

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 027**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/02** (2006.01)

**C25D 15/00** (2006.01)

**C25D 15/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2008 PCT/US2008/086210**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2009 WO09076430**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2008 E 08859746 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2242873**

54 Título: **Deposición electrolítica de revestimientos compuestos de base metálica que comprenden nano-partículas**

30 Prioridad:

**11.12.2007 US 12809 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**17.12.2018**

73 Titular/es:

**MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)  
245 Freight Street  
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**ABYS, JOSEPH, A.;  
KUDRAK, EDWARD, J., JR.;  
LI, JINGYE;  
XU, CHEN y  
FAN, CHONGLUN**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 694 027 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**

Deposición electrolítica de revestimientos compuestos de base metálica que comprenden nano-partículas

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a la deposición electrolítica de metales y aleaciones metálicas. Más particularmente, la invención se refiere a la deposición electrolítica de revestimientos compuestos de base metálica que comprenden nano-partículas no metálicas para mejorar las propiedades funcionales de las superficies.

10

**Antecedentes de la invención**

La corrosión de los metales comienza con la adsorción de pequeñas cantidades de agua sobre las superficies metálicas. La humectación proporciona el medio de transporte de los ácidos ambientales, haluros y otros materiales corrosivos. Una superficie hidrófoba que repele el agua inhibe la adsorción de la humedad ambiental y reduce significativamente la corrosión de un depósito de metal metalizado y las capas subyacentes o sustrato.

15

Los polímeros fluorados tales como politetrafluoroetileno (comercializado con el nombre de TEFLON®) se conocen por conferir naturaleza hidrófoba a la superficie y, de este modo, confieren repelencia de agua. Los polímeros fluorados se aplican típicamente a una superficie metálica en forma de partículas, que se sinterizan juntas por medio de horneado a temperaturas elevadas.

20

Recientemente, se han desarrollado métodos para depositar directamente partículas poliméricas fluoradas en un revestimiento compuestos de base metálica, que evitan la sinterización a temperatura elevada de las partículas del fluoropolímero. Por ejemplo, Henry et al. (patente de Estados Unidos nº. 4.830.889) y Feldstein (patente de Estados Unidos nº. 5.721.055) describen la co-deposición de polietileno fluorado y níquel a partir de baños de metalizado de níquel. Véase también Kobayashi et al. (documento U.S. 6.878.461).

25

Como se distingue a partir de los procesos no electrolíticos, Abys et al. (U.S. 6, 274, 254) divulgan un método para la co-deposición de Pd, Co y PTFE por medio de metalizado electrolítico para aumentar la resistencia al desgaste de los conectores eléctricos. El documento US 4.098.654 divulga un proceso para aplicar a un sustrato eléctricamente conductor que actúa como cátodo un revestimiento compuesto formado por una poli(resina de fluorocarbono) y un metal, en el que las partículas resinosas tienen un tamaño medio de partícula menor de 10 µm y se mantienen dispersadas en una concentración de 3 a 150 g/l de disolución de baño en presencia de un tensioactivo de fluorocarbono catiónico y un tensioactivo no iónico. El método usa como tensioactivo no iónico un compuesto de fluorocarbono.

30

35

Un revestimiento de material compuesto de base metálica metalizado por vía electrolítica que comprende partículas de PTFE que tiene diámetros comparables a las longitudes de onda de la luz visible (es decir, de 380 nm a 780 nm) produce una superficie gris oscura mate. Dichas aleaciones generan acabados pobres en las aplicaciones decorativas y electrónicas, tales como, por ejemplo, piezas decorativas para automóviles y conectores electrónicos, en los cuales el aspecto superficial o bien resulta deseable por motivos cosméticos o se requiere desde el punto de vista de rendimiento tal como resistencia al desgaste. Además, los revestimientos compuestos que comprenden partículas de PTFE relativamente grandes repelen el agua de forma variable, en base a la distribución de tamaño de partícula, concentración de partículas ocluidas, y relación de superficie con respecto a volumen de las partículas que se incorporan. Por otra parte, puede suceder que las partículas de gran tamaño no se distribuyan de manera uniforme en el revestimiento compuesto de base metálica.

40

45

Por lo tanto, sigue siendo necesario un proceso de metalizado que genere un revestimiento compuesto de base metálica que tenga un acabado suave y brillante, un elevado grado de repelencia de agua y resistencia a la corrosión, y una superficie lubricada que mejore la resistencia al desgaste sin afectar al aspecto del depósito.

50

**Sumario de la invención**

Entre los diversos aspectos de la presente invención, se puede apreciar la provisión de un proceso electrolítico de deposición de metal que genere un revestimiento compuesto de base metálica que tenga un elevado grado de repelencia de agua, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y que también rebaje el coeficiente de fricción y las fuerzas de inserción.

55

Con el fin de solucionar el objetivo, la presente invención proporciona, de acuerdo con la reivindicación 1, un método para conferir resistencia a la corrosión sobre una superficie de un sustrato, comprendiendo el método:

60

poner en contacto la superficie del sustrato con una disolución electrolítica de metalizado que comprende:

(a) una fuente de deposición de iones metálicos de un metal de deposición seleccionado entre el grupo que consiste en cinc, paladio, plata, níquel, cobre, oro, platino, rodio, rutenio, cromo y aleaciones de los mismos, y

65

(b) una dispersión pre-mezclada de partículas de fluoropolímero que tiene un tamaño medio de partícula, que hace referencia a la media aritmética del diámetro de las partículas dentro de una población de partículas de fluoropolímero, entre 10 y 500 nanómetros, en el que las partículas de fluoropolímero tienen un revestimiento de pre-mezcla de moléculas de tensioactivo sobre las mismas;

5 en el que las partículas de fluoropolímero se caracterizan por una distribución de tamaño de partícula en la que al menos un 30 % en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula menor de 100 nm; y en el que las moléculas de tensioactivo comprenden:

10 A)

- un primer tensioactivo catiónico y
- uno o más tensioactivos catiónicos adicionales,

15 en el que los revestimientos de tensioactivo tienen una carga media por molécula de tensioactivo de +1,

o  
B)

- un primer tensioactivo catiónico,
- uno o más tensioactivos catiónicos adicionales, y
- uno o más tensioactivos no iónicos,

20 en el que los revestimientos de tensioactivo tienen una carga media por molécula de tensioactivo entre + 0,1 y +1,

25 en el que el primer tensioactivo catiónico está seleccionada entre cloruro de dodecil trimetil amonio, sales de cetil trimetil amonio de bromuro y cloruro, sales de hexadecil trimetil amonio de bromuro y cloruro, y sales de bencil dimetil amonio de cloruro y bromuro;

30 en las que la disolución electrolítica de metalizado comprende un gramo de tensioactivo por cada 100 m<sup>2</sup> a 150 m<sup>2</sup> de área superficial de las partículas de fluoropolímero;

y

35 aplicar una fuente externa de electrones a la disolución electrolítica de metalizado para, de este modo, depositar electrolíticamente un revestimiento compuesto de base metálica que comprende la deposición de un metal y partículas de fluoropolímero sobre la superficie.

Las partículas de fluoropolímero también se denominan en la presente memoria partículas no metálicas.

40 Otros objetivos y aspectos de la invención, en parte, se apuntan y, en parte, resultan evidentes a continuación.

#### **Descripción detallada de la(s) realización(es) particular(es) de la invención**

45 De acuerdo con la presente invención, se deposita un revestimiento compuesto de base metálica que tiene propiedades superficiales mejoradas sobre una superficie de un sustrato. Las propiedades superficiales mejoradas incluyen un elevado grado de repelencia de agua, resistencia a la corrosión, dureza, resistencia al desgaste y lubricidad. Por otra parte, el revestimiento superficial también pueden caracterizarse por un menor coeficiente de fricción. El revestimiento compuesto de base metálica resulta especialmente atractivo para revestir una superficie de un conectar debido a que el conector revestido con el revestimiento compuesto de base metálica requiere menor fuerza de inserción, lo cual disminuye el desgaste.

50 El revestimiento compuesto de base metálica de la presente invención se puede aplicar para proteger una diversidad de sustratos. Los sustratos para revestimiento con el material compuesto de base metálica de la presente invención incluyen conectores y otras partes electrónicas, piezas de automóviles, plásticos metalizados, y partes no adherentes para su uso en herramientas de moldeo por inyección.

60 Los metales para deposición electrolítica en revestimientos compuestos de base metálica están seleccionados entre el grupo que consiste en cinc, paladio, plata, níquel, cobre, oro, platino, rodio, rutenio, cromo (decorativo y duro) y aleaciones que contienen cualquiera de estos metales. En una realización, el revestimiento compuesto de base metálica es una aleación de cobre. Las aleaciones de cobre a modo de ejemplo incluyen bronce de Cu-Sn-Zn y bronce Cu-Sn.

65 Las características superficiales mejoradas del revestimiento compuesto de base metálica se deben a la co-deposición de metal(es) con nano-partículas no metálicas. Por medio de la incorporación de nano-partículas no metálicas que tienen un tamaño medio de partícula menor que las longitudes de onda de la luz visible en los revestimientos compuestos de base metálica de la presente invención, se obtienen las ventajas de mayor repelencia

de agua, resistencia a la corrosión, dureza, resistencia al desgaste y lubricidad sin afectar en modo alguno al aspecto de los revestimientos. En otras palabras, un método de deposición electrolítico que da lugar a un revestimiento brillante, sin nano-partículas no metálicas da lugar a un revestimiento brillante, sin nano-partículas no metálicas. Análogamente, un método de deposición electrolítico que da lugar a un revestimiento semi-brillante sin nano-partículas no metálicas da lugar a un revestimiento semi-brillante con nano-partículas no metálicas.

Las nano-partículas no metálicas para inclusión en los revestimientos compuestos de base metálica de la presente invención son nano-partículas no metálicas compuestas por fluoropolímero. Se puede seleccionar el fluoropolímero entre politetrafluoroetileno (PTFE, copolímero de etileno-propileno fluorado (FEP), resina de perfluoroalcoxi (PFE; un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoroviniléteres), copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y poli(fluoruro de vinilo) (PVF), prefiriéndose actualmente politetrafluoroetileno. En una realización preferida, las nano-partículas son partículas de PTFE.

El tamaño medio de partícula de las nano-partículas no metálicas formadas por fluoropolímero es preferentemente del orden de, o sustancialmente menor, que la longitud de onda de la luz visible es decir, menor de 380 nm (0,38  $\mu\text{m}$ ) a 780 nm (0,780  $\mu\text{m}$ ). El tamaño medio de partícula es menor de 0,50  $\mu\text{m}$  (500 nm), típicamente menor de 0,25  $\mu\text{m}$  (250 nm), más típicamente menor de 0,20  $\mu\text{m}$  (200 nm), e incluso más típicamente menor de 0,15  $\mu\text{m}$  (150 nm). El tamaño medio de partícula es menor de 0,005  $\mu\text{m}$  (5 nm), típicamente menor de 0,01  $\mu\text{m}$  (10 nm), más típicamente menor de 0,05  $\mu\text{m}$  (50 nm). En consecuencia, el tamaño medio de partícula puede estar entre 0,50  $\mu\text{m}$  (500 nm) y 0,005  $\mu\text{m}$  (5 nm), preferentemente entre 0,20  $\mu\text{m}$  (200 nm) y 0,01  $\mu\text{m}$  (10 nm), tal como entre 0,150  $\mu\text{m}$  (150 nm) y 0,05  $\mu\text{m}$  (50 nm). En una realización, las nano-partículas no metálicas tienen un tamaño medio de partícula entre 0,05  $\mu\text{m}$  (50 nm) y 0,1  $\mu\text{m}$  (100 nm). En una realización, las nano-partículas no metálicas tienen un tamaño medio de partícula entre 0,01  $\mu\text{m}$  (10 nm) y 0,05  $\mu\text{m}$  (50 nm). En una realización preferida, las nano-partículas no metálicas tienen un tamaño medio de partícula entre 0,08  $\mu\text{m}$  (80 nm) y 0,05  $\mu\text{m}$  (50 nm).

Los tamaños medios de partícula comentados anteriormente hacen referencia a la media aritmética de los diámetros de partícula dentro de una población de partículas de fluoropolímero. Una población de nano-partículas no metálicas contiene una amplia variedad de diámetros. Por lo tanto, los tamaños de partícula se pueden describir adicionalmente en términos de una distribución de tamaño de partícula, es decir, un porcentaje mínimo en volumen de partículas que tienen un diámetro por debajo de un cierto límite.

Al menos un 30 % en volumen de las partículas tienen un tamaño menor de 100 nm, preferentemente al menos un 40 % en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula menor de 100 nm, más preferentemente al menos un 50 % en volumen de las partículas tienen un tamaño medio de partícula menor de 100 nm, e incluso más preferentemente al menos un 60 % en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula menor de 100 nm.

Las partículas de fluoropolímero empleadas en la presente invención tienen una denominada "área superficial específica" que hace referencia al área superficial total de un gramo de partículas. A medida que disminuye el tamaño de partícula, aumenta el área superficial específica de una masa concreta de partículas. En consecuencia, las partículas pequeñas, como proporción general, proporcionan áreas superficiales específicas más grandes. Y la actividad relativa de una partícula para lograr una función particular es en parte una función del área superficial de la partícula de la misma forma que una esponja con una abundancia de área superficial expuesta tiene una absorbanza mejorada en comparación con un objeto con un exterior liso. La presente invención emplea partículas con características de área superficial para facilitar la obtención de una función particular de inhibición de la corrosión como equilibrio, frente a otros diversos factores. En particular, estas partículas tienen unas características de área superficial que permiten el uso de una concentración baja de nano-partículas en disolución en determinadas realizaciones, lo cual favorece la estabilidad de la disolución, e incluso la distribución de partícula uniforme y el tamaño de partícula uniforme en el depósito. Aunque se contempla que una concentración de PTFE mayor podría abordarse por medio de modificaciones en el proceso de metalizado, las características superficiales particulares de la realización preferida requieren abordar las cuestiones de estabilidad y uniformidad en un grado sustancialmente menor. Por otra parte, de forma preliminar parece posible que las concentraciones elevadas de partículas tales como PTFE puedan presentar efectos negativos sobre la dureza o la ductilidad; y si, a su vez esto resulta cierto, entonces las características de área superficial preferidas contribuyen a evitarlo.

En una realización, la invención emplea partículas de fluoropolímero en las que al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 90 % en peso, de las partículas tiene un área superficial específica de al menos 15  $\text{m}^2/\text{g}$  (por ejemplo, entre 15 y 35  $\text{m}^2/\text{g}$ ). El área superficial específica de las partículas de fluoropolímero puede ser tan elevada como 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , tales como de 15  $\text{m}^2/\text{g}$  a 35  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las partículas empleadas en la presente realización preferida de la invención, en otro aspecto, tienen una relación de área superficial con respecto a volumen relativamente elevada. Estas partículas de tamaño nanométrico tienen un porcentaje relativamente elevado de átomos superficiales por número de átomos en la partícula. Por ejemplo, una partícula pequeña que tenga únicamente 13 átomos tiene un 92 % de sus átomos sobre la superficie. Por el contrario, una partícula grande que tenga 1415 átomos tiene solo un 35 % de sus átomos sobre la superficie. Un elevado porcentaje de átomos sobre la superficie de la partícula hace referencia a una energía de superficie de partícula elevada, y en gran medida afecta a las propiedades y la reactividad. Las nanopartículas que tienen un área superficial relativamente elevada y

relaciones de área superficial con respecto a volumen elevadas resultan ventajosas ya que se puede incorporar una proporción relativamente pequeña de partículas de fluoropolímero en el revestimiento compuesto, en comparación con las partículas grandes, que requieren más partículas para lograr el mismo área superficial, y todavía logran efectos de mayor resistencia a la corrosión. Por otro lado, una actividad superficial elevada evita determinados retos sustanciales, tales como dispersión uniforme. En consecuencia, tan solo un 10 % en peso de la partícula de fluoropolímero del revestimiento compuesto logra los efectos deseados, y en algunas realizaciones, el componente de partícula de fluoropolímero es tan solo un 5 % en peso, tal como entre un 1 % en peso y un 5 % en peso. Un revestimiento relativamente más puro puede ser más duro y más dúctil que un revestimiento que comprenda sustancialmente más partículas de fluoropolímero; sin embargo, las características deseadas no se ven comprometidas por la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de nanopartículas en el revestimiento compuesto.

Las nano-partículas no metálicas se dispersan en un sistema de disolvente que inhibe la aglomeración. El disolvente para composiciones electrolíticas es típicamente agua. Debido a que muchas de las nanopartículas son hidrófobas, las nano-partículas dispersadas en agua tienden a aglomerarse en grumos que tienen tamaños medios de partícula mayores que el tamaño medio de partícula de las nanopartículas de forma individual. Esto resulta ventajoso desde el punto de vista cosmético. Mientras que el revestimiento compuesto de base metálica que comprende nano-partículas aglomeradas tiene las ventajas anteriormente mencionadas de repelencia de agua, resistencia a la corrosión, dureza, resistencia al desgaste y lubricidad, las nano-partículas aglomeradas grandes afectan negativamente al aspecto del revestimiento compuesto de base metálica. En otras palabras, un revestimiento compuesto de base metálica que sea brillante sin las nanopartículas puede ser mate si contiene grumos aglomerados de nano-partículas. En consecuencia, el sistema de disolvente para dispersar las nano-partículas comprende tensioactivos para inhibir la aglomeración de las nano-partículas en disolución acuosa.

Se añaden los tensioactivos a la composición de metalizado electrolítica para favorecer adicionalmente la humectación de la superficie del sustrato y modificar la tensión superficial de la disolución de metalizado electrolítico entre 40 dinas-cm (0,000044 Nm) a 70 dinas-cm (0,00007 Nm). Con respecto al proceso de metalizado, una baja tensión superficial resulta ventajosa para mejorar la humectación de la superficie del sustrato; mejorar la capacidad de la disolución para eliminar la burbujas de gas; y evitar picaduras/huecos en la superficie; aumenta la solubilidad de los materiales orgánicos tales como refinadores de grano, abrillantadores, y otros aditivos de baño; y rebaja los potenciales de deposición de diversos metales lo cual permite depósitos y aleaciones uniformes. Una tensión superficial baja resulta ventajosa con respecto a las nano-partículas no metálicas debido a que mejora la aptitud de dispersión de las nano-partículas no metálicas en la composición de metalizado.

Las partículas de fluoropolímero se encuentran comercialmente disponibles en una forma que está típicamente dispersada en un disolvente. Una fuente a modo de ejemplo de partículas de fluoropolímero dispersadas incluye Teflon® PTFE 30 (disponible en DuPont), que es una dispersión de partículas de PTFE del orden de la longitud de onda de la luz visible o menor. Es decir, PTFE 30 comprende una dispersión de partículas de PTFE en agua a una concentración de un 60 % en peso (60 gramos de partículas por cada 100 gramos de disolución) en el que las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula entre 50 y 500 nm, y un tamaño medio de partícula de 220 nm. Otra fuente a modo de ejemplo de partículas de fluoropolímero dispersadas incluye Teflon® TE-5070AN (disponible en DuPont), que es una dispersión de partículas de PTFE en agua a una concentración de 60 % en peso, en el que las partículas tienen un tamaño medio de partícula de 80 nm. Estas partículas se dispersan típicamente en un sistema de disolvente agua/alcohol. En general, el alcohol es un alcohol soluble en agua, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol y terc-butanol. Típicamente, la relación de agua con respecto a alcohol (mol:mol) está entre 10 moles de agua y 20 moles de agua por mol de alcohol, más típicamente entre 14 moles de agua y 18 moles de agua por mol de alcohol.

Alternativamente, se puede preparar una disolución a partir de una fuente de partículas de PTFE secas y posteriormente se puede añadir al baño de metalizado electrolítico. Una fuente a modo de ejemplo de partículas de PTFE secas es Teflon® TE-5069AN, que comprende partículas de PTFE secas que tienen un tamaño medio de partícula de 80 nm. Otras fuentes de partículas de PTFE incluyen las comercializadas con el nombre comercial Solvay Solexis disponible en Solvay Solexis of Italy, y con el nombre comercial de Dyneon disponible en 3M de St. Paul, Minnesota (Estados Unidos).

Se añaden las partículas de fluoropolímero a la composición de deposición electrolítica con un revestimiento de premezcla, es decir, en forma de partícula revestida, en la que el revestimiento es un revestimiento de tensioactivo aplicado antes de combinar las nano-partículas no metálicas con los otros componentes (es decir, iones metálicos de deposición, ácido, agua, antioxidantes, etc.) de la composición de deposición electrolítica. Los tensioactivos usados para revestir las nano-partículas no metálicas también se pueden añadir a la composición electrolítica para disminuir la tensión superficial de la composición. Las partículas de fluoropolímero se pueden revestir con un tensioactivo en una dispersión acuosa por medio de agitación ultrasónica y/o corrientes de presión elevada. La dispersión que comprende partículas de fluoropolímero que tienen un revestimiento de tensioactivo sobre las mismas se puede añadir posteriormente a la composición de metalizado electrolítico. El revestimiento de tensioactivo inhibe la aglomeración de las partículas y mejora la solubilidad/aptitud de dispersión de las partículas de fluoropolímero y las microesferas huecas en la disolución.

Una clase de tensioactivos comprende un grupo de cabecera hidrófilo y una cola hidrófoba. Los grupos de cabecera hidrófilos asociados a tensioactivos aniónicos incluyen carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfato y fosfonato. Los grupos de cabecera hidrófilos asociados a tensioactivos catiónicos incluyen amina, sulfonio y fosfonio. Las aminas cuaternarias incluyen amonio cuaternario, piridinio, biperidinio e imidazolio. Los grupos de cabecera hidrófilos asociados a tensioactivos no iónicos incluyen alcohol y amida. Los grupos de cabecera hidrófilos asociados a tensioactivos zwitteriónicos incluyen betaina. La cola hidrófila típicamente comprende una cadena de hidrocarburo. Típicamente, la cadena de hidrocarburo comprende entre seis y 24 átomos de carbono, más típicamente entre ocho y 16 átomos de carbono.

Los tensioactivos catiónicos a modo de ejemplo incluyen sales de amonio cuaternario tales como cloruro de dodecil trimetil amonio, sales de cetil trimetil amonio de bromuro y cloruro, sales hexadecil trimetil amonio de bromuro y cloruro, sales de alquil bencil dimetil amonio de cloruro y bromuro y similares. A este respecto, se prefieren particularmente tensioactivos tales como Lodyne® S-106A (tensioactivo catiónico de cloruro de fluoroalquil amonio al 28-30 %, disponible en Ciba Specialty Chemicals Corporation) y Ammonyx® 4002 (tensioactivo catiónico de cloruro de bencil dimetil octadecil amonio, disponible en Stepan Company, Northfield, Illinois).

Una clase de tensioactivos no iónicos incluye aquellos que comprenden grupos de poliéter, basados en, por ejemplo, unidades de repetición de óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO). Estos tensioactivos son típicamente no iónicos. Los tensioactivos que tienen una cadena de poliéter pueden comprender entre 1 y 36 unidades de repetición de EO, entre 1 y 36 unidades de repetición de PO o una combinación de entre 1 y 36 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Más típicamente, la cadena de poliéter comprende entre 2 y 24 unidades de repetición de EO, entre 2 y 24 unidades de repetición de PO o una combinación de entre 2 y 24 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Incluso más típicamente, la cadena de poliéter comprende entre 6 y 15 unidades de repetición de EO, entre 6 y 15 unidades de repetición de PO o una combinación de entre 6 y 15 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO. Estos tensioactivos pueden comprender bloques de unidades de repetición de EO y unidades de repetición PO, por ejemplo, un bloque de unidades de repetición de EO englobado por dos bloques de unidades de repetición de PO o un bloque de unidades de repetición de PO englobado por dos bloques de unidades de repetición de EO. Otra clase de tensioactivos de poliéter comprende unidades de repetición de PO y EO alternantes. Dentro de estas clases de tensioactivos están los polietilén glicoles, polipropilén glicoles y polipropilén glicol/polietilén glicoles.

Otra clase de tensioactivos no iónicos comprende unidades de repetición de EO, PO o EO/PO sobre un grupo de base de alcohol o fenol, tal como éteres de glicerol, éteres de butanol, éteres de pentanol, éteres de hexanol, éteres de heptanol, éteres de octanol, éteres de nonanol, éteres de decanol, éteres de dodecanol, éteres de tetradecanol, éteres de fenol, éteres de fenol con sustitución de alquilo, éteres de  $\alpha$ -naftol y éteres de  $\beta$ -naftol. Con respecto a los éteres de fenol con sustitución de alquilo, el grupo fenol está sustituido con una cadena de hidrocarburo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono, tal como 8 (octilfenol) o 9 átomos de carbono (nonilfenol). La cadena de poliéter puede comprender entre 1 y 24 unidades de repetición de EO, entre 1 y 24 unidades de repetición de PO o una combinación de entre 1 y 24 unidades de repetición de EO y PO. Más típicamente, la cadena de poliéter comprende entre 8 y 16 unidades de repetición de EO, entre 8 y 16 unidades de repetición de PO o una combinación de entre 8 y 16 unidades de repetición de EO y PO. Incluso más típicamente, la cadena de poliéter comprende 9, 10, 11 o 12 unidades de repetición EO; 9, 10, 11 o 12 unidades de repetición de PO; o una combinación de 9, 10, 11 o 12 unidades de repetición de EO y unidades de repetición de PO.

Un tensioactivo no iónico derivado de  $\beta$ -naftol es Lugalvan BN012 que es  $\beta$ -naftoletoxilato que tiene 12 unidades monoméricas de óxido de etileno ligadas al grupo naftol hidroxilo. Un tensioactivo similar es Polymax NPA-15, que es un nonilfenol polietoxilado. Otro tensioactivo es tensioactivo no iónico Triton®-X100, que es un etoxilato de nonilfenol, que típicamente tiene aproximadamente 9 o 10 unidades de repetición de EO. Los tensioactivos no iónicos comercialmente disponibles adicionales incluyen la serie Pluronic® de tensioactivos, disponible en BASF. Los tensioactivos Pluronic® incluyen la serie P de copolímeros de bloques EO/PO, que incluye P65, P84, P85, P103, P104, P105 y P123, disponible en BASF; la serie F de los copolímeros de bloques EO/PO, que incluye F108, F127, F38, F68, F77, F87, F88, F98, disponible en BASF; la serie L de los copolímeros de bloques EO/PO, que incluye L10, L101, L121, L31, L35, L44, L61, L62, L64, L81 y L92, disponible en BASF.

Los tensioactivos no iónicos disponibles comercialmente adicionales incluyen fluorotensioactivos, no iónicos etoxilados y solubles en agua disponibles en DuPont y comercializados con el nombre de Zonyl®, incluyendo Zonyl® FSN (tensioactivo no iónico Telomar B de monoéter con polietilén glicol), Zonyl® FSN-100, Zonyl® FS-300, Zonyl® FS-500, Zonyl® FS-510, Zonyl® FS-610, Zonyl® FSP y Zonyl® UR. Se prefiere particularmente Zonyl® FSN (tensioactivo no iónico Telomar B de monoéter con polietilén glicol). Otros tensioactivos no iónicos incluyen los condensados de amina, tales como cocoamida DEA y cocoamida MEA, comercializados con el nombre de ULTRAFAX. Otra clase de tensioactivos no iónicos incluyen ácidos grasos etoxilados (polietoxi-ésteres) que comprenden un ácido graso esterificado con un grupo de poliéter que típicamente comprende entre 1 y 36 unidades de repetición de EO. Los éteres de glicerol comprenden uno, dos o tres grupos de ácido graso sobre una base de glicerol.

En una realización preferida, las nano-partículas no metálicas están en una dispersión de pre-mezcla con un

revestimiento no iónico sobre las partículas antes de la mezcla con los otros componentes. A continuación, la dispersión se mezcla con otros ingredientes, incluido el ácido, iones metálicos de deposición y tensioactivos catiónicos. Se deposita un revestimiento de tensioactivo adicional sobre la partícula no metálica de manera que confiera una carga de revestimiento global, en este caso positiva, sobre las partículas de fluoropolímero. El revestimiento de tensioactivo comprende predominantemente moléculas de tensioactivo con carga positiva. Un revestimiento de tensioactivo con carga positiva tiende a conducir las partículas, durante la deposición electrolítica, hacia el sustrato del cátodo mejorando la co-deposición con el metal y opcionalmente el metal de aleación. La carga total del revestimiento de tensioactivo se puede cuantificar. La carga de las moléculas de tensioactivo particular es típicamente de -1 (aniónica), 0 (no iónica o zwitteriónica) o +1 (catiónica). Por tanto, una población de moléculas de tensioactivo tiene una carga media por molécula de tensioactivo que varía entre -1 (la población completa comprende moléculas de tensioactivo aniónico) y +1 (la población completa comprende moléculas de tensioactivo catiónico). Un población de moléculas de tensioactivo que tenga una carga global 0 puede comprender un 50 % de moléculas de tensioactivo aniónico y un 50 % de moléculas de tensioactivo catiónicas, por ejemplo; o, una población que tenga una carga global 0 puede comprender un 100 % de moléculas de tensioactivo zwitteriónico o un 100 % de moléculas de tensioactivo no iónico.

En una realización, el revestimiento de tensioactivo comprende un tensioactivo catiónico usado en combinación con uno o más tensioactivos catiónicos adicionales, de forma que la carga media por molécula de tensioactivo sea sustancialmente igual a +1, es decir, el revestimiento de tensioactivo consista en moléculas de tensioactivo de forma sustancial y completamente catiónicas.

No es necesario, sin embargo, que el revestimiento de tensioactivo consista por completo en tensioactivos catiónicos. En otras palabras, el revestimiento de tensioactivo puede comprender combinaciones de moléculas de tensioactivo catiónico con moléculas de tensioactivo aniónico, moléculas de tensioactivo zwitteriónico y moléculas de tensioactivo no iónico. La carga media por molécula de tensioactivo de la población de moléculas de tensioactivo que revisten las nano-partículas no metálicas es mayor de 0, y en una realización particularmente preferida, el revestimiento de tensioactivo comprende un tensioactivo catiónico usado en combinación con uno o más tensioactivos catiónicos adicionales y con uno o más tensioactivos no iónicos. El revestimiento de tensioactivo que comprende una población de moléculas de tensioactivo catiónico y moléculas de tensioactivo no iónico tiene una carga media por molécula de tensioactivo entre un 0,1 (90 % de las moléculas de tensioactivo no iónico y un 10 % de moléculas de tensioactivo catiónico) y 1 (100 % de moléculas de tensioactivo catiónico). La carga media por molécula de tensioactivo de la población de moléculas de tensioactivo que conforman el revestimiento de tensioactivo con respecto a las partículas no metálicas puede ser de al menos 0,2 (80 % de moléculas de tensioactivo no iónico y 20 % de moléculas de tensioactivo catiónico), tal como al menos 0,3 (70 % de moléculas de tensioactivo no iónico y 30 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,4 (60 % de moléculas de tensioactivo no iónico y 40 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,5 (50 % de moléculas de tensioactivo no iónico y 50 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,6 (40 % de moléculas de tensioactivo no iónico y 60 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,7 (30 % de moléculas de tensioactivo no iónico y 70 % de moléculas de tensioactivo catiónico), al menos 0,8 (20 % de moléculas de tensioactivo no iónico y 80 % de moléculas de tensioactivo catiónico) o incluso al menos 0,9 (10 % de moléculas de tensioactivo no iónico y 90 % de moléculas de tensioactivo catiónico). En cada una de estas realizaciones, la carga media por molécula de tensioactivo no es mayor de 1.

La concentración de tensioactivo viene determinada por el área total de interfaz partícula-matriz. Para una concentración concreta de la partícula, cuanto menor sea el tamaño de partícula, mayor es el área total de la superficie de la partícula. El área total se calcula por medio de la superficie de partícula específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) multiplicado por el peso de partícula en la disolución (g). El cálculo da lugar al área superficial total en  $\text{m}^2$ . Una concentración concreta de nano-partículas no metálicas, que tienen un área superficial de partícula específica, incluye un número total de partículas mucho más grande en comparación con las partículas de tamaño micrométrico de la misma concentración en peso. Como resultado, la distancia media entre partículas disminuye. La interacción entre las partículas, como atracción de van der Waals, se hace más prominente. Por lo tanto, se usan concentraciones elevadas de tensioactivos para disminuir la tendencia de las partículas a flocular o coagular unas con otras. La concentración de tensioactivo, por tanto, es una función de la masa y área superficial específica de las partículas. Por lo tanto, la composición comprende un gramo de tensioactivo por cada  $100 \text{ m}^2$  a  $150 \text{ m}^2$  de área superficial de las partículas de fluoropolímero, más preferentemente un gramo por cada  $120 \text{ m}^2$  a  $150 \text{ m}^2$  de área superficial de las partículas de fluoropolímero.

Por ejemplo, una dispersión de Teflon® TE-5070AN (masa total 750 gramos) tiene 450 gramos de partículas de PTFE, que tienen un área superficial específica de  $23,0 \text{ m}^2/\text{g}$  y un área superficial total de  $10350 \text{ m}^2$ . La masa de tensioactivo para revestir y dispersar este superficial total está preferentemente entre 50 gramos y 110 gramos, más preferentemente entre 65 gramos y 90 gramos. Por ejemplo, una composición para dispersar 450 gramos de estas partículas de PTF pueden incluir entre 5 gramos y 25 gramos de Ammonyx® 4002 (tensioactivo catiónico de cloruro de bencil dimetil octadecil amonio), entre 5 gramos y 25 gramos de Zonyl® FSN (tensioactivo no iónico Telomar B de monoéter con polietileno glicol), entre 40 gramos y 60 gramos de Lodyne® S-106A (tensioactivo catiónico de cloruro de fluoroalquil amonio al 28-30 %), entre 30 gramos y 50 gramos de alcohol isopropílico, y entre 150 gramos y 250 gramos de  $\text{H}_2\text{O}$ . El revestimiento de tensioactivo comprende una combinación de tensioactivo catiónico y

tensioactivo no iónico para estabilizar las partículas de fluoropolímero en la disolución. Por lo tanto, por ejemplo, la dispersión se puede formar con los siguientes componentes: partículas de PTFE (450 gramos), Ammonyx® 4002 (10,72 g), Zonyl® FSN (14,37 g), Lodyne® S-106A (50,37 g), alcohol isopropílico (38,25 g) y agua (186,29 g).

5 En las composiciones de metalizado electrolítico de la presente invención, las nano-partículas formadas por los fluoropolímeros están presentes en una concentración entre 0,1 % en peso y 20 % en peso, más preferentemente entre 1 % en peso y 10 % en peso. Mediante adición de nano-partículas no metálicas a las composiciones de metalizado electrolítico a estas concentraciones, el revestimiento compuesto de base metálica depositado puede comprender al menos un 1 % en peso de nano-partículas hasta un 50 % en peso de nano-partículas.

10 Si la fuente de nano-partículas es Teflon® PTFE 30 o Teflon® TE-5070AN, por ejemplo, las concentraciones en la composición de metalizado electrolítico pueden lograrse mediante adición de entre 1,5 g y 350 g de una dispersión de PTFE al 60 % en peso por 1 l de disolución de metalizado electrolítico, más preferentemente entre 15 g y 170 g de una dispersión de PTFE al 60 % en peso por 1 l de composición de metalizado electrolítico. En términos de volumen, las concentraciones en la composición de metalizado electrolítico pueden lograrse mediante adición de la dispersión de PTFE a la disolución a un volumen entre 0,5 ml y 160 ml de dispersión de PTFE por 1 l de composición de metalizado electrolítico, más preferentemente entre 6 ml y 80 ml de una dispersión de PTFE por 1 l de composición de metalizado electrolítico. Si la fuente de partículas de fluoropolímero es una fuente de partículas de PTFE secas, tales como Teflon® TE-5069AN, la concentración en la composición de metalizado electrolítico se puede lograr mediante adición de entre 1 g y 200 g, más preferentemente entre 10 g y 100 g de partículas de PTFE por 1 l de composición de metalizado electrolítico.

La composición de metalizado electrolítico de la presente invención comprende, además de las nano-partículas no metálicas y tensioactivos, una fuente de iones metálicos de deposición de un metal de deposición y otros aditivos tal y como se conocen en la técnica pertinente para el metalizado electrolítico de cada ion metálico particular. Las clases generales de dichos aditivos incluyen sales conductoras, abrillantadores, agentes de formación de complejos, agentes de ajuste de pH y tamponadores.

30 El metal de deposición que se puede co-depositar con nano-partículas para formar los revestimientos compuestos de base metálica de la presente invención incluyen paladio, cinc, níquel, plata, cobre, oro, platino, rodio, rutenio y aleaciones que contienen cualquiera de estos metales. Las químicas de deposición electrolítica aplicables para la deposición de estos metales de deposición se comentan con más detalle a continuación.

35 La deposición electrolítica tiene lugar por medio de contacto de la superficie del sustrato con la composición de metalizado electrolítico. El sustrato del cátodo y ánodo se conectan eléctricamente por medio de alambre y, respectivamente, a un rectificador (una fuente externa de electrones, es decir, un suministro de energía). El sustrato del cátodo tiene una carga negativa de forma que los iones metálicos de deposición se reducen en el sustrato de cátodo depositando el revestimiento de material compuesto de base metálica sobre la superficie del cátodo. Una reacción de oxidación tiene lugar en el ánodo. El cátodo y el ánodo se pueden disponer horizontal o verticalmente en el tanque.

45 Durante la operación del sistema de metalizado electrolítico, se reducen los iones metálicos de deposición sobre la superficie del cátodo cuando se carga energéticamente el rectificador. Se puede emplear una corriente por pulsos, corriente continua, corriente periódica inversa u otra corriente apropiada. La temperatura de la disolución electrolítica se puede mantener usando un dispositivo de calentamiento/enfriamiento por medio del cual se retira la disolución electrolítica del contenedor y fluye a través del dispositivo de calentamiento/enfriamiento y posteriormente se recicla al contenedor.

50 El mecanismo de deposición es la co-deposición de las nano-partículas y los iones metálicos de deposición. Las nano-partículas no se reducen, sino que quedan retenidas en la interfaz por medio de la reducción de los iones metálicos, que se reducen y depositan alrededor de la nano-partícula. Los tensioactivos se pueden escoger para conferir carga a las nano-partículas, lo cual contribuye al arrastre de las mismas hacia el cátodo y, de forma temporal y ligera, las adhiere a la superficie hasta que quedan encapsuladas y retenidas por medio de los iones metálicos reductores. La carga conferida es típicamente positiva.

#### 55 Paladio Electrolítico

60 Para la deposición del revestimiento compuesto basado en paladio que comprende nano-partículas, la disolución de metalizado electrolítico comprende una fuente de iones de paladio. Los revestimientos compuestos basados en paladio que comprenden nano-partículas tienen uso en una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, como revestimientos para piezas electrónicas tales como conectores y soportes de conductores, aplicaciones decorativas tales como gafas y conjuntos de pluma y lapicero en las cuales la resistencia a la corrosión resultan importante, y para objetos de especialidad tales como tintas de chorro en las cuales la reducción de la tensión superficial también resulta importante.

65 Las composiciones de metalizado electrolítico para la deposición de revestimientos compuestos basados en paladio

puede comprender adicionalmente un electrolito conductor, abrillantadores, ligandos y un tensioactivo.

Una composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en paladio que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

5

Paladio (como Tetraamina Sulfato de Pd)	10 g/l
Sulfato de amonio	40 g/l
Fosfato de amonio dibásico	40 g/l
alil fenil sulfona	0,25 g/l
cloruro de dodecil trimetil amonio	0,6 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

10 Las químicas de metalizado de paladio adicionales se divulgan en la técnica anterior, tal como en la patente de los Estados Unidos n.º 6.274.254; en la patente de Estados Unidos n.º 6.139.977; en la patente de Estados Unidos n.º 5.976.344; en la patente de Estados Unidos n.º 5.024.733; en la patente de Estados Unidos n.º 4.911.799; en la patente de Estados Unidos n.º 4.911.798; en la patente de Estados Unidos n.º 4.486.274; en la patente de Estados Unidos n.º 4.468.296; y la patente de los Estados Unidos n.º 4.427.502.

15 Se pueden usar las composiciones de metalizado electrolítico para el metalizado de materiales compuestos basados en paladio que comprenden nano-partículas para metalizar revestimientos brillantes, semi-brillantes y revestimientos mates sobre sustratos, dependiendo de la química de composición empleada. Para algunas aplicaciones, en las cuales se desea el aspecto superficial por motivos cosméticos o se requiere para el rendimiento tal como resistencia al desgaste, se prefiere un revestimiento brillante. En una operación típica de metalizado de un material compuesto basado en platino, los parámetros de metalizado pueden ser los siguientes:

20 Temperatura de metalizado entre 20 °C y 60 °C, tal como entre 25 °C y 35 °C  
Densidad de corriente entre 1 amp/dm<sup>2</sup> y 100 amp/dm<sup>2</sup>

25 Velocidad de metalizado entre 0,05 µm/min y 50 µm/min. Los revestimientos compuestos basados en paladio pueden comprender contenidos de nanopartículas entre un 4 % en peso y un 10 % en peso, más típicamente entre un 4,5 % en peso y un 8,5 % en peso. Preferentemente, las nanopartículas se distribuyen de forma sustancialmente uniforme por todo el depósito metalizado.

#### Cinc Electrolítico

30 Para la deposición de revestimientos compuestos basados en cinc que comprenden nano-partículas, el baño de metalizado electrolítico comprende una fuente de iones de Zn. Los revestimientos compuestos basados en cinc que comprenden nano-partículas tienen uso en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se puede metalizar cinc y aleaciones de cinc como revestimientos de corrosión para piezas de automóvil.

35 Una composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en cinc que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

NaOH	144 g/l
ZnO	21 mg/l
gluconato de Na	7,5 g/l
Ácido salicílico	6,9 g/l
iones Fe <sup>3+</sup>	0,555 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

40 Una composición de metalizado a modo de ejemplo adicional para partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

Óxido de zinc	7,5 g/l
NaOH	105 g/l
Gluconato de sodio	25 g/l
iones de Co <sup>2+</sup> (d CoSO <sub>4</sub> )	75 mg/l
iones de Fe <sup>2+</sup> (de FeSO <sub>4</sub> )	50 mg/l
MIRAPOL®	1,4 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

Las químicas de metalizado de cinc adicionales se divulgan en la técnica anterior, tal como en la patente de Estados Unidos n.º 5.435.898 y la patente de Estados Unidos n.º 6.080.447.

Estaño Electrolítico

5 Para la deposición de revestimientos compuestos basados en estaño que comprenden nano-partículas, el baño de metalizado electrolítico comprende una fuente de iones de Sn. Los revestimientos compuestos basados en estaño que comprenden nano-partículas tienen uso en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se puede usar estaño y aleaciones de estaño como soldadura o como revestimientos sobre soportes para circuitos y conectores.

10 Las composiciones de metalizado electrolítico para la deposición de revestimientos compuestos basados en estaño pueden comprender adicionalmente sales conductoras, agentes de ajuste de pH en particular ácidos fuertes, tensioactivos, refinadores de grano y anti-oxidantes.

15 Una composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

Metanol sulfonato de estaño	40-80 g/l
ácido metano sulfónico	100-200 g/l
Agente humectante 300 (Lucent ECS)	5-15 g/l
Anti-oxidante C1 (Lucent ECS)	1-3 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

20 Otra composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

Metanol sulfonato de estaño	40-80 g/l
ácido metano sulfónico	100-200 g/l
Stannostarr	1-15 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

25 Otra composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en estaño que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

Sulfato de estaño	24 g/l
H2SO4 concentrado	9,7 % (en volumen)
Triton X-100	3,75 g/l
Ácido metacrílico	0,04 g/l
Benciliden acetona	0,04 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

30 Las químicas de metalizado de estaño adicionales se divulgan en la técnica anterior, tal como en la patente de Estados Unidos n.º 5.061.351; la publicación de Estados Unidos n.º 20030025182; y la publicación de Estados Unidos n.º 20050249968.

Níquel Electrolítico

35 Para la deposición de revestimientos compuestos basados en níquel que comprenden nano-partículas, el baño de metalizado electrolítico comprende una fuente de iones de Ni. Los revestimientos compuestos basados en níquel que comprenden nano-partículas tienen uso en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se pueden usar níquel y aleaciones de níquel como revestimientos protectores sobre sustratos de cobre, tales como soporte para circuitos de cobre.

40 Las composiciones de metalizado electrolítico para la deposición de revestimientos compuestos basados en níquel pueden comprender adicionalmente agentes tamponadores y agentes humectantes, especialmente yoduro de alquil amonio cuaternario fluorado o fluoruro de perfluoro dodecil trimetil amonio.

45 Una composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en níquel que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

Níquel (como Ni (NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	120 g
Sal de níquel (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	5 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30 g
Yoduro de alquil amonio cuaternario fluorado	10 ppm
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

Otra composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en níquel que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

5

Sulfamato de Ni	319-383 g/l
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	5-15 g/l
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20-40 g/l
Laurilsulfato sódico	0,2-0,4 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

Las químicas de metalizado de níquel adicionales se divulgan en la técnica anterior, tal como en la patente de los Estados Unidos n.º 6.399.220; en la patente de Estados Unidos n.º 6.090.263; en la patente de Estados Unidos n.º 5.916.696; la publicación de Estados Unidos n.º 20030025182; y la publicación de Estados Unidos n.º 20050249968.

10

#### Plata Electrolítica

Para la deposición de revestimientos compuestos basados en plata que comprenden nano-partículas, el baño de metalizado electrolítico comprende una fuente de iones de Ag. Los revestimientos compuestos basados en plata que comprenden nano-partículas tienen uso en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se pueden usar plata y aleaciones de plata como revestimientos protectores sobre sustratos de cobre.

15

Las composiciones de metalizado electrolítico para la deposición de revestimientos compuestos basados en plata pueden comprender adicionalmente un agente de formación de complejos, tensioactivos, un electrolito conductor, refinadores de grano e inhibidores de decoloración.

20

Una composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en plata que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

Ag <sub>2</sub> O	116 g/l
1,3-diaminopropano	113 g/l
hidrogenofosfato de potasio	173 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

25

Otra composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en plata que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

AgNO <sub>3</sub>	17 mg/l
1,3-diaminopropano	22 g/l
KNO <sub>3</sub>	101 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

30

Otra composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en plata que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

AgNO <sub>3</sub>	0,79 g/l
ácido N-(2-hidroxi)etilendiamino tetracético	10 g/l
benzimidazol	1 g/l
ácido 3,5-dinitrohidroxi benzoico	1 g/l
copolímero de bloques EO/PO de tensioactivo no iónico	1 g/l
Polietilenglicol	0 g/l
HNO <sub>3</sub>	0,98 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

Las químicas de metalizado de plata adicionales se divulgan en la técnica anterior, tal como en la patente de Estados Unidos n.º 4 478 691 y en el documento de Estados Unidos n.º publicación 20060024430.

Oro Electrolítico

5 Para la deposición de revestimientos compuestos basados en oro que comprenden nano-partículas, el baño de metalizado electrolítico comprende una fuente de iones de Au. Los revestimientos compuestos basados en oro que comprenden nano-partículas tienen uso en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se pueden usar oro y aleaciones de oro como revestimiento decorativo en joyería y en la industria de aparatos electrónicos como acabado de contacto eléctrico (incluyendo oro duro).

10 Las composiciones de metalizado electrolítico para la deposición de revestimientos compuestos basados en oro puede comprender adicionalmente un agente de neutralización de oxígeno o un pirofosfato de metal alcalino para protección frente a la oxidación, abrillantadores y agentes de formación de complejos.

15 Una composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en oro que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

Oro (como metal)	8-15 g/l
Sulfito de oro y sodio	25-40 g/l
Abrillantador	4-12 ml/l
Pirofosfato de sodio	15-60 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

20 Las químicas de metalizado de oro adicionales se divulgan en la técnica anterior, tal como en la patente de Estados Unidos n.º 6.126.807 y la patente de Estados Unidos n.º 6.423.202.

Platino Electrolítico

25 Para la deposición de revestimientos compuestos basados en platino que comprenden nano-partículas, el baño de metalizado electrolítico comprende una fuente de iones de Pt. Los revestimientos compuestos basados en platino que comprenden nano-partículas tienen uso en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se usan ampliamente platino y aleaciones de platino en joyería de metalizado. En las películas protectoras para piezas eléctrica formada por platino se usan como vías de conducción en circuitos eléctricos y como superficies de contacto en dispositivos con contactos eléctricos.

30 Las composiciones de metalizado electrolítico para la deposición de revestimientos compuestos basados en platino pueden comprender adicionalmente un agente de formación de complejos y una sal conductora.

35 Una composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en platino que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

PtCl <sub>2</sub>	20,0 g/l
Dietilentriamina y tampón de fosfato	15,5 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

40 Otra composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en platino que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

Pt (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,05 M
Dietilentriamina	0,1 M
KNO <sub>3</sub>	0,4 M
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

45 Las químicas de metalizado de platino adicionales se divulgan en la técnica anterior, tal como en la patente de Estados Unidos n.º 4.427.502

Rodio Electrolítico

50 Para la deposición de revestimientos compuestos basados en rodio que comprenden nano-partículas, el baño de metalizado electrolítico comprende una fuente de iones de Rh. Los revestimientos compuestos basados en rodio que comprenden nano-partículas tienen uso en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se usan ampliamente rodio y

aleaciones de rodio en joyería. Por otra parte, se usa el metalizado de rodio para contactos eléctricos.

Una composición de metalizado a modo de ejemplo para la deposición de un revestimiento compuesto basado en rodio que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero puede comprender (no de la invención):

5

rodio procedente de sulfato de rodio	de 2 a 8 g/l
ácido sulfúrico	50 g/l
abrillantador Rho Tech	150 ml/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l

Las químicas de metalizado de rodio y los métodos para el metalizado de rodio se divulgan en la técnica anterior, tal como en la patente de Estados Unidos n.º 6.241.870.

## 10 Aleaciones

Se puede co-depositar una diversidad de revestimientos compuestos de base metálica que comprenden dos o más metales anteriormente descritos con nano-partículas. En una realización, el revestimiento compuesto de base metálica comprende plata y estaño codepositados con nano-partículas. En una realización, el revestimiento compuesto de base metálica comprende oro y estaño codepositados con nano-partículas.

15

En una realización, el revestimiento compuesto de base metálica comprende adicionalmente un ion metálico refractario, tal como W, Mo o Re, que funciona para aumentar la estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y resistencia de difusión. La inclusión de un ion de metal refractario resulta particularmente apropiada en los revestimientos compuestos basados en níquel.

20

Las fuentes de iones de W a modo de ejemplo son trióxido de tungsteno, ácidos tungsticos, sales de amonio de ácido tungstico, sales de tetrametilamonio de ácido tungstico y sales de metal alcalinos de ácido tungstico, ácido fosfotungstico, silicotungstato, otros ácidos heteropolitungsticos y otras mezclas de los mismos. Por ejemplo, un baño de deposición preferido contiene entre 0,1 g/l y 10 g/l de ácido tungstico. Las fuentes de molibdeno a modo de ejemplo incluyen sales de molibdato tales como  $\text{MoO}_3$  predisuelto con TMAH;  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ;  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; dimolibdatos ( $\text{Me}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); trimolibdatos ( $\text{Me}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), tetramolibdatos ( $\text{Me}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ); metamolibdatos ( $\text{Me}_2\text{H}_{10-m}[\text{H}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; donde m es menor de 10); hexamolibdatos ( $\text{Me}_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); octamolibdatos ( $\text{Me}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); paramolibdatos ( $\text{Me}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Me}_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ); donde Me es un contraión seleccionado entre amonio, tetrametilamonio y cationes de metal alcalino y donde n es un número entero que tiene un valor correspondiente a una forma estable o metaestable del óxido hidratado; ácido molíbdico; sales de amonio, tetrametilamonio y metales alcalinos de ácido molíbdico; heteropoliácidos de molibdeno; y otras mezclas de los mismos. Las fuentes de metal de Re a modo de ejemplo incluyen trióxidos de renio, ácidos perrénicos, sales de amonio de ácido perrénico, sales de tetrametilamonio de ácido perrénico, sales de metal alcalino de ácido perrénico, heteropoliácidos de renio y otras mezclas de los mismos.

25

30

35

## Parámetros indicativos de resistencia a la corrosión y lubricidad superficial

Se puede medir la mayor resistencia a la corrosión, en parte, por medio del aumento del ángulo de contacto de la interfaz en la interfaz revestimiento/aire/agua del revestimiento compuesto de base metálica de la presente invención en comparación con el revestimiento de estaño puro. Las superficies altamente hidrófobas y, con ello, resistentes a la corrosión, se caracterizan por ángulos de contacto por encima de 70°. Por ejemplo, el ángulo de contacto de un depósito de paladio puro está entre 38° y 44°, lo que indica un revestimiento relativamente no hidrófobo. Un revestimiento compuesto de base de paladio que comprende entre un 0,01 % en peso y 2,6 % en peso de nano-partículas formadas por fluoropolímero que tienen un tamaño medio de partícula entre 0,3 µm (300 nm) y 0,5 µm (500 nm) tuvo un ángulo de contacto de la interfaz entre 40° y 120°, lo que indica una naturaleza hidrófoba relativamente elevada. Un revestimiento altamente hidrófobo comprende un revestimiento compuesto basado en paladio que comprende entre un 4,5 % en peso y un 8,5 % en peso de nano-partículas formadas por un fluoropolímero que tiene un tamaño medio de partícula entre 0,05 µm (50 nm) y 0,1 µm (100 nm), que tuvo un ángulo de contacto de la interfaz significativamente elevado entre 80° y 130°.

45

50

Otros ensayos para determinar la calidad de los revestimientos compuestos de base metálica que comprenden nano-partículas incluyen ensayo de porosidad tal y como se mide por medio de ASTM B799 SO<sub>2</sub> Vapor Testing, y ensayo de reflectancia.

55

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención.

**Ejemplo 1. Material Compuesto Basado en Paladio que Comprende Nano-partículas Formadas por Fluoropolímero (no de la invención)**

5 Se prepararon tres baños para la deposición de A) Paladio, B) material compuesto basado en paladio que comprende nano-partículas relativamente grandes formadas por fluoropolímero, y C) material compuesto basado en paladio que comprende nano-partículas formadas por fluoropolímero.

Baño A) Paladio

Paladio (como Tetraamina Sulfato de Pd)	10 g/l
Sulfato de amonio	40 g/l
Fosfato de amonio dibásico	40 g/l
alil fenil sulfona	0,25 g/l
cloruro de dodecil trimetil amonio	0,6 g/l
Equilibrio de Agua Desionizada	1 l

10 Baño B) material compuesto basado en paladio que comprende partículas de fluoropolímero con un tamaño medio de partícula entre 0,3 µm (300 nm) y 0,5 µm (500 nm)

Paladio (como Tetraamina Sulfato de Pd)	10 g/l
Sulfato de amonio	40 g/l
Fosfato de amonio dibásico	40 g/l
alil fenil sulfona	0,25 g/l
cloruro de dodecil trimetil amonio	0,6 g/l
Teflon® PTFE 30	30 ml/l
Equilibrio de Agua Desionizada	1 l

15 Baño C) material compuesto basado en paladio que comprende partículas de fluoropolímero con un tamaño medio de partícula entre 0,05 µm (50 nm) y 0,07 µm (70 nm)

Paladio (como Tetraamina Sulfato de Pd)	10 g/l
Sulfato de amonio	40 g/l
Fosfato de amonio dibásico	40 g/l
alil fenil sulfona	0,25 g/l
cloruro de dodecil trimetil amonio	0,6 g/l
Teflon® TE-5070AN	30 ml/l
Equilibrio de Agua Desionizada	1 l

20 Se depositaron los revestimientos en condiciones similares a partir de cada baño, y se sometieron a mediciones de EDS, mediciones del ángulo de contacto, ensayos de porosidad y mediciones de reflectancia. Los resultados se resumen en la Tabla I.

**Tabla I.**

<b>Propiedades Físicas de los Revestimientos de Aleación</b>			
Ensayo	Revestimiento de Paladio del Baño A	Revestimiento de material compuesto basado en paladio del Baño B	Revestimiento de material compuesto basado en paladio del Baño C
Medición EDS	0 % de PTFE	de 0,0 a 2,6 % de PTFE	de 4,5 a 8,5 % de PTFE
Ángulo de contacto de la interfaz	de 38 a 44°	de 40 a 120°	de 80 a 130°
Ensayo de Porosidad (ASTM B799, SO <sub>2</sub> Vapor Test)			
Mediciones de Reflectancia			

25 Cuando se introducen elementos de la presente invención o la(s) realización(es) preferida(s) de la misma, los artículos "un", "una", "el", "la" y "dicho", "dicha" pretenden hacer referencia a uno o más de los elementos. Los

términos "comprender", "incluir" y "tener" pretenden ser incluyentes y hacen referencia a que puede haber elementos adicionales además de los elementos enumerados.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para conferir resistencia a la corrosión sobre una superficie de un sustrato, comprendiendo el método:

5 poner en contacto la superficie del sustrato con una disolución electrolítica de metalizado que comprende:

- (a) una fuente de deposición de iones metálicos de un metal de deposición seleccionado entre el grupo que consiste en cinc, paladio, plata, níquel, cobre, oro, platino, rodio, rutenio, cromo y aleaciones de los mismos, y  
 10 (b) una dispersión pre-mezclada de partículas de fluoropolímero que tiene un tamaño medio de partícula, que hace referencia a la media aritmética del diámetro de las partículas dentro de una población de partículas de fluoropolímero, entre 10 y 500 nanómetros, en el que las partículas de fluoropolímero tienen un revestimiento de pre-mezcla de moléculas de tensioactivo sobre las mismas;

15 en el que las partículas de fluoropolímero se **caracterizan por** una distribución de tamaño de partícula en la que al menos un 30 % en volumen de las partículas tienen un tamaño de partícula menor de 100 nm; y en el que las moléculas de tensioactivo comprenden:

A)

- 20 - un primer tensioactivo catiónico y  
 - uno o más tensioactivos catiónicos adicionales,

en el que los revestimientos de tensioactivo tienen una carga media por molécula de tensioactivo de +1,

25 B)

- un primer tensioactivo catiónico,  
 - uno o más tensioactivos catiónicos adicionales, y  
 - uno o más tensioactivos no iónicos,

30 en el que los revestimientos de tensioactivo tienen una carga media por molécula de tensioactivo entre + 0,1 y +1,

35 en el que el primer tensioactivo catiónico está seleccionada entre cloruro de dodecil trimetil amonio, sales de cetil trimetil amonio de bromuro y cloruro, sales de hexadecil trimetil amonio de bromuro y cloruro, y sales de bencil dimetil amonio de cloruro y bromuro;

en las que la disolución electrolítica de metalizado comprende un gramo de tensioactivo por cada 100 m<sup>2</sup> a 150 m<sup>2</sup> de área superficial de las partículas de fluoropolímero;

40 y aplicar una fuente externa de electrones a la disolución electrolítica de metalizado para, de este modo, depositar electrolíticamente un revestimiento compuesto de base metálica que comprende la deposición de un metal y partículas de fluoropolímero sobre la superficie.

45 2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de metalizado electrolítico comprende una concentración de partículas de fluoropolímero de entre un 1 % en peso y un 10 % en peso de la composición de metalizado electrolítico.

50 3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el revestimiento compuesto comprende el metal de deposición y entre un 1 % en peso y un 5 % en peso de las partículas de fluoropolímero.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal de deposición comprende paladio.

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal de deposición comprende cinc.

55 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal de deposición comprende plata.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el metal de deposición comprende níquel.

60 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las partículas de fluoropolímero tienen un tamaño medio de partícula menor de 150 nm.

9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las partículas de fluoropolímero tienen un tamaño medio de partícula entre 50 y 100 nm.