

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 982**

51 Int. Cl.:

C23C 18/16 (2006.01)
C23C 18/20 (2006.01)
C23C 18/30 (2006.01)
C25D 5/02 (2006.01)
C25D 5/20 (2006.01)
C25D 5/56 (2006.01)
H05K 3/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2010 E 10001464 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2360294**

54 Título: **Procedimiento para la metalización de objetos que presentan al menos dos plásticos distintos sobre la superficie**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2013

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

PEREIRA, ARNALDO y
EWALD, HEINZ

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO FACES, José

ES 2 416 982 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la metalización de objetos que presentan al menos dos plásticos distintos sobre la superficie

- 5 La presente invención se basa en un procedimiento de metalización convencional para objetos que presentan al menos dos plásticos distintos sobre la superficie. Según el procedimiento convencional, los objetos A) se graban con ácido con una disolución de grabado, B) se tratan con una disolución de un coloide o de un compuesto de un metal del grupo VIIIb del SPE y C) se metalizan electrolíticamente con una disolución de metalización.
- 10 Los objetos de plásticos pueden metalizarse con un procedimiento de metalización sin corriente o alternativamente con un procedimiento de galvanización directa. En ambos procedimientos, el objeto se limpia inicialmente y se graba con ácido, luego se trata con un metal noble y finalmente se metaliza. El grabado con ácido se realiza normalmente mediante ácido cromosulfúrico. Alternativamente, para determinados plásticos también se usan disoluciones de grabado basadas en disolventes orgánicos o una disolución de permanganato alcalina o ácida. El grabado con ácido sirve para hacer susceptible la superficie del objeto a la posterior metalización de manera que las superficies de los
- 15 objetos se humecten bien con las disoluciones respectivas en las posteriores etapas de tratamiento y el metal depositado se adhiera finalmente suficientemente fuertemente sobre la superficie. Para el grabado con ácido, la superficie de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero de ABS) se corroe usando ácido cromosulfúrico, de manera que superficialmente se forman microcavernas en las que se deposita el metal y a continuación se adhiere al í fuertemente. A continuación del grabado con ácido, el plástico se activa para la metalización sin corriente mediante un activador que contiene un metal noble y después se metaliza sin corriente. A continuación también puede aplicarse electrolíticamente un ácido metálico más grueso. En el caso del procedimiento de galvanización directa, que prescinde de metalización sin corriente, la superficie grabada con ácido se trata normalmente con una disolución de coloide de paladio y a continuación con una disolución alcalina que
- 20 contiene iones cobre complejados con un formador de complejos. A continuación, el objeto puede metalizarse electrolíticamente directamente (documento EP 1 054 081 B1).

- En una forma de realización alternativa para un procedimiento de galvanización directa según la patente de EE.UU. 4.590.115, se fabrica un objeto de plástico que en el polímero contiene pequeñas partículas de óxido eléctricamente
- 30 no conductoras de un metal no noble, por ejemplo, de cobre. Las partículas de metal expuestas sobre la superficie del objeto se reducen a metal con un agente reductor, por ejemplo, un borohidruro. Inmediatamente a continuación o en un momento posterior, el objeto puede entonces recubrirse electrolíticamente con metal. En este documento se especifica que un objeto que contiene óxido de cobre (I), para su limpieza, se limpia bajo la acción de ultrasonidos en un baño de agua. A continuación, el óxido de cobre (I) contenido en el objeto se reduce a cobre mediante borohidruro de sodio, de manera que después puede depositarse electrolíticamente cobre sobre la superficie del
- 35 objeto.

- La influencia del ultrasonidos sobre la cinética de la formación, la estructura y la dureza de capas de níquel depositadas sin corriente se especifica en M.Y. Abyaneh y col., "Effects of Ultrasonic Irradiation on the Kinetics of Formation, Structure and Hardness of Electroless Nickel Deposits", J. Electrochem. Soc., 154 (9), D467-D472 (2007). Después, la velocidad de deposición del níquel sobre una chapa de acero en la aplicación de ultrasonidos podrá
- 40 elevarse significativamente en el baño de deposición de níquel sin corriente.

- En W. Eberhardt, M. Münch: "Verbundfestigkeit von Thermoplasten bei der Zweikomponenten-MID-Technik für miniaturisierte Mikrosystemgehäuse", Hahn-Schickard-Gesellschaft, Institut für Feinwerk- und Zeitmesstechnik, 7 de
- 45 noviembre de 2001, se especifica un procedimiento para una metalización de poliamidas y mezclas de poliamidas que presenta las siguientes etapas de procedimiento: limpieza con una disolución acuosa de tensioactivo y dado el caso ultrasonidos, aclarado, acondicionado y activación, aclarado, reducción con DMAB, aclarado, recubrimiento con níquel químico.

- 50 Las piezas de plástico que van a metalizarse se fabrican en general en el proceso de moldeo por inyección. Si deben fabricarse piezas de plástico de dos o más plásticos diferentes para conseguir diferentes características superficiales, entonces éstos pueden producirse en el llamado procedimiento de múltiples inyecciones. En este procedimiento, un primer plástico se inyecta en un molde de moldeo por inyección, y luego un segundo plástico se
- 55 inyecta en un molde de moldeo por inyección con forma alterada que contiene el objeto moldeado por inyección formado. Se procede correspondientemente en el caso de objetos constituidos por tres plásticos.

- En el documento WO 2007/035091 A1 se describe además un procedimiento para la metalización parcial de un producto que presenta un primer y un segundo material de polímero. Para esto, la superficie del primer material de
- 60 polímero se hidrofila y la superficie del segundo material de polímero se hidrofobiza. En la introducción de la descripción se especifica que no es posible seleccionar un plástico o modificar en un contexto tal, por ejemplo, mediante corrosión, irradiación u otro tratamiento superficial, de forma que generalmente no tenga lugar la metalización en el proceso de metalización. Pero se indica que eran alcanzables diferencias esenciales referentes a la adhesión de capas metálicas sobre diferentes plásticos. Sin embargo, una eliminación mecánica de una capa de
- 65 metal, por ejemplo, mediante ultrasonidos, se consideró difícil y no condujo al 100% de selectividad deseada.

Los requisitos al pretratamiento de plásticos en la galvanización decorativa de objetos constituidos por plástico o que contienen éstos aumentan generalmente continuamente. En la metalización de plásticos se utiliza normalmente un activador coloidal basado en paladio. Con este activador, fallos en la superficie del objeto que se atribuyen al procedimiento de modo por inyección se cubren concretamente y así se disimulan. Sin embargo, objetos fabricados de esta forma pueden fallar en un posterior procedimiento de ensayo de temperatura o también solo cuando el objeto ya se encuentre en la utilización definitiva y esté montado, por ejemplo, en un aparato, ya que dado el caso resalta que las capas de metal aplicadas después de la activación no se adhieren suficientemente fuertemente sobre el sustrato.

Además, existen requisitos especialmente altos en la metalización selectiva de plásticos en la que los objetos que van a tratarse están fabricados de al menos dos plásticos diferentes para alcanzar exclusivamente una metalización de una parte de la superficie del objeto, mientras que la otra parte de la superficie permanece sin metalizar.

Por tanto, generalmente se utilizan activadores que están configurados especialmente en función de los requisitos respectivos, referentes a su composición o referentes a los parámetros de operación en su utilización. Con los activadores de este tipo puede ajustarse una ocupación máxima de las superficies del objeto con paladio o alternativamente una selectividad óptima de diferentes regiones superficiales del objeto. Si se fabrican diferentes objetos en una planta de metalizado, entonces deben mantenerse en reserva varios recipientes para los diferentes activadores y dado el caso recipientes de aclarado adicionales, de manera que en conjunto se necesita una amplia tecnología de la planta y un complejo control de la planta y logística.

Lo mismo también rige para la etapa de aceleración necesaria en la metalización sin corriente convencional de objetos de plástico que sirve además para preparar adecuadamente las superficies activadas de los objetos para la posterior metalización sin corriente. Es decir, para la galvanización de objetos que contienen dos o tres plásticos también se utilizan parcialmente diferentes aceleradores, ya que éstos también deben ajustarse a la selectividad de la metalización o alternativamente también a una ocupación de paladio máxima sobre los sustratos de plástico mediante una adaptación de su composición y de los parámetros de operación optimizados para su utilización. En este caso también se necesita una amplia tecnología de la planta y un complejo control de la planta y logística.

A pesar de las medidas mencionadas, ha resultado que el proceso de metalización no es estable, de manera que constantemente se producen disminuciones con incrustaciones no deseadas de las superficies que selectivamente no van a recubrirse con metal, mientras que al mismo tiempo se proporciona que las superficies que van a metalizarse se recubran sin defectos y sin sitios sin cubrir. Con los procedimientos conocidos sería concretamente posible sin más evitar que el metal se depositara sobre las superficies que no van a metalizarse. Sin embargo, en este caso, sobre las superficies que van a metalizarse normalmente no puede depositarse metal con seguridad y sin defectos, es decir, completamente y sin sitios sin cubrir. Los problemas previamente mencionados pueden producirse, por ejemplo, debido a insignificativas desviaciones de los parámetros de operación. De estos problemas resultan entonces eventualmente altas tasas de desechos con un promedio de desechos del 30 - 50% de los objetos.

Por tanto, el problema en el que se basa la presente invención es que todavía no es posible conseguir con una seguridad de proceso suficiente una metalización de bordes definidos selectiva de objetos sobre cuyas superficies estén expuestos respectivamente al menos dos plásticos diferentes para conseguir sobre un plástico una metalización sin defectos más segura y sobre el otro plástico una superficie completamente libre de metal depositado. Por tanto, el objetivo consiste en que debe garantizarse que las zonas de su superficie que no van a metalizarse estén completamente libres de metal después de la realización de la etapa de metalización y las zonas de la superficie que van a metalizarse estén completamente cubiertas de metal.

Este objetivo se alcanza con el procedimiento según la invención según la reivindicación 1. Formas de realización preferidas están especificadas en las reivindicaciones dependientes.

En tanto que a continuación y en las reivindicaciones se mencionen respectivamente varios objetos que se tratan con el procedimiento según la invención, entonces con ello se indican o bien varios objetos o alternativamente correspondientemente también respectivamente solo un único objeto.

El procedimiento según la invención se aplica a la metalización de objetos que están constituidos al menos parcialmente y preferiblemente completamente por plástico para proveer especialmente al menos una segunda zona de la superficie del objeto completamente, es decir, totalmente y sin sitios sin cubrir, de una capa de metal y no metalizar al menos una primera zona de la superficie, es decir, dejar en esta zona la superficie de plástico existente libre de metal. La selectividad de la metalización se hace posible por el hecho de que sobre la superficie del objeto hay al menos un primer plástico que no se recubre de metal y un segundo plástico que se recubre totalmente con el metal. El límite entre las dos zonas de superficie tiene un borde definido, es decir, la zona de superficie recubierta con metal se extiende exactamente a lo largo de la línea límite de la superficie entre la primera zona de superficie y la segunda zona de superficie.

Por ejemplo, el objeto puede estar constituido parcialmente por metal u otro material y parcialmente por al menos

dos tipos de plástico. En una forma de realización especialmente preferida de la invención, el objeto está completamente constituido por plástico, estando constituido, por ejemplo, principalmente por uno o dos o el caso de varios segundos plásticos adhesivamente metalizables, y uno o dos o el caso de varios primeros plásticos que no son adhesivos o generalmente no son metalizables. El objeto consiste preferiblemente en uno o varios segundos plásticos adhesivamente metalizables y uno o varios primeros plásticos que no es/son adhesivamente metalizable/s y está/n aplicado/s superficialmente sobre el o los segundo/s plástico/s adhesivamente metalizable/s.

Los objetos de este tipo pueden utilizarse en el sector sanitario, en la técnica de la automoción, como chapas de mobiliario o de cierre, para elementos de maniobra de aparatos electrónicos o electrónicos, joyas, gafas o similares. El recubrimiento de metal selectivo se utiliza para conseguir efectos decorativos debido a las diferentes calidades superficiales del objeto.

A diferencia de los procedimientos convencionales en los que los objetos

- A) se graban inicialmente con ácido con una disolución de grabado,
- B) luego se trata con una disolución de un coloide o de un compuesto, especialmente de una sal, de un metal del grupo VIIIb del SPE y
- C) finalmente se metalizan electrolíticamente con una disolución de metalización,

se someten a un tratamiento con ultrasonidos durante el tratamiento en otra etapa de procedimiento realizada después de la realización de la etapa de procedimiento B), pero no durante una deposición sin corriente de metal. De esta manera se evita la metalización de al menos un primer plástico de policarbonato expuesto sobre la superficie de los objetos, mientras que se metaliza al menos un segundo plástico expuesto sobre la superficie de los objetos que se selecciona de un grupo que comprende un copolímero de ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), una poliamida y una mezcla de ABS con otro polímero.

Las etapas de procedimiento A), B) y C) anteriormente especificadas no se realizan necesariamente inmediatamente sucesivamente. Normalmente, entre estas etapas de procedimiento se realizan otras etapas de procedimiento, por ejemplo, etapas de aclarado y dado o el caso otras etapas de tratamientos. El objeto se trata al menos entre las etapas de procedimiento B) y C) en al menos otra etapa de procedimiento y se aclara. Sin embargo, se mantiene el orden especificado de las etapas de procedimiento A), B) y C).

La acción del ultrasonidos sobre el objeto se realiza durante al menos una etapa de procedimiento aplicada después del tratamiento del objeto con la disolución coloidal de metal noble o la disolución de compuesto de metal noble según la etapa de procedimiento B), pero no durante una etapa de metalización sin corriente. Por ejemplo, para esto se consideran etapas de aclarado que normalmente se realizan entre las dos etapas de procedimiento B) y C) especificadas.

El tratamiento con ultrasonidos según la invención consigue que sobre las primeras zonas de superficie del objeto no se depositen absolutamente nada de metal. De esta manera, las condiciones para la metalización sobre las segundas zonas de superficie pueden ajustarse de forma que la metalización tenga allí lugar correctamente y sin problemas, es decir, las condiciones de metalización no deben elegirse de forma que la metalización sobre las segundas zonas de plástico tenga precisamente lugar para garantizar que sobre las primeras zonas de plástico no se deposita metal. Así se abre una ventana más amplia para una metalización satisfactoria sin que se deposite metal sobre las primeras zonas de superficie. De esta manera se garantiza una conducción del procedimiento más segura, de manera que ya no se producen objetos metalizados defectuosos. Esto también conduce además a que la línea límite entre el primer plástico, que forma la primera zona de superficie del objeto, y el segundo plástico, que forma la segunda zona de superficie del objeto, se reproduzca exactamente por el límite de metalización, de manera que se consigue una metalización selectiva con bordes definidos.

En una forma de realización preferida de la invención, un segundo plástico es una mezcla de ABS/PC.

Además, entre las etapas de procedimiento B) y C) se realizan las siguientes otras etapas de procedimiento:

- Ba1) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado,
- Bb1) Tratamiento de los objetos en una disolución de acelerador o una disolución de reductor,
- Bc1) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado,
- Bd1) Metalización sin corriente de los objetos en una disolución de metalización sin corriente y
- Be1) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado.

Después de la etapa de procedimiento C), en una forma de realización preferida de la invención puede realizarse la siguiente otra etapa de procedimiento:

- Ca1) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado.

Estas otras etapas de procedimiento se aplican cuando los objetos de ban metalizarse con un procedimiento de

metalización sin corriente, es decir, que deba aplicarse sobre los objetos una primera capa de metal con un procedimiento sin corriente.

Las etapas de procedimiento Ba1), Bb1), Bc1), Bd1) y Be1) se realizan en el orden especificado, no necesariamente pero inmediatamente sucesivas. Por ejemplo, pueden realizarse respectivamente varias etapas de aclarado en lugar de cada una de las etapas de aclarado individuales Ba1), Bc1), Be1). Esto también rige para la etapa de aclarado Ca1).

La disolución de acelerador sirve preferiblemente para la eliminación de constituyentes del coloide de la disolución coloidal según la etapa de procedimiento B), por ejemplo, de un coloide protector. En caso de que el coloide de la disolución coloidal según la etapa de procedimiento B) sea un coloide de paladio/estaño, como disolución de acelerador se usa preferiblemente una disolución de un ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido cítrico o también ácido tetrafluorobórico para eliminar el coloide protector (compuestos de estaño). La disolución de reductor se utiliza cuando en la etapa de procedimiento B) se utiliza una disolución de un compuesto de un metal noble, por ejemplo, una disolución clorhídrica de cloruro de paladio o una disolución ácida de una sal de plata. En este caso, la disolución de reductor también es clorhídrica y contiene, por ejemplo, cloruro de estaño (II), o contiene otro agente reductor como NaH_2PO_2 o también un borano o borohidruro como un borano alcalino o alcalinotérreo o dimetilaminoborano.

Además, los objetos se someten al tratamiento con ultrasonidos durante el tratamiento en al menos una de las etapas de procedimiento Ba1), Bb1), Bc1), pudiendo realizarse el tratamiento con ultrasonidos si en lugar de una etapa de aclarado se realizan varias etapas de aclarado en una, en algunas o en todas estas etapas de aclarado, es decir, los objetos se someten a ultrasonidos en una de las etapas de procedimiento o varias etapas de procedimiento, incluidas las etapas de aclarado, después del tratamiento en la disolución coloidal o en la disolución de reductor, por el contrario, no en la etapa de procedimiento en la que los objetos se metalizan sin corriente. Esto radica en que el baño de metalización sin corriente no sería estable a una acción de los ultrasonidos. Los núcleos catalíticos depositados sobre la superficie de los objetos posiblemente estallarían por el tratamiento con ultrasonidos y entonces llegarían al baño de metalización sin corriente. Allí iniciarían entonces accidentalmente la deposición de metal sin corriente. Por lo demás, el tratamiento con ultrasonidos puede realizarse en cada etapa de procedimiento que sigue al tratamiento coloidal o al tratamiento con la disolución de reductor.

Si, por el contrario, se prefiere un procedimiento en el que los objetos no se metalizan sin corriente sino directamente con un procedimiento de metalización electrolítica, entonces las siguientes otras etapas de procedimiento se realizan entre las etapas de procedimiento B) y C):

Ba2) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado,
Bb2) Tratamiento de los objetos en una disolución de conversión, de manera que sobre la superficie de los objetos se forme una capa eléctricamente conductora suficiente para una metalización electrolítica directa y
Bc2) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado.

Después de la etapa de procedimiento C), en una forma de realización preferida de la invención puede realizarse la siguiente otra etapa de procedimiento:

Ca2) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado.

Las etapas de procedimiento Ba2), Bb2) y Bc2) se realizan en el orden especificado, no necesariamente pero inmediatamente sucesivamente. Por ejemplo, pueden realizarse respectivamente varias etapas de aclarado en lugar de cada una de las etapas de aclarado individuales Ba2) y Bc2). Esto también rige para la etapa de aclarado Ca2).

La disolución de conversión sirve preferiblemente para la generación de una capa suficientemente eléctricamente conductora sobre la superficie de los objetos para hacer posible a continuación una metalización electrolítica directa sin que inicialmente se metalice sin corriente. En caso de que el coloide de la disolución coloidal según la etapa de procedimiento B) sea un coloide de paladio/estaño, como disolución de conversión se usa preferiblemente una disolución alcalina de iones cobre complejados con un formador de complejos. Por ejemplo, la disolución de conversión puede contener un formador de complejos orgánico como ácido tartárico o ácido etilendiaminatetraacético y/o una sal del mismo, así como una sal de cobre, como sulfato de cobre.

Además, los objetos se someten al tratamiento con ultrasonidos durante el tratamiento en al menos una de las etapas de procedimiento Ba2), Bb2), Bc2), pudiendo realizarse el tratamiento con ultrasonidos si en lugar de una etapa de aclarado se realizan varias etapas de aclarado en una, en algunas o en todas estas etapas de aclarado, es decir, los objetos se someten a ultrasonidos en una de las etapas de procedimiento o varias etapas de procedimiento, incluidas las etapas de aclarado, después del tratamiento en la disolución coloidal. El tratamiento con ultrasonidos puede realizarse en cada etapa de procedimiento realizada después del tratamiento coloidal.

Para el tratamiento de los objetos con ultrasonidos, en una forma de realización preferida de la invención para la realización de las etapas de procedimiento, éstos se sumergen en recipientes de tratamiento que contienen las

disoluciones respectivas, encontrándose adicionalmente al menos un emisor de ultrasonidos para la exposición de los objetos a ultrasonidos en la disolución respectiva en el recipiente de tratamiento en el que se realiza un tratamiento con ultrasonidos. Los emisores de ultrasonidos de este tipo están normalmente en forma de generadores y resonadores de ultrasonidos configurados en forma de placas planas. Para el eficaz tratamiento con ultrasonidos, estos generadores pueden disponerse en el recipiente de tratamiento en un plano que es paralelo a un plano en el que están dispuestos los objetos para el tratamiento o que están dispuestos paralelos a este plano. En caso de que los objetos se fijen, por ejemplo, a un repisa que presenta un plano principal, entonces el generador de ultrasonidos puede disponerse paralelo a este plano de la repisa en el recipiente. De esta manera se consigue un tratamiento lo más uniforme posible de todos los objetos fijados a la repisa, ya que la distancia del generador de ultrasonidos a los objetos es respectivamente igual.

En una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, el emisor de ultrasonidos está dispuesto sobre un lado de los objetos. En el otro lado de los objetos puede entonces disponerse adicionalmente un reflector de ultrasonidos u otro emisor de ultrasonidos. Tanto el primer emisor de ultrasonidos como también el segundo emisor de ultrasonidos o también el reflector de ultrasonidos pueden presentar respectivamente una forma plana. El reflector de ultrasonidos puede ser, por ejemplo, una placa metálica, por ejemplo, una placa de acero inoxidable (placa de reflexión).

En las anteriores formas de realización de la invención, el emisor de ultrasonidos o los emisores de ultrasonidos están sumergidos para el tratamiento de los objetos en la disolución en la que se tratan. En este caso, la energía ultrasónica del o de los emisores de ultrasonidos se transmite por la disolución como medio a los objetos.

Alternativamente, un emisor de ultrasonidos también puede emitir energía ultrasónica a los objetos mediante un soporte en el que los objetos están soportados, por ejemplo, un repisa. Para esto, el emisor de ultrasonidos puede disponerse, por ejemplo, sobre un receptáculo para el soporte del repisa en el recipiente de tratamiento y fijarse para que la energía ultrasónica se transmita por este receptáculo y el soporte a los objetos.

Los líquidos de tratamiento descritos a continuación son preferiblemente acuosos.

En una forma de realización preferida de la invención, la disolución de grabado con ácido es una disolución de ácido cromosulfúrico. Las disoluciones de este tipo contienen normalmente 300 - 400 g/l de CrO_3 y 300 - 400 g/l de H_2SO_4 conc. en agua. Se prefiere especialmente una disolución que contenga CrO_3 en una concentración de 360 - 400 g/l y con especial preferencia de 375 - 385 g/l, así como H_2SO_4 en una concentración de 360 - 400 g/l y con especial preferencia de 375 - 385 g/l. El ácido cromosulfúrico puede contener adicionalmente un fluorotensioactivo para alcanzar una óptima humectación de las superficies. Además, el ácido cromosulfúrico puede contener iones paladio, por ejemplo, en forma de una sal, por ejemplo, cloruro de paladio. Los iones paladio pueden estar presentes en una concentración de, por ejemplo, 5 - 100 mg/l, con especial preferencia de 7 - 50 mg/l y lo más preferido de 10 - 30 mg/l, referido a Pd^{2+} . El ácido cromosulfúrico opera preferiblemente a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo a 30 - 90 °C, con especial preferencia 60 - 80 °C y lo más preferido 65 - 75 °C. El tiempo de tratamiento asciende preferiblemente a 5 - 30 min, con especial preferencia a 10 - 20 min.

A continuación del tratamiento de grabado con el ácido cromosulfúrico, preferiblemente después de una, varias, por ejemplo tres, etapas de aclarado, puede realizarse un tratamiento de reducción en una disolución de reducción en la que los iones cromo (VI) toda vía adheridos sobre la superficie de los objetos se reducen a iones cromo (III). Para esto se usa preferiblemente una disolución acuosa de sulfito de sodio o una sal de hidroxilamonio, por ejemplo, el cloruro o su lfato. Esta disolución también opera preferiblemente por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo, a 30 - 60 °C, con especial preferencia a 40 - 50 °C. El tiempo de tratamiento asciende preferiblemente a 0,5 - 5 min, con especial preferencia a 1 - 3 min y lo más preferido a 1,5 - 2,5 min.

Alternativamente al tratamiento de grabado en ácido cromosulfúrico, también puede realizarse un tratamiento de grabado en disolución de permanganato potásico o sódico. Esta disolución puede ser ácida o alcalina. En caso de que sea ácida puede contener especialmente ácido sulfúrico, y en caso de que sea alcalina puede contener especialmente hidróxido sódico. El permanganato potásico puede estar contenido en una concentración de hasta aproximadamente 70 g/l y el permanganato sódico en una concentración de hasta aproximadamente 250 g/l. El límite inferior de cada una de estas dos sales asciende normalmente a 30 g/l. En caso de que la disolución sea alcalina contiene, por ejemplo, 20- 80 g/l, preferiblemente 30 - 60 g/l de NaOH . Además, también puede estar contenido en este caso un fluorotensioactivo para mejorar la humectabilidad de las superficies de los objetos. Además, como en el caso del ácido cromosulfúrico pueden estar contenidos iones paladio, por ejemplo, en forma de una sal de paladio, especialmente cloruro de paladio, en una concentración de, por ejemplo, 5 - 100 mg/l, con especial preferencia de 7 - 50 mg/l y lo más preferido de 10 - 30 mg/l, referido a Pd^{2+} . La disolución de permanganato opera preferiblemente a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo, a 60 - 95 °C, con especial preferencia a 80 - 90 °C. El tiempo de tratamiento asciende preferiblemente a 5 - 30 min, con especial preferencia a 10 - 20 min.

A continuación del tratamiento con permanganato, los objetos se someten a un tratamiento de reducción en una disolución de reducción después de la aclarado de la disolución de permanganato en exceso en una o varias,

preferiblemente tres, etapa de aclarado para reducir a iones manganeso (II) el permanganato todavía adherido sobre las superficies de los objetos. Para esto se utiliza preferiblemente una disolución ácida de sulfato o cloruro de hidroxilamonio o también una disolución ácida de peróxido de hidrógeno.

En una forma de realización preferida de la invención, la disolución del coloide del metal del grupo VIIIb del SPE es una disolución de activador con un coloide de paladio/estaño. Esta disolución coloidal contiene preferiblemente cloruro de paladio, cloruro de estaño (II) y ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. La concentración de cloruro de paladio asciende preferiblemente a 5 - 100 mg/l, con especial preferencia a 20 - 50 mg/l, y lo más preferido a 30 - 45 mg/l, referido a Pd^{2+} . La concentración de cloruro de estaño (II) asciende preferiblemente a 0,5 - 10 g/l, preferiblemente a 1 - 5 g/l, y lo más preferido a 2 - 4 g/l, referido a Sn^{2+} . La concentración de ácido clorhídrico asciende preferiblemente a 100 - 300 ml/l (37% en peso de HCl). Además, contiene una disolución coloidal de paladio/estaño, preferiblemente adicionalmente iones estaño (IV), que se forman por la oxidación de iones estaño (II). La temperatura de la disolución coloidal asciende preferiblemente a 20 - 50 °C y con especial preferencia a 30 - 40 °C. La duración del tratamiento asciende preferiblemente a 0,5 - 10 min, con especial preferencia a 2 - 5 min, y lo más preferido a 3,5 - 4,5 min.

Alternativamente, la disolución coloidal también puede contener otro metal del grupo VIIIb del SPE, por ejemplo, platino, iridio, rodio, oro o plata, o una mezcla de estos metales. En principio es posible que el coloide no esté estabilizado con iones estaño como coloide protector, sino que se use otro coloide protector, por ejemplo, un coloide protector orgánico, por ejemplo, poli(alcohol vinílico).

En caso de que en lugar de una disolución coloidal se utilice una disolución de un compuesto de metal noble, preferiblemente se usa una disolución que contiene un ácido, especialmente ácido clorhídrico, y una sal de metal noble. La sal de metal noble puede ser, por ejemplo, una sal de paladio, preferiblemente cloruro de paladio, sulfato de paladio o acetato de paladio, o una sal de plata, por ejemplo, acetato de plata. Alternativamente también puede utilizarse un complejo de metal noble, por ejemplo, una sal de complejo de paladio como una sal de un complejo de paladio-aminopiridina. El compuesto de metal noble se encuentra, por ejemplo, en una concentración de 40 mg/l a 80 mg/l, referido al metal noble, por ejemplo referido a Pd^{2+} . La disolución del compuesto de metal noble puede operarse a 25 °C o a una temperatura de 25 °C a 70 °C.

Antes de la puesta en contacto de los objetos con la disolución coloidal, los objetos se ponen preferiblemente inicialmente en contacto con una disolución de pre-inmersión que tiene la misma composición que la disolución coloidal, pero sin que estén contenidos el metal del coloide y su coloide protector, es decir, esta disolución contiene en el caso de una disolución coloidal de paladio/estaño exclusivamente ácido clorhídrico, cuando la disolución coloidal también contiene ácido clorhídrico. Sin aclarar los objetos, éstos se ponen directamente en contacto con la disolución coloidal después del tratamiento en la disolución de pre-inmersión.

Después del tratamiento de los objetos con la disolución coloidal, normalmente éstos se aclaran y después se ponen en contacto con la disolución de acelerador para eliminar el coloide protector de la superficie de los objetos.

En caso de que los objetos se traten con una disolución de un compuesto de metal noble en lugar de con una disolución coloidal, después del posterior aclarado se someten a un tratamiento reductor. Entonces, si la disolución del compuesto de metal noble es una disolución clorhídrica de cloruro de paladio, la disolución de reductor usada para esto contiene ácido clorhídrico y cloruro de estaño (II). No obstante, preferiblemente se utiliza una disolución acuosa de NaH_2PO_2 .

En una metalización sin corriente, los objetos pueden inicialmente aclararse después de la aceleración o tratamiento con la disolución de reductor y después niquelarse, por ejemplo, sin corriente. Para esto sirve, por ejemplo, un baño de níquel convencional que contiene, entre otros, sulfato de níquel, un hipofosfito, por ejemplo, hipofosfito de sodio, como agente reductor, así como formadores de complejos orgánicos y ajustadores del pH (por ejemplo, un tampón).

Alternativamente también puede utilizarse un baño de cobre sin corriente que normalmente contiene una sal de cobre, por ejemplo, sulfato de cobre o hipofosfito de cobre, además de un agente reductor como formaldehído o una sal de hipofosfito, por ejemplo, una sal alcalina o de amonio, o ácido hipofosforoso, además de uno o varios formadores de complejos, como ácido tartárico, así como un ajustador del pH, como hidróxido sódico.

Para la posterior metalización electro-lítica pueden utilizarse baños de deposición de metal discrecionales, por ejemplo, para la deposición de níquel, cobre, plata, oro, estaño, cinc, hierro, plomo o de sus aleaciones. Los baños de deposición de este tipo son habituales para el experto. Como baño de níquel brillante se utiliza normalmente un baño de níquel de Watts que contiene sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, así como sacarina como aditivo. Como baño de cobre brillante se usa, por ejemplo, una composición que contiene sulfato de cobre, ácido sulfúrico, cloruro sódico, así como compuestos de azufre orgánicos en los que el azufre está presente en un bajo estado de oxidación, por ejemplo, sulfuro orgánico o disulfuros, como aditivos.

En caso de que se aplique un procedimiento de galvanización directa, es decir, una primera capa de metal no se aplica electrolíticamente sin corriente, sino después del tratamiento de los objetos con la disolución de conversión y

el posterior tratamiento de aclarado opcional, se utiliza un baño de metalización electrolítica, por ejemplo, un baño de níquel de ataque que está compuesto preferiblemente basado en un baño de níquel de Watts. Los baños de este tipo contienen, por ejemplo, sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, y sacarina como aditivo.

El tratamiento de los objetos según el procedimiento según la invención se realiza preferiblemente en un procedimiento de inmersión convencional sumergiendo los objetos sucesivamente en disoluciones en recipientes en los que tiene lugar el tratamiento respectivo. En este caso, los objetos pueden sumergirse en las disoluciones o bien fijados sobre repisas o cargados en tambores. Se prefiere una fijación sobre repisas, ya que así es posible una transferencia más específica de la energía ultrasónica a los objetos. Alternativamente, los objetos también pueden tratarse en las llamadas plantas continuas, encontrándose, por ejemplo, sobre estantes y transportándose continuamente por la planta en dirección horizontal.

Los ejemplos descritos a continuación explicarán más detalladamente la invención. La figura especificada también sirve para aclarar la invención. Tanto los ejemplos como también en la figura no conducen de ninguna forma a una limitación del alcance de la protección.

Fig. 1: Muestra una representación esquemática de un recipiente de tratamiento con un objeto que va a tratarse y un emisor de ultrasonidos, así como un reflector de ultrasonidos.

La Fig. 1 muestra un recipiente 1 de tratamiento que contiene una disolución 2 de tratamiento que en el recipiente 1 de tratamiento llega hasta un nivel 3 de líquido. El líquido 2 de tratamiento puede ser, por ejemplo, un líquido de aclarado o la disolución coloidal o una disolución de aceleración o también otro líquido de tratamiento en el que se tratan con ultrasonidos los objetos según la invención. El recipiente 1 de tratamiento está configurado, dependiendo del tipo del líquido 2 de tratamiento, para cumplir las funciones necesarias para el tratamiento respectivo en este líquido 2 de tratamiento. Por ejemplo, el recipiente 1 de tratamiento puede estar equipado con una calefacción, un sistema de filtración, un soplado de aire, un movimiento de mercancía, dispositivos de vibración para los objetos, bombas de recirculación y similares. El diseño adecuado para éste es respectivamente conocido para el experto y se selecciona convenientemente.

En el borde 4 superior del recipiente 1 de tratamiento se encuentran monturas para una varilla 5 de soporte de mercancía. Esta varilla 5 de soporte de mercancía se extiende por encima del recipiente 1 de tratamiento. Sobre la varilla 5 de soporte de mercancía está colgada una repisa 10 sobre un colgador 6 al que se fijan varios objetos 7 que van a tratarse. La repisa 10 con los objetos 7 está dispuesta centrada y paralela a un plano vertical en el recipiente 1. También vertical y paralelo a este plano a una distancia a con respecto a los objetos se encuentra un emisor 8 de ultrasonidos, que está configurado en forma de una placa. Éste está en el presente caso en el fondo y fijado a las paredes laterales del recipiente 1 de tratamiento. También vertical y paralelo al plano y concretamente en el otro lado de la repisa y a una distancia b con respecto a los objetos está dispuesto un segundo emisor 9 de ultrasonidos en el recipiente. No obstante, en lugar del segundo emisor 9 de ultrasonidos también puede usarse una placa de acero que refleje las ondas ultrasónicas enviadas del primer emisor 8 de ultrasonidos. Las distancias a y b son preferiblemente iguales. Con esta disposición se consigue un tratamiento muy uniforme de los objetos 7 en la repisa 10.

Los ejemplos representados a continuación se realizaron respectivamente con una disposición de un emisor de ultrasonidos y de un receptor de ultrasonidos configurado en forma de una placa de acero bajo las condiciones especificadas en el ejemplo respectivo.

Para la realización de los ejemplos especificados a continuación se usaron diferentes componentes que se obtuvieron en un procedimiento de moldeado por inyección de dos inyecciones a partir de ABS y de una sobreinyección parcial del cuerpo básico de ABS con policarbonato: un botón giratorio PQ, un pulsador de Inicio/parada, un soporte de tecla conmutado, así como una tapa con ranuras.

En todos los ensayos, las piezas especificadas se trataron en el desarrollo del procedimiento especificado en la Tabla 1, realizándose en los ejemplos individuales respectivamente modificaciones de las condiciones de tratamiento especificadas en comparación con las de la Tabla 1 y realizándose el tratamiento con ultrasonidos de diferente forma. Para la peritación de la selectividad de la metalización, es decir, la metalización sin defectos completa en las zonas que se metalizarán y la evitación completa de la metalización en las zonas que no se metalizarán, las piezas se trataron respectivamente hasta la metalización con cobre brillante. Para determinar la ausencia de defectos se investigó si las piezas en las zonas que iban a metalizarse presentaban sitios defectuosos, es decir, una metalización deficiente (perforaciones por sobrecalentamiento, sitios sin cubrir), e incrustaciones en las zonas que no iban a metalizarse, es decir, una metalización presente al menos en algunos sitios y, por tanto, un tratamiento defectuoso.

Ejemplo comparativo 1:

9 soportes de tecla conmutados y 10 botones giratorios PQ se fijaron sobre una repisa (superficie: 6 dm²). Estas partes se trataron con el procedimiento según la Tabla 1, realizándose no obstante las siguientes modificaciones:

- 8) Activador: 2 x 1 min (1x H/S)
- 9) Aclarado de flujo (limpio): 1 min, IA
- 10) Aceleración: 50 °C, 4 min, IA
- 14) 2x aclarar después de níquel sin corriente: IA
- 17) Níquel de agarre en lugar de cobre de agarre (Adhemax IC-Copper): 1 min, 0,5 A/dm², hasta que transcurren 5 min 1 A/dm²
- 18) Cupracid: 20 min, 3 A/dm²

En ninguna de las etapas de procedimiento se aplicó ultrasonidos.

Resultado: En los 9 soportes de tecla conmutados, así como en 8 de los 18 botones giratorios PQ, se encontraron incrustaciones en las zonas de policarbonato sobre los sitios que no iban a metalizarse. Por tanto, estas partes tuvieron que desecharse como desechos, de manera que el 100% de los soportes de tecla conmutado y el 44% de los botones giratorios PQ tuvieron que desecharse como desechos.

Ejemplo comparativo 2:

72 soportes de tecla conmutados (superficie 15 dm²) fijados sobre una repisa completa se trataron con el procedimiento según la Tabla 1, realizándose no obstante las siguientes modificaciones:

- 8) Activador: 2 x 1 min (1 x H/S), composición: Pd²⁺: 17,4 mg/l, Sn²⁺: 1,00 g/l, HCl (37% en peso): 239 ml/l
- 9) Aclarado (limpio): 1 min, IA
- 10) Aceleración: 50 °C, 4 min, IA
- 13) Adhemax Ni LFS: 8 min, 35 °C
- 14) 2x aclarado: IA
- 15) Aclarado con utilización al mismo tiempo de ultrasonidos: 4 min, 48 °C
- 16) Decapado: 0,5 min
- 17) Níquel de agarre en lugar de cobre de agarre (Adhemax IC-Copper): 1 min, 0,5 A/dm², hasta que transcurren 5 min 1 A/dm²
- 17a) Decapado: 0,5 min
- 18) Cupracid: 20 min, 3 A/dm²

Por tanto, se aplicó ultrasonidos en este caso en el aclarado después de la deposición de níquel sin corriente.

A continuación se aclararon las piezas, se activaron, se recubrieron con níquel brillante (10 min) y después con cromo (2 min).

Por tanto, se aplicó ultrasonidos en un segundo aclarado después del niquelado sin corriente. La frecuencia de ultrasonidos ascendió a 40 kHz.

Resultado: 71 de los soportes de tecla conmutados no mostraron incrustaciones en las zonas que no iban a metalizarse y ningún sitio abierto en las zonas que iban a metalizarse. Una única pieza mostró una incrustación mínima de un tamaño de anchura de 1 mm en un nervio. Por tanto, el 99,5% de todos los pulsadores de Inicio/Parada se calificaron como sin defectos en cuanto a la selectividad de la metalización en las zonas que iban a metalizarse y la evitación de la metalización en las zonas que no iban a metalizarse.

Ejemplo comparativo 3:

En otro ensayo se aplicó el procedimiento según el Ejemplo comparativo 2 para el tratamiento de 72 soportes de tecla conmutados fijados en una repisa (superficie 15 dm²), sin embargo con una composición de activador modificada (Pd²⁺: 18,9 mg/l, Sn²⁺: 1,40 g/l, HCl (37% en peso): 241 ml/l).

Por tanto, en este caso, en un segundo aclarado después del niquelado sin corriente también se aplicó ultrasonidos. La frecuencia de ultrasonidos ascendió de nuevo a 40 kHz.

Resultado: De los 72 soportes de tecla conmutados, 71 se fabricaron sin defectos, es decir, sin incrustaciones en las zonas que no iban a metalizarse y sin sitios abiertos en las zonas metalizadas, mientras que solo en 1 soporte de tecla conmutado se observó una perforación por sobrecalentamiento. Por tanto, el 98,5% de todas las piezas no tuvieron defectos.

Ejemplo comparativo 4:

162 botones giratorios PQ fijados en una repisa completa (superficie 30 dm²) se trataron bajo las mismas condiciones que los pulsadores de Inicio/Parada del Ejemplo comparativo 2.

Por tanto, en este caso, en un segundo aclarado después del niquelado sin corriente también se aplicó ultrasonidos.

La frecuencia de ultrasonidos ascendió de nuevo a 40 kHz.

Resultado: De una muestra aleatoria de 60 piezas controladas, el 100 % no tuvieron defectos en cuanto a la selectividad de la metalización.

Ejemplo comparativo 5:

En otro ensayo, para el tratamiento de 162 botones giratorios PQ fijados en una repisa (superficie 30 dm²) se aplicó el procedimiento según el Ejemplo comparativo 4, sin embargo con una composición de activador modificada (Pd²⁺: 18,9 mg/l, Sn²⁺: 1,40 g/l, HCl (37% en peso): 241 ml/l).

Por tanto, en este caso, en un segundo aclarado después del niquelado sin corriente también se aplicó ultrasonidos. La frecuencia de ultrasonidos ascendió de nuevo a 40 kHz.

Resultado: De una muestra aleatoria de 30 piezas controladas, 28 piezas, es decir, el 93,4%, no tuvieron defectos: En 2 botones giratorios PQ se comprobaron minúsculos sitios sin cubrir con forma de punto en la parte negra. Sin embargo, en estas piezas, todas las zonas que no iban a metalizarse estaban completamente libres de metal (sin incrustaciones). Las 28 piezas restantes no tuvieron defectos en tanto a lo referente a la ausencia de metal en las zonas que no iban a metalizarse como también en lo referente a la cubrición en las zonas metalizadas.

Ejemplo comparativo 6:

En otro ensayo, los cuatro artículos (botón giratorio PQ, pulsador de Inicio/Parada, soporte de tecla conmutado, tapa con ranuras) se fijaron sobre una repisa múltiple con una superficie de 10 dm².

Las condiciones de tratamiento para las piezas fueron esencialmente las mismas que en el Ejemplo comparativo 2 con las siguientes modificaciones:

- 8) Activador: 2x 2 min
- 10) Aceleración: 3 min, 50 °C, IA
- 14) 2x aclarado: IA
- 15) Aclarado con ultrasonidos: 3 min

Las piezas no se metalizaron con níquel brillante y cromo.

Por tanto, en este caso, en un segundo aclarado después del niquelado sin corriente también se aplicó ultrasonidos. La frecuencia de ultrasonidos ascendió de nuevo a 40 kHz.

Resultado:

- Botón giratorio PQ: 9 piezas no tuvieron defectos, 4 piezas presentaron incrustaciones mínimas en las zonas que no iban a metalizarse: por tanto, el 70% de todas las piezas no tuvo defectos;
- Pulsador de Inicio/Parada: 8 piezas no tuvieron defectos; en 2 piezas se mostraron perforaciones por sobrecalentamiento, es decir, el 80% de todas las piezas no tuvo defectos;
- Soporte de tecla conmutado: las 6 piezas, es decir, el 100% de todas las piezas no tuvo defectos;
- Tapa con ranuras: las 10 piezas, es decir, el 100% de todas las piezas no tuvo defectos.

Ejemplos de la invención 7-18:

Se realizaron más ensayos con las piezas moldeadas por inyección previamente mencionadas, así como un manguito, que también comprendía un cuerpo básico de ABS que se había sobreinyectado con policarbonato sobre un borde del manguito en un procedimiento de moldeo por inyección de dos inyecciones. El desarrollo del procedimiento aplicado a esto se especifica en la Tabla 2.

En la Tabla 3 se especifican las condiciones respectivamente subyacentes para los ensayos individuales, enumerándose por separado modificaciones correspondientes de las condiciones que están especificadas en la Tabla 2.

Los resultados de las metalizaciones selectivas obtenidas con estos ensayos están especificados en la Tabla 4.

Tabla 1: Desarrollo del procedimiento para la metalización de plásticos

Operación de trabajo	Temperatura [°C]	Duración del tratamiento [min]	Movimiento del líquido
1) Limpieza previa Un iClean 151	55 ± 2		Recirculación
2) Aclarado		0,5	
3) Ataque con ácido de ABS ¹⁾	68	1, después de 1x H/S*) (10 s), otros 11	IA, MM**)
4) Aclarado		0,5	IA**)
5) Neutralizador de Cr ²⁾ Adhemax®	30	0,5, después de 1x H/S*) (10 s), otros 0,5	IA**)
6) Aclarado		0,5	IA**)
7) Disolución de pre-inmersión ³⁾	25 ± 0,5		IA**)
8) Activador SF ⁴⁾ Adhemax®	30	0,5-4, parcialmente H/S*)	MM**)
9) Aclarado		0,5	IA**)
10) Acelerador SF ⁵⁾ Adhemax®	45-55	2-5	IA o US**)
11) Aclarado			IA**)
12) Aclarado opcional con US**)	20-50	3	agua desmineralizada**)
13) Adhemax® Ni LFS ⁶⁾ ***) 35		10	
14) Aclarado		0,5	
15) Aclarado opcional con US**)	20-50	3	agua desmineralizada**)
16) Decapado H ₂ SO ₄ 50 g/l	25	1	
17) Adhemax® IC-Copper ****)	30	1 ó 2	
18) Cobre ácido Cupracid® 5000 ****)	25 ± 20		
19) 2x Aclarado de flujo		0,5	
20) Decapado	25	1	
21) Aclarado		0,5	
22) Níquel brillante U niBrite 2002 ****)	55 ± 10		
23) Aclarado		20 s	
24) Activación con cromo	25	1	
25) Cromo brillante Cr 84 3 *****)	40 ± 2		
26) Aclarado		0,5	
27) Neutralizador de Cr ²⁾ Adhemax®	45 ± 1		
28) Aclarado		0,5	
29) Secado		10	

¹⁾ composición: 380 g/l de ácido crómico (CrO₃), 380 g/l de H₂SO₄, 1 ml/l de humectante, 12 mg/l de Pd²⁺ (como PdCl₂); (adicionalmente aproximadamente 20 g/l de Cr³⁺)

²⁾ composición: compuesto de hidroxilamina, alter nativamente también n posi ble compuesto de sulfuro , alternativamente también junto con mezclas de ácidos minerales (ácido clorhídrico o ácido sulfúrico)

³⁾ composición: 300 ml/l de HCl (37% en peso)

⁴⁾ composición: Pd²⁺, Sn (Sn²⁺ + Sn⁴⁺), HCl (respectivamente especificado en los ejemplos)

⁵⁾ composición: 20 - 70 ml/l de ácido sulfúrico al 9,6% en peso, 40 - 100 g/l de ácido oxálico, compuestos de nitrato

⁶⁾ composición: que contiene Ni²⁺, agentes reductores, formadores de complejos, estabilizadores orgánicos e inorgánicos, compuestos de amonio

® marcas registradas de Atotech Deutschland GmbH

*) las piezas que van a procesarse se metieron y se sacaron varias veces en la misma posición del baño en el recipiente de trabajo para conseguir un movimiento mecánico adicional en el proceso de procesamiento (mejora de la acción del aclarado debido al líquido que circula varias veces)

**) IA: inyección de aire; MM, movimiento de la mercancía; ID : inundación; US: ultrasónicos; DM: desmineralizada

***) baño de níquel sin corriente, pH 9,1

*****) baño de cobre electrolítico (cobre brillante, baño de cobre ácido)

*****) baño de níquel electrolítico (baño de níquel de Watts)

*****) baño de cobre electrolítico

Tabla 2: Desarrollo del procedimiento para la metalización de plásticos

Operación de trabajo	Temperatura [°C]	Densidad de corriente [A/dm ²]	Duración del tratamiento [min]	Movimiento del líquido
Grabado con ácido ¹⁾ 68			15	IA *)
Neutralizador Adhemax ®	45		2	IA *)
Disolución de pre-inmersión ²⁾	30		0,5	IA *)
Activador SF Adhemax ®	35		4	MM *)
Aclarado			0,5	MM *)
Tratamiento con ultrasonidos ³⁾	25, 45, 50		2-6	MM *)
Acelerador 1 Adhemax ®	45		5	IA *)
Adhemax ® Ni LFS **)	40		8	ID *)
Guflex ® 337 ***)	TA *)	2,2	8	IA *)
Cupracid ® 5000 ***)	TA *)	3	25	MM/IA *)
UniBrite 2002 ****)	55	4	15	MM/IA *)
Cr 843 *****)	40	10		
® marca registrada de Atotech Deutschland GmbH ¹⁾ 380 g/l de CrO₃, 380 g/l de H₂SO₄ conc., 2 ml/l de fluorotensioactivo, 12 mg/l de Pd²⁺ ²⁾ 300 ml/l de HCl (37% en peso) ³⁾ agua desmineralizada, tratamiento con 40 kHz, 13 W/L *) IA: inyección de aire; MM, movimiento de la mercancía; TA: temperatura ambiente; ID: inundación **) baño de níquel sin corriente ***) baño de cobre electrolítico (cobre brillante, baño de cobre ácido) ****) baño de níquel electrolítico (baño de níquel de Watts) *****) baño de cobre electrolítico				

Tabla 3: Condiciones de procedimiento para los Ejemplos 7 - 18

Operación de trabajo	Ejemplo de la invención 7	Ejemplo de la invención 8	Ejemplo de la invención 9	Ejemplo de la invención 10	Ejemplo de la invención 11	Ejemplo de la invención 12
Grabado con ácido *)	+	+	+	+	+	+
Neutralizador Adhemax ®	+	+	+	+	+	+
Disolución de pre-inmersión **)	+	+	+	+	+	+
Activador SF Adhemax ®	+	+	2) 3) 4)	+	+	+
Aclarado	f. f.	f. f.	f. f.	+	+	+
Tratamiento con ultrasonidos en agua desmineralizada	2) 3) 4)	2) 3) 4)	2) 3) 4)	2) 3) 4)	4) 5) 6)	4) 5) 6)
Acelerador 1 Adhemax ®	+	+	+	+	+	+
Adhemax ® Ni LFS ***)	+	+	+	+	+	+
Guflex ® 337 ****)	+	+	+	+	+	+
Cupracid ® 5000 *****)	+	+	+	+	+	+
UniBrite 2002 *****)			+			+
Cr 843 *****)			+			+

® marca registrada de Alotech Deutschland GmbH
 *) 380 g/l de CrO_3 ; 380 g/l de H_2SO_4 conc.; 2 ml/l de fluorotensioactivo; 12 mg/l de Pd^{2+}
 **) 300 ml/l de HCl (37% en peso)
 ***) baño de níquel sin corriente; pH 8,8 – 9,3
 ****) baño de cobre electrolítico (baño de cobre brillante, baño de níquel de Watts)
 *****) baño de níquel electrolítico (baño de níquel brillante, baño de níquel de Watts)
 1) baño de cobre electrolítico
 Composición: 4,1 mg/l de Pd^{2+} ; 2,9 mg/ml de Sn^{2+} ; 260 ml/l de HCl (37% en peso)
 2) Composición: 30 mg/l de Pd^{2+} ; 2 mg/ml de Sn^{2+} ; 261 ml/l de HCl (37% en peso)
 3) Duración del tratamiento: 2 ó 4 min
 4) 5) 6) Temperatura en el tratamiento con ultrasonidos: 4: 25 °C; 5: 45 °C; 6: 50 °C

Tabla 3: Condiciones de procedimiento para los Ejemplos 7 – 18, continuación

Operación de trabajo	Ejemplo de la invención 13	Ejemplo de la invención 14	Ejemplo de la invención 15	Ejemplo de la invención 16	Ejemplo de la invención 17	Ejemplo de la invención 18
Grabado con ácido *)	+	+	+	+	+	+
Neutralizador Adhemax ®	+	+	+	+	+	+
Disolución de pre-inmersión **)	+	+	+	+	+	+
Activador SF Adhemax ®	2) 3) 1)	2) 3) 1)	+) 1)	2) 3) 1)	2) 3) 1)	+) 1)
Acidrado	+	. l .	. l .	. l .	+	+
Tratamiento con ultrasonidos en agua desmineralizada	4) 5) 6)	. l .	. l .	. l .	. l .	. l .
Acelerador 1 Adhemax ®	+	+) 6)	+) 6)	+) 6)	+) 6)	6) 3) 6)
Adhemax ® Ni LFS ***)	+	+	+	+	+	+
Guflex ® 337 ****)		+	+	+	+	+
Cupracid ® 5000 ****)		. l .	. l .	. l .	+	+
UniBrite 2002 *****)		. l .	. l .	. l .	+	+
Cr 843 *****)		. l .	. l .	. l .	+	+

- ®) marca registrada de Alotech Deutschland GmbH
 *) 380 g/l de CrO_3 ; 380 g/l de H_2SO_4 conc.; 2 ml/l de fluorotensioactivo; 12 mg/l de Pd^{2+}
 **) 300 ml/l de HCl (37% en peso)
 ***) baño de níquel sin corriente; pH 8,8 – 9,3
 ****) baño de cobre electrolítico (baño de cobre brillante, baño de cobre ácido)
 *****) baño de níquel electrolítico (baño de níquel brillante, baño de níquel de Watts)
 1) baño de cobre electrolítico
 Composición: 4,1 mg/l de Pd^{2+} ; 2,9 mg/ml de Sn^{2+} ; 260 ml/l de HCl (37% en peso)
 2) Composición: 30 mg/l de Pd^{2+} ; 2 mg/ml de Sn^{2+} ; 261 ml/l de HCl (37% en peso)
 3) Duración del tratamiento: 2 ó 4 min
 4) 5) 6) Temperatura en el tratamiento con ultrasonidos: 4: 25 °C; 5: 45 °C; 6: 50 °C

Tabla 4: Resultados de los Ejemplos de la invención 7-18

Ejemplo de la invención	Resultado
7	metalización sin defectos, sin incrustaciones
8	metalización sin defectos, sin incrustaciones
9	metalización sin defectos, li geras incrustaciones en los sitios de co ntacto en el borde que no iba a metalizarse del manguito
10	metalización sin defectos, li geras incrustaciones en los sitios de co ntacto en el borde que no iba a metalizarse del manguito
11	metalización sin defectos, sin incrustaciones
12	metalización sin defectos, sin incrustaciones
13	metalización sin defectos, li geras incrustaciones en los sitios de co ntacto en el borde que no iba a metalizarse del manguito
14	metalización sin defectos, sin incrustaciones
15	metalización sin defectos, sin incrustaciones
16	metalización sin defectos, sin incrustaciones
17	metalización sin defectos, sin incrustaciones
18	metalización sin defectos, sin incrustaciones

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la metalización de objetos que presentan al menos dos plásticos distintos sobre la superficie, siendo un primer plástico un policarbonato y seleccionándose un segundo plástico de un grupo que comprende un copolímero de ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), una poliamida y una mezcla de ABS con al menos otro polímero, que comprende las etapas de procedimiento:

A) Grabado con ácido los objetos con una disolución de grabado con ácido,
B) Tratamiento de los objetos con una disolución de un coloide o de un compuesto de un metal del grupo VIIIb del SPE,
C) Metalizado electrolítico de los objetos con una disolución de metalización, presentando el procedimiento además las siguientes otras etapas de procedimiento entre las etapas de procedimiento B) y C):

Ba1) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado,
Bb1) Tratamiento de los objetos en una disolución de acelerador o disolución de reductor,
Bc1) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado,
Bd1) Metalización sin corriente de los objetos en una disolución de metalización y
Be1) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado o

en el que el procedimiento presenta además las siguientes otras etapas de procedimiento entre las etapas de procedimiento B) y C):

Ba2) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado,
Bb2) Tratamiento de los objetos en una disolución de conversión, de manera que sobre la superficie de los objetos se forme una capa eléctrica con ductora suficiente para una metalización electrolítica directa, y
Bc2) Aclarado de los objetos en una disolución de aclarado,

caracterizado porque los objetos se someten a un tratamiento con ultrasonidos durante el tratamiento en otra etapa de procedimiento realizada después de la realización de la etapa de procedimiento B), pero no en una deposición sin corriente de metal, para evitar la metalización de l primer plástico expuesto sobre la superficie de los objetos, mientras que se metaliza el segundo plástico expuesto sobre la superficie de los objetos, y sometiéndose los objetos al tratamiento con ultrasonidos durante un tratamiento en al menos una de las etapas de procedimiento Ba1), Bb1), Bc1) o en al menos una de las etapas de procedimiento Ba2), Bb2), Bc2).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el al menos otro polímero es policarbonato.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los objetos para la realización de las etapas de procedimiento se sumergen en recipientes de tratamiento que contienen las disoluciones respectivas y porque en la disolución respectiva en el recipiente de tratamiento en el que se realiza un tratamiento con ultrasonidos se encuentra adicionalmente al menos un emisor de ultrasonidos para la exposición de los objetos a ultrasonidos.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el emisor de ultrasonidos está dispuesto a un lado de los objetos y porque en el otro lado de los objetos está dispuesto un receptor de ultrasonidos u otro emisor de ultrasonidos.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la disolución de grabado con ácido es una disolución de ácido cromosulfúrico.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la disolución del coloide del metal del grupo VIIIb del SPE es una disolución de activador con un coloide de paladio/estaño.

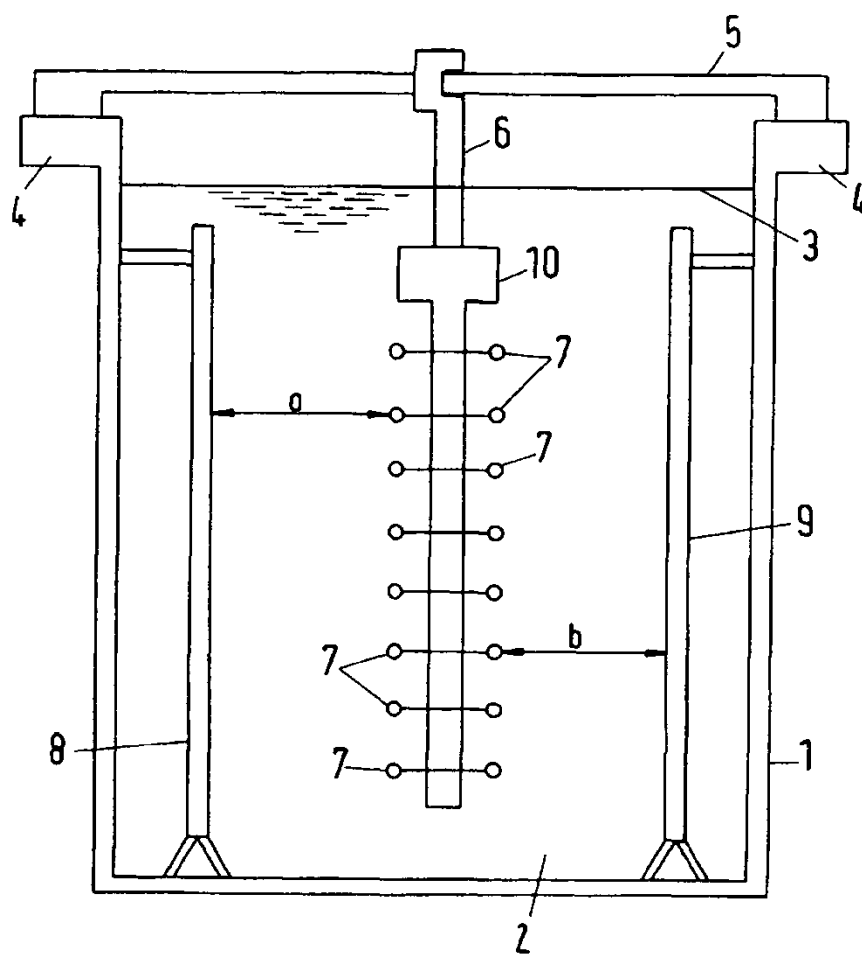


Fig.1