

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 125**

21 Número de solicitud: 201830071

51 Int. Cl.:

C23C 22/05 (2006.01)

C23C 22/48 (2006.01)

C23C 18/54 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.01.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.07.2019

71 Solicitantes:

**FUNDACIÓN PARA LA PROMOCIÓN DE LA
INNOVACIÓN, INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO DE LA INDUSTRIA DE
AUTOMOCIÓN DE GALICIA (100.0%)
Polígono Industrial A Granxa 249-250
36400 O Porriño (Pontevedra) ES**

72 Inventor/es:

**BANDRÉS DIÉGUEZ , Carlos;
DE DIOS ÁLVAREZ , Miguel Ángel;
VENTOSINOS LOUZAO , Vanessa;
TIELAS MACÍA , Alberto y
LEDO BAÑOBRE , Raquel**

54 Título: **DISPERSIÓN ACUOSA ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORA, USO DE DICHA DISPERSIÓN
ACUOSA ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORA Y PROCEDIMIENTO DE
ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES EN MATERIALES NO CONDUCTORES**

57 Resumen:

Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores. El procedimiento comprende las etapas de obtener una dispersión acuosa eléctricamente conductora que comprende nanotubos de carbono, elastómeros y agentes dispersantes, en base acuosa: aplicar la dispersión acuosa eléctricamente conductora sobre una superficie del material no conductor con una distribución uniforme; secar la dispersión acuosa eléctricamente conductora depositada sobre la superficie del material no conductor; y electrodepositar el metal mediante un baño galvánico sobre la superficie pintada.

ES 2 721 125 A1

**DISPERSIÓN ACUOSA ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORA, USO DE DICHA
DISPERSIÓN ACUOSA ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORA Y PROCEDIMIENTO
DE ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES EN MATERIALES NO CONDUCTORES**

5

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención describe una dispersión acuosa eléctricamente conductora, el uso de dicha dispersión acuosa eléctricamente conductora y un procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15 Del estado de la técnica se conocen diferentes procedimientos de electrodeposición de metales en materiales no conductores como por ejemplo plásticos. El procedimiento más empleado actualmente consiste en realizar una etapa de mordentado y la posterior activación de la superficie a metalizar. Este proceso se realiza preferentemente sobre ABS (Acrilonitrilo Butadieno Estireno) o ABS/PC
20 (Policarbonato). Durante el mordentado, el material se somete a diferentes baños ácidos que atacan la superficie plástica generando microcavidades que favorecen la posterior fijación del metal. Una vez creadas estas cavidades se procede a una etapa de activación de la superficie mediante diferentes sales metálicas catalizadoras que permiten electrodepositar una o más capas de metal.

25

Otro procedimiento conocido del estado de la técnica es mediante aditivación de un material plástico con cargas eléctricamente conductoras. De esta forma, el plástico adquiere suficiente conductividad como para permitir la electrodeposición del metal, como por ejemplo de cobre. Este procedimiento no necesita de una etapa de
30 mordentado.

Otra solución conocida del estado de la técnica es la realización de un recubrimiento mediante una pintura eléctricamente conductora que comprende una etapa de pintado de una superficie no conductora (por ejemplo, plástica) con una pintura conductora
35 que presente una correcta adherencia sobre la superficie de ese material (plástico en este caso). Posteriormente se realiza una electrodeposición mediante un baño de

metalización estándar. En este caso tampoco es necesario realizar una etapa de mordentado.

Los tres métodos anteriormente descritos presentan algunos inconvenientes:

5

La electrodeposición mediante mordentado y activación previa requiere el empleo de disoluciones altamente ácidas o alcalinas (frecuentemente basadas en compuestos de Cromo altamente contaminantes). Esto supone un riesgo añadido a la hora de manipular las piezas durante el procedimiento. Además, se hace necesaria una exhaustiva limpieza de la superficie de la pieza antes del proceso de mordentado, para eliminar posibles impurezas procedentes del proceso de fabricación, como por ejemplo aceites de desmoldeo, y después para retirar los restos del baño de mordentado, antes de la etapa de activación de la superficie.

10

15

En cuanto al segundo método descrito, aditivar un plástico con cargas eléctricamente conductoras para dotarlo de conductividad eléctrica superficial puede alterar sus propiedades mecánicas de forma negativa (flexibilidad, dureza, etc.), así como empeorar la procesabilidad del propio material (índice de fluidez, viscosidad, etc.). Además, alcanzar los rangos de conductividad eléctrica necesarios para poder realizar una electrodeposición, requiere elevadas concentraciones de carga conductora que pueden encarecer el producto, alejándolo de su aplicación industrial en la que se delimita un coste máximo por pieza.

20

25

Por último, el empleo de pinturas eléctricamente conductoras para dotar de conductividad superficial a la pieza que se desea metalizar, puede presentar problemas de adherencia con el sustrato plástico. Esto puede provocar que se consiga la metalización, pero ésta quede pobremente adherida a la pieza plástica. Por otro lado, las pinturas conductoras basadas en partículas metálicas presentan una baja flexibilidad cuando se secan, lo que las inhabilita en el caso de aplicación sobre sustratos flexibles (láminas finas de plástico). Cabe mencionar también el precio elevado de este tipo de pinturas haciéndolas inviables para piezas de grandes dimensiones.

30

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención describe, una dispersión acuosa eléctricamente conductora y su uso, y un procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores. Con esta invención se pueden superar los inconvenientes de las soluciones del estado de la técnica previamente descritas. El procedimiento propuesto se basa en la tercera solución descrita, es decir, en el uso de una dispersión acuosa eléctricamente conductora. Más concretamente, la presente invención propone una formulación específica para la elaboración de una dispersión acuosa eléctricamente conductora basada en nanotubos de carbono, sustancias tensioactivas y resinas acrílicas. Esta dispersión acuosa eléctricamente conductora es un recubrimiento con alta adherencia en múltiples sustratos, incluido plásticos, alta flexibilidad en el plano y elongable. Además, se trata de una dispersión acuosa eléctricamente conductora de coste contenido en el rango de aplicabilidad industrial.

15

Dicha solución, evita también el uso de disoluciones ácidas o alcalinas, además de preservar las características mecánicas de la pieza original. Además, modulando el tiempo de electrodeposición del metal sobre la dispersión acuosa eléctricamente conductora, y gracias a su formulación flexible, esta dispersión acuosa eléctricamente conductora permite realizar recubrimientos metálicos flexibles sobre láminas finas plásticas, siendo posible también su aplicación sobre otros sustratos flexibles o rígidos, como textiles, cerámicas, papel, cartón, madera, vidrio, piedra, etc.

20

Un primer objeto de la presente invención es una dispersión acuosa eléctricamente conductora para electrodeposición de metales en materiales no conductores que comprende nanotubos de carbono.

25

Un segundo objeto de la presente invención es el uso de la dispersión acuosa eléctricamente conductora como activante de una superficie de un material no conductor.

30

Un tercer objeto de la invención es un procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores que comprende las etapas de:

35

a) obtener una dispersión acuosa eléctricamente conductora que comprende 2-4% en peso de nanotubos de carbono, 4-6.5% en peso de elastómeros y 3-5% en peso de agentes dispersantes, en base acuosa;

- b) activar el material no conductor mediante aplicación, con una distribución uniforme, sobre una superficie del material no conductor de la dispersión acuosa eléctricamente conductora obtenida en el paso (a);
- c) secar la dispersión acuosa eléctricamente conductora depositada sobre la superficie
5 del material no conductor en la etapa (b);
- d) depositar un metal sobre el material seco obtenido en la etapa (c) mediante reducción y deposición electroquímica.

Es decir, la activación del material no conductor, que puede ser por ejemplo plástico,
10 textil, papel, cartón, madera, vidrio, espuma, piedra, cerámica, etc. se realiza mediante la aplicación de la dispersión acuosa eléctricamente conductora. Es decir, gracias a la aplicación de la dispersión acuosa eléctricamente conductora se consigue hacer que el material que originalmente no es conductor pase a ser eléctricamente conductor. Dicha dispersión acuosa eléctricamente conductora comprende nanotubos de carbono
15 que aportan, al material no conductor, los rangos de conductividad eléctrica necesarios para realizar la electrodeposición. Además, los nanotubos de carbono favorecen la posterior adhesión del metal durante el proceso de electrodeposición.

Los elastómeros de la dispersión acuosa eléctricamente conductora permiten mejorar
20 la fijación de ésta a la superficie del material no conductor sobre la que se aplica. También permiten que la dispersión acuosa eléctricamente conductora, una vez seca, se adapte a la flexibilidad del sustrato sin producirse grietas o roturas.

Por lo tanto, una ventaja importante de la dispersión acuosa eléctricamente conductora
25 propuesta es que puede aplicarse en diferentes tipos de superficies de materiales no conductores, incluso en superficies de materiales que deben mantener su flexibilidad original sin alterar sus propiedades mecánicas.

Por otra parte, los agentes dispersantes de la dispersión acuosa eléctricamente
30 conductora son imprescindibles para que los nanotubos de carbono no formen agregados de partículas, ya que esto provocaría una disminución de la conductividad eléctrica de la dispersión acuosa eléctricamente conductora una vez aplicada.

La etapa de aplicar la dispersión acuosa eléctricamente conductora puede realizarse
35 mediante pulverización, impresión por rodillo, pincel, etc. El requisito indispensable es,

como se ha descrito previamente, que se realice una distribución uniforme en la superficie del material no conductor.

5 En caso de que se quiera realizar una electrodeposición selectiva solo en ciertas zonas del material no conductor, la etapa de aplicar la dispersión acuosa eléctricamente conductora puede hacerse empleando máscaras. Para ello el procedimiento comprende una etapa de disponer al menos una máscara sobre la superficie del material no conductor antes de aplicar la dispersión acuosa eléctricamente conductora. De esta forma se aplica la dispersión acuosa
10 eléctricamente conductora solo en las zonas en las que posteriormente se quiere realizar la electrodeposición.

La etapa de secar la dispersión acuosa eléctricamente conductora se realiza preferentemente mediante aplicación de aire caliente o mediante calentamiento con
15 lámparas de luz infrarroja. Una vez seca la dispersión acuosa eléctricamente conductora, se procede con la etapa de electrodeposición del metal.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

20 La presente invención describe una dispersión acuosa eléctricamente conductora para electrodeposición de metales en materiales no conductores que comprende 2-4% en peso de nanotubos de carbono, 4-6.5% en peso de elastómeros y 3-5% en peso de agentes dispersantes.

25 Preferentemente los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono multicapa, los elastómeros son elastómeros acrílicos en base acuosa, y los agentes dispersantes son surfactantes aniónicos seleccionados entre dodecilsulfato sódico o dodecibencensulfato sódico.

30 Asimismo se describe el uso de una dispersión acuosa eléctricamente conductora para electrodeposición de metales en materiales no conductores que comprende 2-4% en peso de nanotubos de carbono, 4-6.5% en peso de elastómeros y 3-5% en peso de agentes dispersantes como activador de una superficie de un material no conductor.

Asimismo, a continuación, se describe un ejemplo de realización del procedimiento para la electrodeposición de cobre sobre una lámina fina de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) de la presente invención.

- 5 El procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores comprende las etapas de:
- a) obtener una dispersión acuosa eléctricamente conductora que comprende 2-4% en peso de nanotubos de carbono, 4-6.5% en peso de elastómeros y 3-5% en peso de agentes dispersantes;
 - 10 b) activar el material no conductor mediante aplicación, con una distribución uniforme, sobre una superficie del material no conductor de la dispersión acuosa eléctricamente conductora obtenida en el paso (a);
 - c) secar la dispersión acuosa eléctricamente conductora depositada sobre la superficie del material no conductor en la etapa (b);
 - 15 d) depositar un metal sobre el material seco obtenido en la etapa (c) mediante reducción y deposición electroquímica.

La etapa (a) es la de obtener una dispersión acuosa eléctricamente conductora que comprende:

- 20 - 3% en peso de nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs), que en este ejemplo de realización tienen un diámetro medio de 9.5 nm; una longitud media de 1,5 micras; un porcentaje de carbono del 90%; un porcentaje de óxidos metálicos del 10%; y un área superficial de entre 250-300 m²/g;
- 4-6.5% en peso de elastómeros acrílicos; y
- 25 - 3-5% en peso de agente dispersante, que en este ejemplo de realización es dodecilsulfato sódico (SDS).

Es importante que los nanotubos de carbono tengan la mayor relación de aspecto posible, es decir, el menor diámetro y la mayor longitud posible. El área superficial de dichos nanotubos viene determinada por el método de obtención, y por la relación de aspecto de los nanotubos, y es importante que sea elevada para favorecer lugares de nucleación en los instantes iniciales de la deposición electroquímica del metal.

Preferentemente los nanotubos de carbono multicapa se producen mediante deposición química de vapor (CVD). Preferentemente los elastómeros acrílicos se obtienen a partir de la copolimerización de ácido acrílico o alguno de sus ésteres (metil

acrilato, etil acrilato, butil acrilato...) con uno o más de sus comonómeros (ácido acrílico, acrilamida, N-metilol-acrilamida...) No se excluyen de la presente invención otros métodos de obtención de los elastómeros acrílicos.

5 En este ejemplo, la etapa (b) de aplicar la dispersión acuosa eléctricamente conductora sobre una superficie del material no conductor con una distribución uniforme se realiza en una zona que tiene unas medidas de 50mm x 60mm. La aplicación se realiza, por ejemplo, mediante pincel, aunque es posible emplear otros métodos de pintado como pulverización, impresión por rodillo, varillas de arrastre,
10 pincel, serigrafía, impresión por inyección de tinta, estampación o tamponación. En un ejemplo de realización, en la etapa (b) el metal electrodepositado está seleccionado del grupo compuesto por oro, plata, cobre, cinc, estaño, níquel y cromo.

En una realización de la invención en la que solo se quiere electrodepositar material metálico en una zona concreta de la superficie del material no metálico, antes de
15 realizar la etapa (b) de aplicar la dispersión acuosa eléctricamente conductora se realiza una etapa de disponer al menos una máscara en la superficie no conductora.

Una vez aplicada la dispersión acuosa eléctricamente conductora sobre el sustrato se
20 realiza la tercera etapa del procedimiento que es secar la dispersión acuosa eléctricamente conductora depositada sobre la superficie del material no conductor. En este ejemplo se realiza el secado mediante lámparas de infrarrojos.

En una realización posible de la invención el material no conductor está seleccionado
25 de la lista que comprende plásticos, madera, textiles, papel, cartón, vidrio, espumas, piedra, cerámicos, etc.

Finalizado este paso, la dispersión acuosa eléctricamente conductora queda perfectamente adherida al sustrato y ofrece una resistencia eléctrica superficial de 45
30 Ohm/sq, suficientemente baja para permitir la posterior electrodeposición de material metálico, que en este ejemplo es cobre.

La etapa (d) del procedimiento es electrodepositar el metal en la superficie del material donde se ha aplicado la dispersión acuosa eléctricamente conductora. Para ello se
35 conecta la zona conductora de la pieza al polo negativo de una fuente de alimentación que proporciona corriente continua. Seguidamente se sumerge la pieza en un baño de

sulfato de cobre en medio ligeramente ácido que contiene un electrodo del metal que se quiere depositar, que en este ejemplo de realización es cobre, conectado al polo positivo de la fuente de corriente continua.

5 De esta forma, los cationes metálicos presentes en el baño se reducen sobre la parte pintada y conductora de la pieza formando un recubrimiento metálico homogéneo. A su vez, el electrodo positivo se oxida reponiendo los cationes metálicos del baño de electrodeposición. Una vez finalizada la electrodeposición se lava la pieza con agua para eliminar los restos del baño de metalizado.

10

Dicha etapa (d) se realiza en una solución de una sal o complejo químico del elemento metálico que se desea depositar. Además, en esta etapa d), la deposición electroquímica se realiza mediante un baño galvánico o pincel galvanoplástico.

15

En este caso concreto de aplicación, el cobre depositado mantiene la flexibilidad de la lámina fina de ABS (sustrato inicial) manteniendo las propiedades conductoras del cobre metálico.

20

REIVINDICACIONES

5 1.- Dispersión acuosa eléctricamente conductora para electrodeposición de metales en materiales no conductores caracterizada por que comprende 2-4% en peso de nanotubos de carbono, 4-6.5% en peso de elastómeros y 3-5% en peso de agentes dispersantes.

10 2.- Dispersión acuosa eléctricamente conductora para electrodeposición de metales en materiales no conductores según la reivindicación 1 caracterizada por que los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono multicapa.

15 3.- Dispersión acuosa eléctricamente conductora para electrodeposición de metales en materiales no conductores según la reivindicación 1 caracterizada por que los elastómeros son elastómeros acrílicos en base acuosa.

20 4.- Dispersión acuosa eléctricamente conductora para electrodeposición de metales en materiales no conductores según la reivindicación 1 caracterizada por que los agentes dispersantes son surfactantes aniónicos seleccionados entre dodecilsulfato sódico o dodecibencensulfato sódico.

25 5.- Uso de una dispersión acuosa eléctricamente conductora, que comprende 2-4% en peso de nanotubos de carbono, 4-6.5% en peso de elastómeros y 3-5% en peso de agentes dispersantes, como activante de una superficie de un material no conductor.

30 6.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores caracterizado por que comprende las etapas de:

a) obtener una dispersión acuosa eléctricamente conductora que comprende 2-4% en peso de nanotubos de carbono, 4-6.5% en peso de elastómeros y 3-5% en peso de agentes dispersantes, en base acuosa;

35 b) activar el material no conductor mediante aplicación, con una distribución uniforme, sobre una superficie del material no conductor de la dispersión acuosa eléctricamente conductora obtenida en el paso (a);

c) secar la dispersión acuosa eléctricamente conductora depositada sobre la superficie del material no conductor en la etapa (b);

40 d) depositar un metal sobre el material seco obtenido en la etapa (c) mediante reducción y deposición electroquímica.

- 5 7.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores según la reivindicación 6 caracterizado por que el material no conductor es seleccionado de la lista que comprende plásticos, madera, textiles, papel, cartón, vidrio, espumas, piedra natural y cerámicos.
- 8.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores según la reivindicación 7 caracterizado por que el material no conductor es plástico.
- 10 9.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores según cualquiera de las reivindicaciones de 6 a 8 caracterizado por que antes de realizar la etapa (b) de aplicar la dispersión acuosa eléctricamente conductora se realiza una etapa de disponer al menos una máscara en la superficie no conductora.
- 15 10.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores según cualquiera de las reivindicaciones de 6 a 9 caracterizado por que la etapa (b) de aplicar la dispersión acuosa eléctricamente conductora se realiza mediante una de las técnicas seleccionada de la siguiente lista: pulverización, impresión por rodillo, pincel, serigrafía, varillas de arrastre, impresión por inyección de tinta, estampación o
20 tamponación.
- 11.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores según cualquiera de las reivindicaciones de 6 a 10 caracterizado por que la etapa (c) de secar la dispersión acuosa eléctricamente conductora se realiza mediante
25 aplicación de aire caliente o mediante calentamiento con lámparas de luz infrarroja.
- 12.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores según cualquiera de las reivindicaciones de 6 a 11 caracterizado por que la etapa (d) se realiza en una solución de una sal o complejo químico del elemento metálico que se
30 desea depositar.
- 13.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12 caracterizado por que en la etapa (b) el metal electrodepositado está seleccionado del grupo compuesto por oro, plata,
35 cobre, cinc, estaño, níquel y cromo.

14.- Procedimiento de electrodeposición de metales en materiales no conductores según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13 caracterizado por que en la etapa (d) la deposición electroquímica se realiza mediante un baño galvánico o pincel galvanoplástico.

5



- ②① N.º solicitud: 201830071
②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.01.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2010006442 A1 (LOCHTMAN RENE et al.) 14/01/2010, Párrafos [0001] - [0020], [0054] - [0056], [0111] - [0118], [0142]-[0166] y [[0187]-[0220]; reivindicaciones 1-5.	1-14
X	LI Y et al. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyacrylate composite films. Applied Surface Science, 15/07/2008, Vol.254, Páginas5766-5771, ISSN0169-4332, <DOI:doi:10.1016/j.apsusc.2008.03.077>. apartado 2.	1-5
X	WANG, XIAOXIA, et al. Electrical properties of acrylic resin composite thin films with graphene/silver nanowires. Journal of Applied Polymer Science, 14/05/2015, Vol. 132, Página Página 42387 (1-6) ISSN 0021-8995. apartado EXPERIMENTAL	1-5
X	DALMAS, FLORENT, et al. Multiwalled carbon nanotube/polymer nanocomposites: processing and properties. Journal of polymer science part B: Polymer physics, 25/03/2005, Vol. 43, Páginas 1186-1197, <DOI: doi.org/10.1002/polb.20409> (resumen), apartado Experimental.	1-4
X	EP 2818496 A1 (DAINICHISEIKA COLOR CHEM) 31/12/2014, párrafo [0010]; párrafos [0042 - 0050]; reivindicaciones 1-7.	1-3

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 nº:

Fecha de realización del informe
30.05.2018

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C23C22/05 (2006.01)

C23C22/48 (2006.01)

C23C18/54 (2006.01)

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

C25D, C23C

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

INVENES, EPODOC