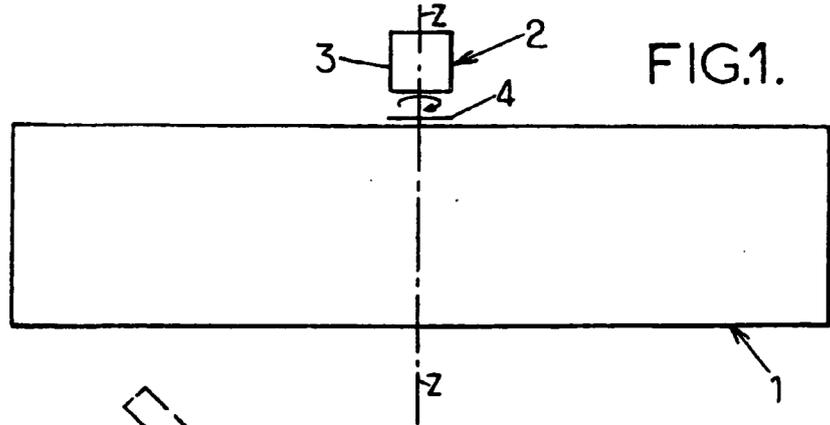


FIG. 1.

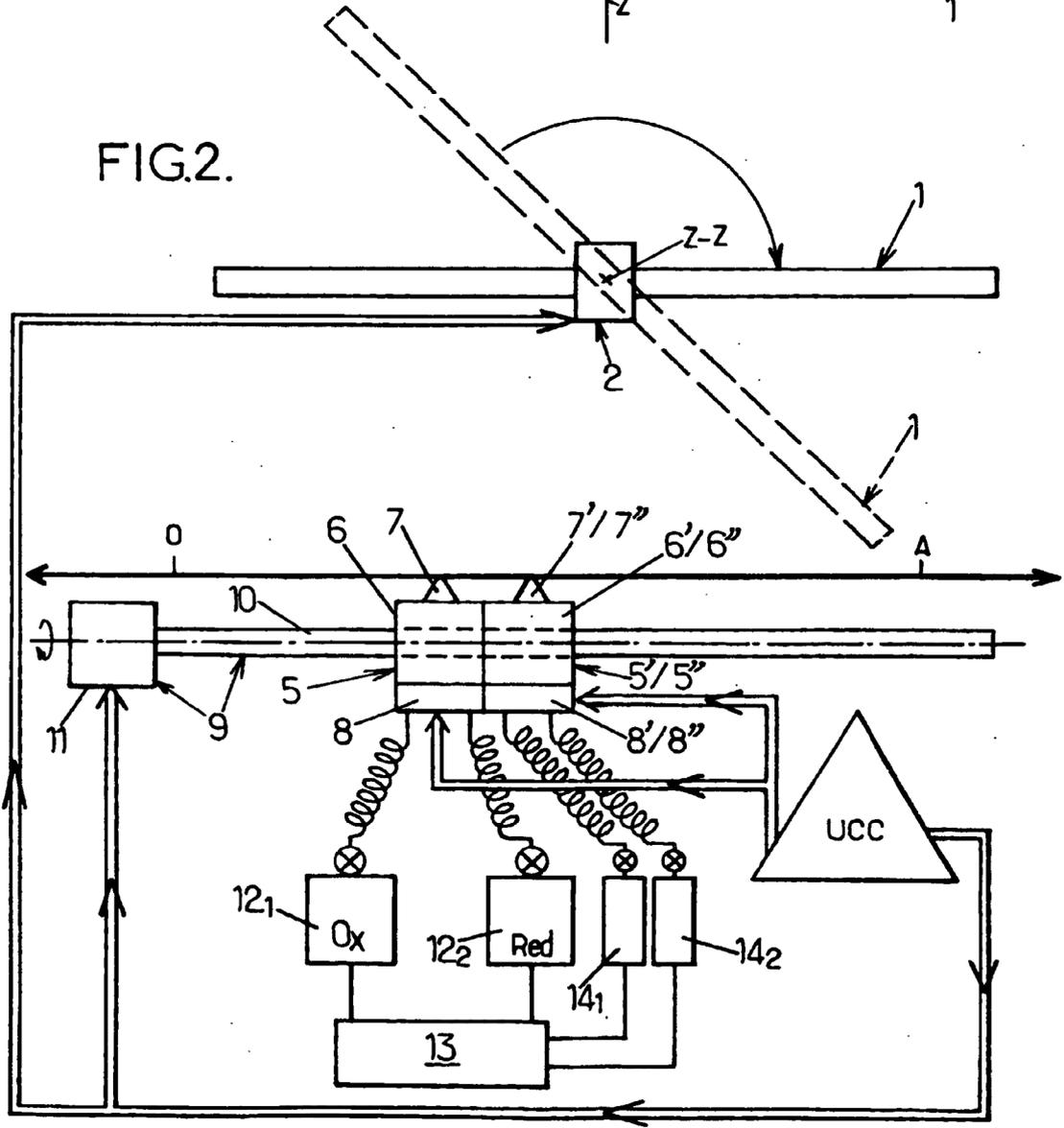


FIG. 2.

FIG.3.

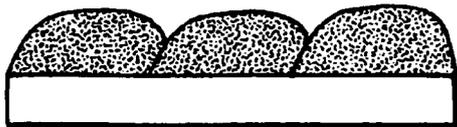
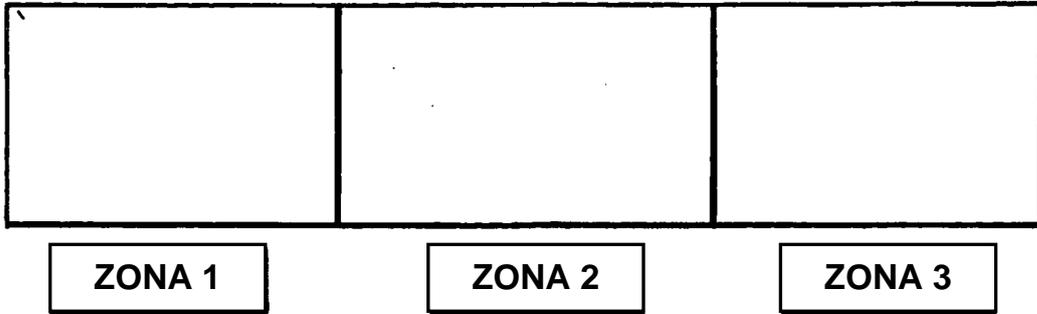


FIG.4A.



FIG.4B.