

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 237**

21 Número de solicitud: 201731155

51 Int. Cl.:

B05D 3/10 (2006.01)

B29C 63/48 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.09.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.12.2017

71 Solicitantes:

**AVANZARE INNOVACION TECNOLOGICA S.L.
(100.0%)**

**AV. LENTISCARES 4-6
26370 NAVARRETE (La Rioja) ES**

72 Inventor/es:

**GOMEZ CORDON, Julio;
OTAÑO JIMENEZ, Luis y
PEREZ MARTINEZ, Javier**

54 Título: **Formulación para el mordentado de materiales poliméricos previo al recubrimiento de los mismos**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a una nueva formulación de baños de tratamiento de mordentado de polímeros previos a la metalización o recubrimiento del polímero por tecnologías conocidas y descritas en el estado de la técnica, que se basan en el empleo de sales y/o complejos del catión Cr(III). La formulación de la presente invención consta de una sal y/o un complejo de Cr(III) en el que el Cr(III) se encuentra coordinado a al menos uno o varios ligandos mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentados o puente que se coordinan al cromo por el átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno o varios de estos átomos a ligandos.

Una vez mordentada la pieza polimérica con la formulación de mordentado antes descrita, se procede al recubrimiento metálico mediante la aplicación de baños químicos y electrolíticos en el caso de metalizados, o mediante la aplicación de pintura u otro recubrimiento de base orgánica.

ES 2 646 237 A1

DESCRIPCIÓN

**FORMULACIÓN PARA EL MORDENTADO DE MATERIALES POLIMERICOS
PREVIO AL RECUBRIMIENTO DE LOS MISMOS**

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a baños de tratamiento de mordentado de polímeros previos a la metalización o recubrimiento del polímero por tecnologías conocidas y descritas en el estado de la técnica, que se basan en el empleo de sales y/o complejos del catión Cr (III).

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la actualidad, el desarrollo tecnológico y las aplicaciones industriales de los baños de pretratamiento, tratamiento y mordentado de polímeros, principalmente ABS y sus mezclas como ABS-Policarbonato, Poliamida, polipropileno y termoestables, sin o con adición de cargas inorgánicas y otros aditivos en la masa del polímero, se fundamenta
15 en el empleo de baños acuosos que contienen sales de cromo en estado de oxidación VI. Los baños contienen generalmente ácido sulfúrico y un compuesto de cromo (VI) principalmente ácido crómico, trióxido de cromo o dicromatos en concentración de hasta 400 gr/l

Este proceso de tratamiento superficial o mordentado es el tratamiento clave inicial y a
20 continuación, se aplica un sistema de múltiples capas funcionales de activación, aceleración, deposición de níquel químico, cobre, electrodeposición de cobre, níquel e incluso acabado final cromado, con sus correspondientes lavados intermedios con lo que se obtiene un plástico metalizado en su superficie.

En el caso de recubrimientos orgánicos o pintados, tras el proceso clave inicial de
25 tratamiento superficial mordentado anteriormente indicado, se recubre o pinta el plástico por alguno de los distintos métodos existentes en la actualidad en el estado de la técnica.

Sólo la combinación de un pretratamiento o mordentado adecuado, y unos tratamientos
posteriores óptimos proporcionan todos los requisitos clave necesarios para las respectivas aplicaciones requeridas, siendo el tratamiento de mordentado inicial el factor
30 fundamental de todo el proceso.

Las sales de cromo en estado de oxidación VI empleadas en el mordentado se han demostrado como tóxicas y cancerígenas para el ser humano, lo que ha supuesto un interés en la sustitución del uso de dichas sales de cromo (VI) para cualquier uso de

estas sales y específicamente para su empleo en baños de tratamiento y mordentado de polímeros.

Se han propuesto diferentes opciones para la sustitución de baños que contienen sales de Cr(VI) por otros oxidantes químicos, principalmente sales de Mn (VII), Mn(VI) e
5 incluso sales de Mn (III) tanto en medio ácido como en medio básico, como muestran las patentes US8603352 B1, US20130186774.

No obstante estos sistemas basados en sales de Mn no producen los mismos resultados de adhesión en el metalizado o recubrimiento posterior de las piezas de polímero y necesitan de lavados muy complejos por la necesidad de eliminar los productos de
10 reducción de las sales de Mn, siendo además los baños inestables en el tiempo y de corta duración para aplicaciones industriales.

Alternativamente se han propuestos sistemas basados en peróxido de hidrogeno como en DE19740431 C1, peróxidos y sales de hierro y/o cobre como en US6559242 B1, complejos aniónicos con ligando cloruro de metales de transición US4568571 A, complejos organometálicos de metales de transición en disolvente orgánico EP0081129
15 A1, sales de cloruros o nitratos de metales de transición sin empleo de complejos en medio acuoso ligeramente ácido US20070099425 A1

En ningún caso, en la actualidad se ha conseguido obtener resultados aplicables a los requerimientos de adhesión final que demanda el sector de la automoción entre otros y
20 que si se consiguen mediante tratamientos basados en sales de Cr(VI). Recientemente se ha publicado un artículo de revisión sobre este tema: "*Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) plastic: a review* Journal of Materials Science 2016, 51, 3657–3674". Por tanto, existe una necesidad en el estado de la técnica de disponer de baños de mordentado eficientes en cuanto a resultados de adhesión de metalizados o
25 recubrimientos de otros tipos sobre el polímero, estabilidad del baño a lo largo del tiempo y del uso, características de seguridad, no toxicidad para las personas y para el medio ambiente, facilidad de recuperación, reciclado o eliminación en condiciones ambientalmente apropiadas de dichos baños de tratamiento y libres de Cr (VI).

OBJETO DE LA INVENCION

30 El objeto de la presente invención es el pretratamiento, tratamiento y/o mordentado de polímeros mediante el empleo de disoluciones acuosas que contienen sales y/o complejos de cromo (III) en medio ácido.

La invención está basada en el empleo del catión Cr (III) adicionado como una sal y coordinado químicamente con al menos uno o varios ligandos mono, bi, tri, tetra, penta,

hexadentados o puente que se coordinan al cromo por el átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno.

El tratamiento se aplica sobre polímeros orgánicos con la finalidad de modificar su superficie tanto desde el punto de vista físico como químico, de forma que sobre la superficie del polímero se pueda realizar un recubrimiento que muestre adherencia o se pueda metalizar mediante tecnologías actualmente descritas en el estado de la técnica.

DESCRIPCIÓN

El recubrimiento de polímeros por metales o bien por recubrimientos orgánicos necesita de un tratamiento previo de mordentado para que la superficie del polímero a recubrir presente una adherencia que cumpla los requisitos de aplicación del producto finalmente obtenido.

Los polímeros sobre los que se emplea este proceso de tratamiento de mordentado son termoplásticos tales como ABS, mezclas de ABS con otros polímeros como policarbonato, poliamida, PVC, policarbonato, poliésteres, poliacetal, poliolefinas, termoestables como resinas epoxi, resinas de poliéster insaturado, resinas de epoxi vinil ester o elastómeros como gomas SBR, EPDM o elastómeros termoplásticos de los diferentes tipos que existen en el mercado. Los polímeros pueden contener distintos tipos de cargas inorgánicas como cuarzo, carbonato de calcio, wollastonita, silicatos, talco y los correspondientes aditivos necesarios para su procesado por extrusión, inyección, moldeo en platos calientes, o las distintas técnicas empleadas para la fabricación de objetos, placas o formas en termoestables o elastómeros.

El proceso de tratamiento superficial o mordentado de polímeros es un proceso que exige unos requerimientos previos, unas composiciones de los baños de tratamiento o mordentado y la acción o tratamiento de estos baños a temperaturas y tiempos controlados.

Prerrequisitos del proceso de mordentado:

La superficie del sustrato a tratar inicialmente debe estar libre de contaminantes, grasas, productos corrosivos y otros materiales, por tanto, una preparación adecuada del sustrato de base es un requisito recomendable previo del proceso, aunque la misma no es estrictamente necesaria. La preparación previa del sustrato es conocida en el estado de la técnica.

Las composiciones de los baños a emplear en el proceso de mordentado son baños acuosos:

Los baños se preparan añadiendo sales o complejos de cromo (III) y están fundamentados en el empleo de al menos uno o varios ligandos mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentados o puente que se coordinan al cromo por el átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno del ligando.

- 5 Entre otros, los ligandos posibles a emplear para el cromo en estado de oxidación (III) son formiato, acetato, propanoato, butanoato, benzoato, fenilacetato, fenilpropionato, cianamato, alquilbenzoatos, piruvato, levulinato, citrato, isocitrato, aconitato, trimelitato, glicinato, valinato, leucinato, treoninato, lisinato, triptofanato, histidinato, fenilalaninato, isoleucinato, argininato, metioninato, alaninato, prolinato, serinato, cisteínato, 10 asparaginato, glutaminato, tirosinato, aspartato, poliaspartato, glutamato, cisteinato, homocisteinato, ornitinato, nicotinato, oxalato, propanodioato, butanodioato, pentanodioato, hexanodioato, maleato, fumarato, ftalato, isoftalato, tereftalato, tartrato, itaconato, mesaconato, citraconato, glicolato, lactato, mandelato, salicilato, gluconato, etilendiamiantetraacetato, nitrilotriacetato, iminodisuccinato, 15 etilendiaminadisuccinato, metilglicinadiacetato, N,N, diacetatoglutamato, ciclohexilenedinitrilotetraacetato, dietilenoetriamainapentaacetato, aminoetiletilenglicoltetraacetato, trietilentetraminahexaacetato, dihidroxiethylglicinato, iminodiacetato, oxamato, nitrilotripropionato, etilendiaminadipropionato, tiodipropionato, ditiodipropionato, aminopropanoato, aminopentanoato, 20 aminohexanoato, 2-aminobenzoato, 3-aminobenzoato, 4-aminobenzoato, 3-ciclohexilamino-propilamina, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, dimetilaminopropilamine, dietilaminopropilamina, bis(3-aminopropil)-metilamina, dietilenoetriamina, dipropilenoetriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, poliaminas, 3-(2-aminoetil)amino-propilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 25 neopentanodiamina, ciclohexanodiamina, hexano-1,6-diamina, imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, N-(3-Aminopropil)-imidazol, pirazol, nicianamida, biperidina, fenantrolina o sus mezclas.

Los ligandos empleados preferentemente son formiato, acetato, propionato, glicinato, argininato, aspartato, poliaspartato, glutamato, nicotinato, oxalato, propanodioato, 30 butanodioato, pentanodioato, hexanodioato, maleato, fumarato, ftalato, salicilato, tartrato, citrato, glicolato, lactato, gluconato, etilendiamiantetracetato, nitrilotriacetato, 2-aminobenzoato. Los ligandos empleados más preferentemente son oxalato, propanodionato, butanodionato, maleato, fumarato, ftalato, glicolato, lactato, salicilato, glicinato, glutamato o sus mezclas.

- 35 Los complejos de cromo (III) contenidos en el baño se pueden suministrar al baño en forma de complejo de cromo (III) preparado y aislado a partir de los anteriores ligandos,

tal y como se indica en la literatura científica, por ejemplo, para complejos de tipo oxalato en "Complex Ions of Chromium. III. Reactions between Hexaquo chromium(III) and Oxalate Ions" Randall E. Hamm, Robert E. Davis J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, pp 3085–3089 (1953)

- 5 Los complejos de Cr (III) también se pueden formar in situ en el baño por adición por separado de una sal de cromo (III) y del ligando que va a formar el complejo requerido como se indica por ejemplo para complejos tipo fumarato en la patente US 3.900.689.

En el caso de la formación in situ del complejo de cromo (III), las sales de partida de estos complejos pueden ser sales de anión inorgánico o anión orgánico como: Cloruro,
 10 bromuro, perclorato, hidróxido, óxidos, sulfato, sulfito, sulfuro, nitrato, nitrito, fosfato, difosfato, metafosfatos, polifosfatos, borato, silicato, formiato, acetato, benzoato, lactato, metanosulfonato, etanosulfonato, propanosulfonato, butanosulfonato, carboxilatos, alquilfosfatos o sus mezclas. Una vez añadidas estas sales al baño acuoso, a este baño se añade el o los correspondientes ligandos en su forma protonada o en forma de sal
 15 de metales alcalinos o alcalinotérreos o forma libre, necesarios para formar el complejo. De este modo se obtiene el complejo de cromo (III) requerido en el baño de mordentado.

Finalmente, también es posible obtener el complejo de Cr(III) necesario en el baño de mordentado por reacción química del ligando a emplear o una forma reducida del
 20 ligando a emplear y la adición al baño de un compuesto de Cr (VI) el cual se reduce a complejo en estado de oxidación (III) bien mediante la acción directa del ligando con el que se pretende formar el complejo si este es reductor o bien mediante la adición de un agente reductor distinto al ligando como ácido ascórbico, ascorbatos, tiosulfatos, sulfitos, sulfuros, nitritos, fosfitos, hipofosfitos, formaldehído sulfoxilatos, ditionitos, oxalatos, carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidracina y sus derivados,
 25 hidroxilamina, o cualquier otro agente reductor conocido en el estado de la técnica.

La concentración de complejo de Cr(III) presente en el baño puede ser de entre 2 mM y 2 M y más preferentemente entre el 5 mM y 1 M y aún más preferentemente entre el del 0,01 M y 0,4 M.

Los complejos de Cr (III) indicados se emplean en medio acuoso ácido y los ácidos
 30 contenidos en el baño de mordentado pueden ser ácido sulfúrico, ácido aminosulfúrico (sulfámico), ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácidos alcanosulfónicos, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos
 35 monoalquilfosfóricos, ácidos dialquilfosfóricos, ácido isetionico, ácido perclórico, ácido

- clórico, ácido nítrico, ácido trifluorometasulfónico, ácido trifluoroacético, ácido tetrafluorobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido hexafluorosilícico, ácido fluorhídrico, ácido bórico o sus mezclas. Preferentemente los ácidos presentes en el baño de mordentado pueden ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido
- 5 metafosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos monoalquifosfóricos, ácidos dialquifosfóricos o sus mezclas y más preferentemente los ácidos presentes en el baño pueden ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas.
- 10 La concentración de ácido en el baño de mordentado puede ser de un 10% hasta un 98%, preferentemente entre un 40% y un 95% y más preferentemente entre un 55% y un 92% considerando la totalidad de ácido contenido en porcentaje masa/masa siendo el resto complejos de Cr (III) y agua. Esta totalidad de ácido puede estar formada por la mezcla de dos o más ácidos.
- 15 La temperatura de uso del baño de mordentado puede variar entre 10°C y 95°C, más preferiblemente entre 15°C y 80°C y aún más preferiblemente entre 20°C y 75°C. Para lograr las temperaturas de trabajo se calientan o enfrían las cubas de tratamiento hasta mantener la temperatura óptima de trabajo mediante la aplicación de cualquier tecnología apropiada para tal fin.
- 20 Las piezas de cualquier forma y dimensión de polímero a tratar por el baño de mordentado, se sumergen en este durante un tiempo comprendido entre 30 segundos y una hora o preferentemente entre 1 minuto y 45 minutos o más preferentemente entre 2 minutos y 30 minutos.
- Tras el proceso de mordentado al que se refiere la presente invención, se realizan las
- 25 etapas de lavado necesarias con agua, disoluciones acuosas o líquidos orgánicos de características conocidas en el estado actual de la técnica.
- Tras el lavado se realizan los procesos necesarios para obtener el recubrimiento metálico de características requeridas, tanto sean procesos por vía húmeda o procesos por vía seca.
- 30 Alternativamente, tras el lavado se puede proceder o no al secado de las piezas si se va a realizar sobre las piezas tratadas, recubrimientos poliméricos como barnices o pinturas.

EJEMPLOS

Los sustratos empleados referidos en los siguientes ejemplos son sustratos obtenidos por inyección del polímero termoplástico correspondiente: ABS, ABS-policarbonato, poliamida 6, poliamida 6 con 20% de carga inorgánica wollastonita, polipropileno o
5 polipropileno con carga inorgánica 20% talco.

En el caso de sustratos tipo termoestable, se realiza el curado de los mismos por métodos conocidos en el estado de la técnica y son: resina de poliéster insaturado con 40% de fibra vidrio y resina epoxi con 40% de fibra de vidrio.

En todos los casos se realiza un lavado del sustrato previo a su mordentado. El lavado
10 se realiza por inmersión en baño de agua, baño de disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio al 1% y dos aclarados posteriores por inmersión en dos baños de agua. El lavado previo tiene la finalidad de eliminar la suciedad y la grasa de los sustratos y/o preparar la superficie para el mordentado. Dependiendo del proceso de preparación de las piezas, este lavado puede evitarse

15 El tratamiento de mordentado se realiza con los baños correspondientes que se presentan en siguientes ejemplos.

Tras el proceso de mordentado, se llevan a cabo dos aclarados sucesivos por inmersión en baños de agua.

Una vez mordentado el polímero, se realiza la deposición de níquel químico
20 autocatalítico, también conocido como níquel químico, mediante proceso conocido en el estado de la técnica:

Tratamiento por inmersión en baño activador a 25°C durante 2 minutos. Aclarado en baño de agua. Tratamiento en baño acelerador a 25°C durante 2 minutos. Aclarado en baño de agua. Baño de inmersión para metalizado de níquel químico a 29°C durante 8
25 min. Dos lavados por inmersión en baño de agua.

De similar forma, una vez realizado el mordentado y secados los sustratos se realiza el recubrimiento del polímero mediante un recubrimiento de base orgánica o pintura.

EJEMPLO 1

Como referencia sobre los resultados obtenidos en el proceso de Mordentado se realiza
30 el mordentado en un baño basado en el empleo de sales de Cr (VI) con la siguiente composición:

El baño de mordentado contiene 380 gr/L de ácido crómico y 400 gr/L de ácido sulfúrico concentrado.

Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 2:

5 Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es acetato y que se prepara mediante una disolución de 62% H₂O; 4% acetato de cromo (III); 34% H₂SO₄;

Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 3:

10 Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es benzoato y que se prepara mediante una disolución de 40% H₂O; 3% benzoato de cromo (III); 57% ácido metanosulfónico;

Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

15 EJEMPLO 4:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es glicinato y que se prepara mediante una disolución de 21% H₂O; 2,5% glicinato de cromo (III); 65,5% H₂SO₄;

20 Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 5:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es amino hexanoato y que se prepara mediante una disolución de 21% H₂O; 2,2% CrCl₃·6H₂O; 1,3% ácido amino hexanoico; 36,5% H₃PO₄ (del 75% en agua); 39% H₂SO₄;

25 Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 6:

30 Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es citrato y que se prepara mediante una disolución de 17% H₂O; 1,2% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 2,6% ácido cítrico; 39,7% H₃PO₄ (del 75% en agua); 39,5% H₂SO₄;

Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 7:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es trietilenotetraamina y que se prepara mediante una disolución de 19% H₂O; 0,8% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 1,1% trietilenotetraamina; 38,4% H₃PO₄ (del 75% en agua); 40,7% H₂SO₄;

Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 8:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es tiodipropionato y que se prepara mediante una disolución de 18,5% H₂O; 0,7% CrCl₃·6H₂O; 0,9% ácido tiodipropionico; 38% H₃PO₄ (del 75% en agua); 41,9% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 9:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es etilenodiamina teraacetato (EDTA) y que se prepara mediante una disolución de 18% H₂O; 0,6% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 0,3% ácido etilenodiaminatetraacetico; 39,7% H₃PO₄ (del 75% en agua); 41,4% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 10:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es etilenodiamina teraacetato (EDTA) y que se prepara mediante una disolución de 18,3% H₂O; 0,6% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 0,5% sal disódica del ácido etilenodiaminatetraacetico; 39,2% H₃PO₄ (del 75% en agua); 41,4% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 11:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es etilenodiaminatetraacetato (EDTA) y que se prepara mediante una disolución de 18% H₂O; 0,6% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 0,3% ácido etilenodiaminatetraacetico; 39,7% H₃PO₄ (del 75% en agua); 41,4% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 40°C.

EJEMPLO 12:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es etilenodiamina teraacetato (EDTA) y que se prepara mediante una disolución de 18% H₂O; 2% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 1% ácido etilenodiaminatetraacético; 35,5% ácido metanosulfónico (del 75% en agua); 43,5% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 13:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es fumarato y que se prepara mediante una disolución de 18% H₂O; 0,6% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 0,3% ácido fumárico; 39,7% H₃PO₄ (del 75% en agua); 41,4% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 14:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es el oxalato compuesto por una disolución de 18% H₂O; 0,9% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 0,6% ácido oxálico H₂C₂O₄·2H₂O; 39,7% H₃PO₄; 40,8% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 15:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es el oxalato compuesto por una disolución de 17,7% H₂O; 1,2% Cr(NO₃)₃·9H₂O; 0,6% ácido oxálico H₂C₂O₄·2H₂O; 39,7% H₃PO₄ (75%); 40,8% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 15 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 16:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es salicilato y que se prepara mediante una disolución de 18% H₂O; 0,6% Cr₂O₃; 0,8% ácido salicílico; 39,7% H₃PO₄ (del 75% en agua); 40,9% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

EJEMPLO 17:

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es salicilato y que se prepara mediante una disolución de 18% H₂O; 0,6% Cr₂O₃; 0,8% ácido salicílico; 39,7% H₃PO₄ (del 75% en agua); 40,9% H₂SO₄. Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 60 °C.

EJEMPLO 18:

ES 2 646 237 A1

Baño de mordentado basado en sales de Cr(III), en la que el ligando que se coordina al cromo es gluconato y que se prepara mediante una disolución de 18% H₂O; 0,6% Cr₂(SO₄)₃·H₂O; 2% gluconato de sodio; 38% H₃PO₄ (del 75% en agua); 41,4% H₂SO₄;

5 Las piezas a mordentar se introducen en el baño durante 3 minutos a temperatura de 25°C.

Las piezas metalizadas se someten al ensayo de Adherencia mediante el ensayo por corte por enrejado (ISO 2409), que es uno de los métodos comúnmente usado para determinar la adhesión de revestimientos sobre polímeros. Se valora de 0 a 5 el resultado de adhesión, siendo 0 una adhesión excelente y el método de pelado
10 siguiendo la norma DIN 53494.

Los resultados de adhesión de la capa metálica obtenidos tras el mordentado y metalizado de las piezas se exponen en la siguiente tabla:

EJEMPLO BAÑO	POLIMERO	ISO 2409	FUERZA MEDIA POR N/cm
Ejemplo baño 1	ABS	0	8,5
Ejemplo baño 1	ABS-policarbonato	0	4,3
Ejemplo baño 1	Poliamida 6	1	2,2
Ejemplo baño 1	Poliamida 6 con 20% wollastonita	0	3,2
Ejemplo baño 1	Polipropileno	4	0,4
Ejemplo baño 1	Polipropileno carga 20% talco	4	0,6
Ejemplo baño 1	Poliester insaturado fibra de vidrio	1	2,1
Ejemplo baño 1	Epoxi fibra de vidrio	0	3,1
Ejemplo baño 2	ABS	0	7,4
Ejemplo baño 2	ABS Policarbonato	0	3,8
Ejemplo baño 3	ABS	0	8,1
Ejemplo baño 3	ABS Policarbonato	0	4,2
Ejemplo baño 4	ABS	0	7,9

ES 2 646 237 A1

Ejemplo baño 4	ABS-policarbonato	0	4,4
Ejemplo baño 4	Poliamida 6	2	1,6
Ejemplo baño 4	Poliamida 6 con 20% wollastonita	1	2,5
Ejemplo baño 5	Poliéster insaturado fibra de vidrio	2	1,3
Ejemplo baño 5	Epoxi fibra de vidrio	0	4,7
Ejemplo baño 6	ABS	0	7,3
Ejemplo baño 7	ABS	0	6,9
Ejemplo baño 8	ABS	0	6,6
Ejemplo baño 9	Polipropileno 20% talco	3	0,9
Ejemplo baño 10	Polipropileno 20% talco	3	0,8
Ejemplo baño 11	Polipropileno 20% talco	4	0,6
Ejemplo baño 12	Polipropileno 20% talco	4	0,5
Ejemplo baño 13	ABS	0	8,2
Ejemplo baño 14	ABS	0	8,0
Ejemplo baño 14	ABS Policarbonato	0	4,9
Ejemplo baño 14	Poliamida 6 con 20% wollastonita	0	3,7
Ejemplo baño 14	Polipropileno carga 20% talco	3	1,0
Ejemplo baño 15	ABS	0	7,9
Ejemplo baño 16	ABS	0	7,5
Ejemplo baño 17	ABS	0	7,5

ES 2 646 237 A1

Ejemplo baño 18	ABS	0	7,7
-----------------	-----	---	-----

Las piezas recubiertas con pintura o recubrimiento orgánico se preparan tras el tratamiento del baño por secado en corriente de aire a 40°C durante 2 horas y posterior recubrimiento mediante aerógrafo. La pintura empleada es de tipo estándar denominada

5 100% sólidos basada en diacrilato de trietilenglicol y curado UV que se aplica según recomendaciones del fabricante.

Los resultados de adhesión de la pintura sometida al test ISO2409:

EJEMPLO BAÑO	POLIMERO	ISO 2409
Ejemplo baño 1	Polipropileno 20% talco	3
Ejemplo baño 2	Polipropileno 20% talco	3
Ejemplo baño 3	Polipropileno 20% talco	3
Ejemplo baño 10	Polipropileno 20% talco	3
Ejemplo baño 11	Polipropileno 20% talco	3

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de mordentado ácido de materiales poliméricos, tanto termoplásticos, termoestables o elastoméricos, mediante un proceso químico basada en el empleo de complejos de coordinación de Cr(III) y cuya finalidad es su posterior metalizado o recubrimiento.
2. Una formulación de baños de mordentado ácido de materiales poliméricos para conseguir su posterior metalizado o recubrimiento según la reivindicación 1 en el que el complejo de cromo (III) está basado en el empleo de al menos uno o varios ligandos mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentados o puente que se coordinan al cromo por el átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno o varios de estos átomos.
3. Una formulación según la reivindicación 2 en la que los ligandos se encuentran entre formiato, acetato, propanoato, butanoato, benzoato, fenilacetato, fenilpropionato, cianamato, alquilbenzoatos, piruvato, levulinato, citrato, isocitrato, aconitato, trimelitato, glicinato, valinato, leucinato, treoninato, lisinato, triptofanato, histidinato, fenilalaninato, isoleucinato, argininato, metioninato, alaninato, prolinato, serinato, cisteínato, asparaginato, glutaminato, tirosinato, aspartato, poliaspartato, glutamato, cisteinato, homocisteinato, ornitinato, nicotinato, oxalato, propanodioato, butanodioato, pentanodioato, hexanodioato, maleato, fumárate, ftalato, isoftálato, tereftalato, tartrato, itaconato, mesaconato, citraconato, glicolato, lactato, mandelato, salicilato, gluconato, etilenodiamiantetraacetato, nitrilotriacetato, iminodisuccininato, etilenodiaminadisuccinato, metilglicinadiacetato, N,N, diacetatoglutamato, ciclohexilenedinitrilotetraacetato, dietilenotriaminapentaacetato, aminoetiletilenglicoltetraacetato, trietilentetraminahexaacetato, dihidroxietilglicinato, iminodiacetato, oxamato, nitrilotripropionato, etilenodiaminadipropionato, tiodipropionato, ditiodipropionato, aminopropanoato, aminopentanoato, aminohexanoato, 2-aminobenzoato, 3-aminobenzoato, 4-aminobenzoato, 3-ciclohexilamino-propilamina, etilenodiamina, 1,3-diaminopropano, dimetilaminopropilamina, dietilaminopropilamina, bis(3-aminopropil)-metilamina, dietilenotriamina, dipropilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, poliaminas, 3-(2-aminoetil)amino-propilamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina, neopentanodiamina, ciclohexanodiamina, hexano-1,6-diamina, imidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, N-(3-Aminopropil)-imidazol, pirazol, nicianamida, biperidina, fenantrolina, preferentemente: formiato, acetato,

- propionato, glicinato, argininato, aspartato, poliaspartato, glutamato, nicotinato, oxalato, propanodioato, butanodioato, pentanodioato, hexanodioato, maleato, fumarato, ftalato, salicilato, tartrato, citrato, glicolato, lactato, gluconato, etilenodiamiantetracetato, nitrilotriacetato, 2-aminobenzoato, más preferentemente
- 5 oxalato, propanodionato, butanodionato, maleato, fumarato, ftalato, glicolato, lactato, salicilato, glicinato, glutamato o sus mezclas.
4. Una formulación según las reivindicaciones 1 a 3, en la que la concentración del complejo de Cr(III) está comprendida en el rango de 2 mM y 2 M y más preferentemente entre el 5 mM y 1 M y aún más preferentemente entre el del 0,01
- 10 M y 0,4 M.
5. Una formulación de mordentado ácido para conseguir el metalizado o recubrimiento de materiales poliméricos según la reivindicación 1 a 4 en el que los ácidos pudiendo ser ácido sulfúrico, ácido aminosulfúrico (sulfámico), ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, ácido metanosulfónico, ácido
- 15 etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos monoalquilfosfóricos, ácidos dialquilfosfóricos, ácido isetionico, ácido perclórico, ácido clórico, ácido nítrico, ácido trifluorometasulfónico, ácido trifluoroacético, ácido tetraflurobórico, ácido hexafluorofosfórico, ácido hexafluorosilicico, ácido fluorhídrico,
- 20 ácido bórico o sus mezclas; preferentemente ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido difosfórico, ácido metafosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácidos alquilbencenosulfónicos, ácidos monoalquilfosfóricos, ácidos dialquilfosfóricos o sus mezclas y más preferentemente:
- 25 ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas.
6. Una formulación de mordentado ácido para conseguir el metalizado o recubrimiento de materiales poliméricos según la reivindicación 5 en las que el porcentaje en peso de ácidos está comprendido entre el 20 y el 98% y más preferentemente entre el 40 y el 95% y aún más preferente entre 55% el 92%.
- 30 7. Una formulación según las reivindicaciones 1 a 6, en la que la temperatura de trabajo está comprendida entre 10°C y 95°C, más preferiblemente entre 15°C y 80°C y aún más preferiblemente entre 20°C y 70°C
8. Una formulación según las reivindicaciones 1 a 7, en la que el tiempo de mordentado está comprendido entre 30 segundos y 1 hora, más preferiblemente
- 35 entre 1 minuto y 45 minutos y aún más preferiblemente entre 2 minutos y 30 minutos

9. Uso de la formulación de las reivindicaciones 1 a 8 que permite el metalizado de materiales poliméricos por métodos químicos.
10. Uso de la formulación de las reivindicaciones 1 a 8 que permite el pintado, barnizado o recubrimiento de materiales poliméricos mediante pinturas o recubrimientos de base orgánica.

5



- ②① N.º solicitud: 201731155
②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.09.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B05D3/10** (2006.01)
B29C63/48 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 3900689 A (DEYRUP ALDEN J) 19/08/1975, resumen; columnas 12 y 13; ejemplos, reivindicaciones 1, 11, 26	1-10
A	US 2007099425 A1 (SCHILDMANN MARK P et al.) 03/05/2007, resumen; columnas 1 a 4	1-10
A	US 5962073 A (TIMMER ROGER JAMES) 05/10/1999, resumen; columna 5; reivindicaciones	1-10
A	ES 2282278T T3 (COVENTYA) 16/10/2007, páginas 1 a 5	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
27.11.2017

Examinador
Marta Ojanguren

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B29C, B05D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI