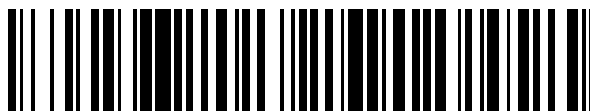


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 001**

51 Int. Cl.:

C23C 18/20 (2006.01)

C23C 18/24 (2006.01)

C23C 18/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2013** **E 13727595 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2855731**

54 Título: **Procedimiento para metalizar superficies plásticas no conductoras**

30 Prioridad:

05.06.2012 LT 2012042

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

23.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NARUSKEVICIUS, LEONAS;
BUDILOVSKIS, DANAS;
GYLIENE, ONA y
TAMASAUSKAITE TAMASIUNAITE, LORETA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 575 001 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 metalizar superficies plásticas no conductoras

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere al pretratamiento de superficies plásticas no conductoras antes de su metalización y se puede aplicar en diversas industrias, en las que se requiere un recubrimiento metálico decorativo o funcional de las partes plásticas. El pretratamiento se lleva a cabo en una solución libre de cromo hexavalente.

Antecedentes de la invención

- 10 Un método convencional de pretratamiento de superficies plásticas no conductoras, antes de su metalización no electrolítica —principalmente, niquelado por reducción química o cobrado galvánico— consiste en grabar la superficie en una solución que contenga cromo hexavalente, seguida por la activación en una solución iónica o coloidal de compuestos de paladio y, ya sea la reducción en la solución de hipofosfito de sodio (en la mayoría de los casos) o la aceleración en una solución ácida (normalmente ácido clorhídrico) de los iones de paladio o partículas coloidales de paladio, respectivamente, adsorbidos en la superficie plástica.

- 15 Se requiere el grabado durante la etapa de pretratamiento de la superficie del sustrato no conductor con fines de hidrofiliación, de manera que la superficie se torne hidrofílica en otras fases del proceso en soluciones acuosas, con cantidades suficientes de sales de paladio adsorbidas, y para garantizar la adecuada unión del revestimiento metálico con la superficie plástica no conductora. La activación con la subsiguiente reducción o aceleración se lleva a cabo para iniciar la deposición no electrolítica del metal sobre el plástico. Con posterioridad a ello, el recubrimiento no electrolítico con metal en la solución de metalización tiene lugar mediante una reacción autocatalítica, donde el metal depositado sobre la superficie actúa como un catalizador para continuar con el depósito. Los metales níquel y cobre son los más utilizados para este recubrimiento no electrolítico.

Después de esto, el recubrimiento electrolítico o galvánico se puede llevar a cabo en la primera capa metálica. Es posible aplicar diversos metales, por ejemplo, cromo, níquel, cobre y bronce u otras aleaciones de los metales antes mencionados.

- 25 Las principales desventajas del método convencional se vinculan con las propiedades cancerígenas del ácido crómico en la solución de grabado. Por otro lado, el metal depositado durante la etapa de deposición no electrolítica —por ejemplo, un níquel— también cubre partes del bastidor aislado con plastisol, lo cual deriva en pérdidas de metal en las soluciones del subsiguiente recubrimiento metálico por medios electroquímicos y, por tanto, es indeseable.

- 30 Se han sugerido diversos métodos para subsanar este problema de la técnica anterior.

- La solicitud de patente de los EE. UU. con el número 2005/0199587 A1 describe un método de grabado de superficies plásticas no conductoras en una solución ácida que contiene 20-70 g/l de permanganato de potasio. La concentración óptima de KMnO_4 en la solución antes citada se acerca a los 50 g/l. Cuando la concentración es inferior a 20 g/l, la solución es ineficaz; el límite superior de la concentración se determina por la solubilidad del permanganato de potasio. Al grabado sigue la activación en una solución de sal de paladio que contiene amina y un tratamiento reductor posterior, por ejemplo, en una solución de hidruro de boro, hipofosfito o hidrazina.

- 35 Sin embargo, este método, tiene imperfecciones sustanciales. A altas concentraciones de permanganato en la solución de grabado (se recomiendan aproximadamente 50 g/l, con ácido fosfórico, aproximadamente, 48% v/v), este se descompone muy rápidamente, en particular a temperaturas elevadas. La temperatura recomendada es de 100 °F, es decir, 37°C. Las pruebas han demostrado que a esta temperatura, la solución pierde efectividad después de 4 a 6 horas, es decir, la superficie plástica no se hidrofiliiza y permanece sin recubrir en algunos lugares, durante la metalización; en las áreas recubiertas, la adhesión con el plástico es muy débil. A menudo, se requieren ajustes de la solución con nuevas porciones de permanganato, que no es barato. Por otra parte, se forman productos de descomposición del permanganato insoluble, que contaminan la superficie que se está metalizando;

- 40 Por otro lado, el grabado en las soluciones de permanganato activa la superficie del aislamiento con plastisol del bastidor, pues se reviste con el producto de la reacción de grabado, es decir, dióxido de manganeso. Este último estimula la adsorción de compuestos de paladio en plastisol, que tiende a metalizarse en las soluciones de deposición no electrolítica de metales. La formación de dióxido de manganeso sobre las superficies es característica de las soluciones para el grabado con permanganato de cualquier composición. Por tanto, un objetivo muy importante de la presente invención reside en evitar la metalización del bastidor y las pérdidas resultantes de metal en la etapa de metalización subsiguiente.

- 55 El número de solicitud de patente lituana LT 2008-082 también se refiere al pretratamiento de superficies plásticas no conductoras antes de la metalización. Se describe una composición de pretratamiento para el grabado, por ejemplo, poliimida durante 1-2 minutos, a una temperatura de 10-80°C, solución oxidante 0,005- 0,2M en ácido sulfúrico en una concentración comprendida entre 13 mol/l (aproximadamente 75% en volumen) y 17 mol/l

(aproximadamente 90% en volumen), donde los oxidantes pueden ser KMnO_4 , HClO_4 , V_2O_5 , KClO_3 . En el caso de un clorato (ClO_3^- , $M = 83,5 \text{ g/mol}$), esto corresponde a una concentración de entre 0,4-16,7 g/l.

En esta solicitud se provee un ejemplo en la tabla 2, que contiene 7 mol/l (aproximadamente 50% en volumen) de ácido sulfúrico y 0,2 mol/l (16,7 g/l) de clorato. Sin embargo, se ha demostrado que niveles tan elevados de clorato en las concentraciones deriva en una rápida descomposición de la solución de pretratamiento, lo cual no es deseable.

Descripción de la invención

Por tanto, la presente invención se basa en el problema que hasta la fecha no ha sido posible lograr la metalización de artículos fabricados en plástico no conductor eléctricamente, de una manera ambientalmente segura con la suficiente confiabilidad del procedimiento y resistencia de la adhesión de las capas de metal aplicadas con posterioridad.

Por tanto, un objeto de la presente invención reside en hallar soluciones de grabado para el pretratamiento de las superficies plásticas no conductoras eléctricamente de los artículos; se trata de artículos no tóxicos pero que provean la suficiente resistencia de adhesión de las capas de metal aplicadas sobre la superficie plástica.

Este propósito se logra usando una solución de grabado que comprende: 0,2 a 15,0 g/l de clorato soluble (basado en KClO_3 , $M = 122,55$, es decir, de 0,0016 mol/l a 0,12 mol/l) en 50-80% v/v de ácido sulfúrico, para grabar la superficie plástica en la aplicación, como método de tratamiento de la superficie plástica antes de su metalización no electrolítica, el cual consiste en el grabado del plástico por medio de una solución ácida inorgánica con un oxidante, la activación mediante la solución de sal de paladio y el tratamiento con una solución reductora o bien, con una solución aceleradora. Preferiblemente, el grabado se lleva a cabo a temperatura ambiente (15-28°C; temperatura preferida, 20-25°C), pero también se puede hacer a temperaturas mayores, de hasta 40°C o 50°C, siempre y cuando la estabilidad de la solución esté controlada. La solución de pretratamiento puede contener, opcionalmente, hasta 20 g/l de otro oxidante, donde el potencial oxidante estándar excede el del clorato.

El tiempo de grabado varía con el material del sustrato y su forma puede determinarse mediante experimentos de rutina. Por lo general, varía entre 1 y 20 minutos, preferiblemente, no supera los 10 minutos.

La fuente de iones clorato puede ser cualquier sal hidrosoluble. El que se usa con mayor frecuencia es el clorato de sodio y potasio.

La concentración de los iones clorato en la solución de grabado varía entre 0,0016 mol/l y hasta 0,12 mol/l, o preferiblemente, hasta 0,03 mol/l o incluso más preferiblemente, hasta 0,04 mol/l. Los intervalos preferidos varían entre 0,003 mol/l y 0,08 mol/l o entre 0,01 mol/l y 0,06 mol/l o 0,004 mol/l y 0,04 mol/l.

La concentración del ácido sulfúrico varía entre 50 y 80% en volumen, preferiblemente, entre 55 y 70% en volumen e incluso, más preferiblemente, entre 60 y 65% en volumen.

Opcionalmente, puede haber ácido fosfórico como ácido adicional en la solución de grabado. La concentración del ácido fosfórico normalmente varía de 10 a 40% en volumen, preferiblemente entre 15 y 25 o 30% en volumen. Cuando además se usa ácido fosfórico, la adhesión de la capa de metal del recubrimiento, asombrosamente, puede aumentar todavía más.

Se prefiere particularmente una mezcla de entre 60 y 65% en volumen, ácido sulfúrico y 20 y 30% en volumen ácido fosfórico.

El método de pretratamiento de la superficie de plástico antes de su metalización no electrolítica, comprende el grabado del plástico en una solución ácida inorgánica con un oxidante adicional, la activación en la solución de sal de paladio y el tratamiento ya sea en la solución reductora o en la solución aceleradora, caracterizado por el grabado de la superficie plástica por la solución de 0,02-15,0 g/l de clorato soluble (por ejemplo, 0,5-5 g/l de clorato soluble) en 50-80% v/v de ácido sulfúrico a temperatura ambiente y en un tratamiento adicional, antes de la activación por medio del compuesto de la solución de paladio y el tratamiento con una solución reductora/aceleradora, en la solución de hidróxido de metal alcalino.

La solución de grabado puede contener, opcionalmente, de 2 a 20 g/l de oxidante adicional, donde el potencial oxidante estándar supera el de los iones clorato.

El clorato de metal alcalino y el ácido sulfúrico forman un compuesto amarillo, cuyo potencial oxidante normal en el medio de la solución de H_2SO_4 es suficiente para la reacción con la superficie plástica a temperatura ambiente. Debido a esta reacción, la superficie plástica se torna hidrofílica y adsorbe los compuestos de paladio con la suficiente resistencia. El producto de reacción de color amarillo que se obtiene entre el clorato y el ácido sulfúrico es un tóxico para el catalizador de paladio. Durante el grabado, penetra en las capas de la superficie del aislamiento con plastisol del bastidor y evita la deposición no electrolítica de los metales sobre el plastisol en las soluciones de metalización no electrolítica; el proceso de metalización que tiene lugar en la superficie plástica no conductora no se

ve afectado.

Ante la disolución de 1 a 2 g/l de clorato de sodio o potasio más 5 a 10 g/l de un segundo oxidante fuerte, por ejemplo, NaBiO_3 , se retienen las propiedades del grabado, a temperatura ambiente, durante varios días y la solución se puede usar sin ajustes. En caso de que solo haya clorato de sodio/potasio en la solución, las propiedades del grabado permanecen por un periodo mucho más corto (de hasta 24 horas).

Una característica importante y distintiva del método propuesto, que lo diferencia del grabado con permanganato reside en que se obtienen valores muy altos de adhesión entre el revestimiento y los plásticos, que a menudo superan 1,2 a 1,3 kg/cm). Estos valores dependen, además de la composición de la solución de grabado y del tiempo de grabado (existe un tiempo de grabado óptimo para cada composición), de la composición de la solución de activación. Normalmente, cuando se usan soluciones de activación reales, los valores de adhesión resultantes son mayores que los obtenidos con las soluciones de activación coloidales.

La solución de grabado se puede preparar de la siguiente manera:

Se mezclan 700 ml de ácido sulfúrico concentrado con 300 ml de agua desionizante. Se permite que la solución se enfríe. Luego se disuelven 2 g de clorato de potasio, más 10 g de perclorato de sodio en la solución. La solución está lista para usar. El segundo agente oxidante, perclorato de sodio, que es más fuerte que el cloruro de potasio, es opcional. Extiende la vida útil de la composición, pero no es indispensable para obtener una buena adhesión de la posterior capa de metal a usar como recubrimiento.

Cuando la cantidad de agua usada para la preparación de la solución supera el 50% en volumen, en comparación con el ácido sulfúrico, no se forma ningún compuesto oxidante plástico amarillo entre los iones clorato y las moléculas de ácido sulfúrico; por tanto, el contenido de agua de la solución preferiblemente no debe superar el 50% en volumen.

Cuando la cantidad de agua utilizada para la preparación de la solución es menor que el 20% en volumen en comparación con el ácido sulfúrico, la superficie de los plásticos se descompone durante el grabado debido a la alta concentración de ácido sulfúrico; por tanto, no se obtiene adhesión entre el revestimiento químico con níquel y el plástico.

Si la cantidad de clorato de potasio disuelto en la solución es menor que 0,5 g/l, el proceso de grabado lleva más de 15 minutos; por tanto, dicha concentración no es aceptable.

Si la cantidad de clorato de potasio disuelta en la solución supera un nivel de 5,0 g/l, puede observarse sobregabado después del periodo mínimo de grabado, es decir, 2 a 3 minutos, lo cual da como resultado una resistencia de adhesión mucho más débil, factor por el que dicha alta concentración de clorato no es aceptable tampoco. Sin embargo, dependiendo del material de sustrato, pueden ser aceptables mayores concentraciones de hasta 15 g/l, lo cual deriva en una adhesión suficiente.

El objetivo de la presente invención se logra, además, mediante el siguiente procedimiento según la invención:

El procedimiento para metalizar superficies plásticas no conductoras eléctricamente de artículos, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

A) grabar la superficie plástica con una solución de grabado, según se ha descrito anteriormente, que comprende una fuente de iones clorato, con lo que se obtiene una concentración de 0,0016 a 0,12 mol/l de iones clorato en 50-80% v/v de ácido sulfúrico;

B) tratar la superficie plástica con una solución de un coloide metálico o de un compuesto de un metal; el metal se selecciona entre los metales del grupo I de transición de la tabla periódica de elementos y del grupo VIII de transición de la tabla periódica de elementos y

C) metalizar la superficie plástica con una solución metalizante;

En el contexto de esta invención, por artículos deben entenderse aquellos que se hayan fabricado a partir de al menos un plástico no conductor eléctricamente o que se hayan cubierto al menos con una capa de al menos un plástico no conductor eléctricamente. Los artículos tienen entonces, superficies de al menos un plástico no conductor eléctricamente. En el contexto de esta invención, por superficies plásticas debe entenderse dichas superficies de los artículos.

Las etapas del procedimiento de la presente invención se llevan a cabo en la secuencia especificada, aunque no necesariamente en sucesión inmediata. Es posible realizar otras etapas de procedimiento y adicionalmente, etapas de enjuague; en cada caso, preferiblemente con agua, entre dichas etapas.

Las superficies plásticas se han fabricado a partir de al menos un plástico no conductor eléctricamente. En una realización de la presente invención, el único plástico no conductor eléctricamente como mínimo se selecciona del grupo que comprende un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero ABS), una poliamida (PA), un

policarbonato (PC) y una mezcla de un copolímero de ABS con al menos otro polímero más.

En una realización preferida de la invención, el plástico no conductor eléctricamente es un copolímero de ABS o una mezcla de un copolímero de ABS con al menos otro polímero más. Ese otro polímero más como mínimo, más preferiblemente es policarbonato (PC), lo que significa que se les da más preferencia a las mezclas ABS/PC.

- 5 La solución de grabado de la invención, preferiblemente, no contienen cromo ni ningún compuesto de cromo; la solución de grabado no contiene ni iones de cromo (III) ni iones de cromo (VI). Así, la solución de grabado de la invención está libre de cromo o de compuestos de cromo; la solución de grabado está libre de iones de cromo (III) y de iones de cromo (VI).

- 10 En otra realización preferida de la invención, la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:

A i) Tratar la superficie plástica en una solución que comprende una solución alcalina. La etapa adicional de procedimiento A i) también se denomina tratamiento neutralizante. Es posible utilizar cualquier fuente de alcalinidad; una solución acuosa de hidróxido de sodio resulta preferida.

- 15 En otra realización alternativa de la invención, la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:

A i) tratar la superficie plástica en una solución que comprende un agente reductor para iones clorato y opcionalmente un segundo agente oxidante.

- 20 La etapa A i) adicional del procedimiento también se denomina tratamiento de reducción. Este tratamiento de reducción reduce los iones clorato y opcionalmente, un segundo agente oxidante se adhiere a las superficies plásticas y facilita la eliminación de tales iones. El agente reductor, por ejemplo, se selecciona del grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y peróxido de hidrógeno.

El procedimiento de la presente invención comprende, asimismo, la etapa de procedimiento B), en la que una superficie plástica se trata con una solución de un coloide metálico o de un compuesto de un metal.

- 25 El metal del coloide metálico o del compuesto metálico se selecciona del grupo que comprende los metales del grupo de transición I de la tabla periódica de elementos (PTE, *Periodic Table of the Elements*) y el grupo de transición VIII de la PTE.

El metal del grupo de transición VIII de la PTE se selecciona del grupo que comprende paladio, platino, iridio, rodio y una mezcla de dos o más de estos metales. El metal del grupo de transición I de la PTE se selecciona del grupo que comprende oro, plata y una mezcla de estos metales.

- 30 Un metal preferido en el coloide metálico es el paladio. El coloide metálico se estabiliza con el protector coloidal. El protector coloidal se selecciona del grupo que comprende coloides protectores metálicos, coloides protectores orgánicos y otros coloides protectores. Como protector coloidal metálico, se prefieren los iones de estaño. El protector coloidal orgánico se selecciona del grupo que comprende alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y gelatina, preferiblemente, alcohol polivinílico.

- 35 En una realización preferida de la invención, la solución del coloide metálico en la etapa B) del procedimiento es una solución activadora con un coloide de paladio/estaño. Esta solución de coloide se obtiene a partir de una sal de paladio, una sal de estaño (II) y un ácido inorgánico. Una sal de paladio preferida es el cloruro de paladio. Una sal de estaño (II) preferida es el cloruro de estaño (II). El ácido inorgánico puede consistir en ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, preferiblemente, ácido clorhídrico. La solución coloidal se forma por la reducción del cloruro de paladio al paladio, con la ayuda del cloruro de estaño (II). La conversión del cloruro de paladio al coloide es completa; por tanto, la solución coloidal ya no contiene nada de cloruro de paladio. La concentración de paladio es de 5 mg/l-100 mg/l, preferiblemente, de 20 mg/l-50 mg/l y, más preferiblemente, de 30 mg/l-45 mg/l, sobre la base de Pd^{2+} . La concentración de cloruro de estaño (II) es de 0,5 g/l-10 g/l, preferiblemente, de 1 g/l-5 g/l y, más preferiblemente, de 2 g/l-4 g/l, sobre la base de Sn^{2+} . La concentración de ácido clorhídrico es de 100 ml/l-300 ml/l (37% en peso de HCl). Además, una solución coloidal de paladio/estaño comprende, por otra parte, iones de estaño (IV) que se forman por la oxidación de los iones de estaño (II). La temperatura de la solución coloidal durante la etapa B) del procedimiento es de 20°C-50°C y, preferiblemente, de 35°C-45°C. El tiempo de tratamiento con la solución activadora es de 0,5 min-10 min, preferiblemente, de 2 min-5 min y, más preferiblemente, de 3 min-5 min.

- 50 En otra realización de la invención, en la etapa B) del procedimiento, se usa la solución de un compuesto metálico en lugar del coloide metálico. La solución de un metal compuesto utilizada es una solución que comprende un ácido y una sal de metal. El metal en la sal de metal consiste en uno o más de los metales de los grupos de transición I y VIII de la PTE, enumerados anteriormente. La sal de metal puede ser una sal de paladio, preferiblemente, cloruro de paladio, sulfato de paladio o acetato de paladio, o una sal de plata, preferiblemente, acetato de plata. El ácido, preferiblemente, es ácido clorhídrico. Alternativamente, también es posible usar un complejo de metales, por ejemplo, una sal de complejo de paladio, tales como una sal de un complejo de paladio-aminopiridina. El compuesto

de metales en la etapa B) del procedimiento está presente en una concentración de 40 mg/l a 80 mg/l, sobre la base del metal. La solución del compuesto de metales puede emplearse a una temperatura de 25°C a 70°C, preferiblemente, a 25°C. El tiempo de tratamiento con la solución de un metal compuesto es de 0,5 min-10 min, preferiblemente, de 2 min-6 min y, más preferiblemente, de 3 min-5 min.

5 Entre las etapas A) y B) del procedimiento, es posible llevar a cabo la siguiente etapa adicional del procedimiento:

A ii) tratar la superficie plástica en una solución ácida acuosa.

Se prefiere llevar a cabo la etapa A ii) del procedimiento entre las etapas A i) y B) del procedimiento. Si, en el procedimiento según la invención, la etapa A i) del procedimiento es seguida por la protección de los bastidores, más preferiblemente, la etapa A ii) del procedimiento se realiza entre la protección de los bastidores y la etapa B) del procedimiento.

El tratamiento de las superficies plásticas en la etapa A ii) del procedimiento también se denomina inmersión precedente, y la solución ácida acuosa usada se denomina solución de la inmersión precedente. La solución de la inmersión precedente tiene la misma composición que la solución coloidal en la etapa B) del procedimiento, sin la presencia del metal en el coloide y su protector coloidal. La solución de la inmersión precedente, en caso de usar una solución coloidal de paladio/estaño en la etapa B) del procedimiento, comprende exclusivamente ácido clorhídrico, si la solución coloidal comprende, del mismo modo, ácido clorhídrico. Para la inmersión precedente, basta con una breve inmersión en la solución de la inmersión precedente a temperatura ambiente. Sin enjuagar las superficies plásticas, se las trata, además, directamente con la solución coloidal de la etapa B) del procedimiento después del tratamiento en la solución de la inmersión precedente.

La etapa A ii) del procedimiento se lleva a cabo, preferiblemente, cuando la etapa B) del procedimiento implica el tratamiento de una superficie plástica con una solución de un coloide metálico. La etapa A ii) del procedimiento también se puede llevar a cabo cuando la etapa B) del procedimiento implica el tratamiento de una superficie plástica con una solución de un compuesto de un metal.

Después del tratamiento de las superficies plásticas con el coloide metálico o el compuesto de metal en la etapa B) del procedimiento, se los puede enjuagar.

En otra realización de la invención, se llevan a cabo las siguientes etapas adicionales del procedimiento entre las etapas B) y C) del procedimiento:

B i) tratar la superficie plástica en una solución ácida acuosa y

B ii) metalizar no electrolíticamente la superficie plástica en una solución metalizante.

La realización se muestra esquemáticamente en la tabla 1.

Tabla 1. Realización de la metalización plástica

Etapas del procedimiento	Constituyentes	Tiempo	Temperatura
A) Grabado	Tabla 2	4-6 min	22°C
A i) Neutralizar	10 g/l de NaOH	4 min	20°C
A ii) Inmersión precedente	Ácido clorhídrico, aprox. 10% en peso	1 min	20°C
B) Activación	Coloide de paladio/estaño en solución de ácido clorhídrico	3-6 min	20-45°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico (5%)	2-6 min	40-50°C
B ii) Deposición no electrolítica de metales	Niquelado o cobrado galvánico químicamente reductor	6-20 min	30-50°C
C) Deposición del metal	Por ejemplo, niquelado o cobrado galvánico electroquímico	15-70 min	20-35°C

Estas etapas adicionales B i) y B ii) del procedimiento se emplean cuando los artículos deben metalizarse mediante un procedimiento de metalización no electrolítica, es decir, una primera capa de metal debe aplicarse a las superficies plásticas mediante un procedimiento no electrolítico.

Si la activación en la etapa B) del procedimiento se ha llevado a cabo con un coloide metálico, las superficies plásticas se tratan en la etapa B i) del procedimiento con una solución aceleradora para eliminar los constituyentes del coloide en la solución coloidal, por ejemplo, un protector coloidal, de las superficies plásticas. Si el coloide de la

solución coloidal en la etapa B) del procedimiento es un coloide de paladio/estaño, la solución aceleradora empleada es, preferiblemente, una solución acuosa de un ácido. El ácido se selecciona, por ejemplo, del grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido cítrico y ácido tetrafluorobórico. En el caso de un coloide de paladio/estaño, la solución aceleradora ayuda a eliminar los compuestos de estaño que sirvieron como el protector coloidal.

- 5 De manera alternativa, en la etapa B i) del procedimiento, se lleva a cabo un tratamiento reductor cuando, en la etapa B) del procedimiento, se ha usado una solución de un metal compuesto en lugar de un coloide metálico para la activación. La solución reductora empleada con este fin comprende, entonces, si la solución del compuesto metálico era una solución de ácido clorhídrico de cloruro de paladio o una solución ácida de una sal de plata, ácido clorhídrico y cloruro de estaño (II). La solución reductora también puede comprender otro agente reductor, tales como NaH_2PO_2 o en el caso contrario, un borano o borohidruro, tales como un borano de metal alcalino o borano de metal alcalinotérreo o dimetilaminoborano. Se da preferencia al uso de NaH_2PO_2 en la solución reductora.

Después de la aceleración o del tratamiento con la solución reductora en la etapa B i) del procedimiento, las superficies plásticas primero se pueden enjuagar.

- 15 Después de la etapa B i) del procedimiento y, opcionalmente, de uno o más pasos de enjuague, viene la etapa B ii) del procedimiento, en la cual las superficies plásticas se metalizan no electrolíticamente. Se logra el niquelado por reducción química, por ejemplo, mediante la utilización de un baño convencional de níquel, entre otras cosas, sulfato de níquel, un hipofosfito, por ejemplo, hipofosfito de sodio, como agente reductor, y también agentes formadores de complejos orgánicos y reguladores del pH (por ejemplo, un tampón). El agente reductor empleado, de la misma manera, puede ser un dimetilaminoborano o una mezcla de hipofosfito y dimetilaminoborano.

- 20 De manera alternativa, es posible usar un baño de cobre no electrolítico para el cobrado galvánico no electrolítico, donde el baño de cobre no electrolítico típicamente comprende una sal de cobre, por ejemplo, sulfato de cobre o hipofosfito de cobre, y también un agente reductor, tales como formaldehído o una sal de hipofosfito, por ejemplo, una sal de metal alcalino o sal de amonio o ácido hipofosforoso, y adicionalmente, uno o más agentes formadores de complejos, tales como ácido tartárico y también un regulador de pH, tal como hidróxido de sodio.

- 25 La superficie, que de esta manera se ha convertido en conductora, puede metalizarse después electrolíticamente para obtener una superficie funcional o decorativa.

- La etapa C) del procedimiento según la invención es la metalización de la superficie plástica con una solución de metalización. La metalización en la etapa C) del procedimiento puede efectuarse electrolíticamente. Para la metalización electrolítica, es posible usar cualquier baño de deposición metálica deseado, por ejemplo, deposición de níquel, cobre, plata, oro, estaño, zinc, hierro, plomo o sus aleaciones. Tales baños de deposición son familiares para los expertos en la técnica. Normalmente se emplea un baño de níquel de Watts, como baño de níquel abrillantador, que comprende sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, y también sacarina como aditivo. Un ejemplo de una composición empleada como un baño de cobre abrillantador es uno que comprende sulfato de cobre, ácido sulfúrico, cloruro de sodio y compuestos orgánicos de azufre, en los que el azufre está en un estado de baja oxidación, por ejemplo, sulfuros o disulfuros orgánicos, como aditivos.

El efecto de la metalización de la superficie plástica en la etapa C) del procedimiento reside en que la superficie plástica se recubre con metal; el metal se selecciona entre los metales enumerados con anterioridad para los baños de deposición.

- 40 En otra realización de la invención, después de la etapa C) del procedimiento, se lleva a cabo la siguiente etapa adicional del procedimiento:

C i) almacenamiento de la superficie plástica metalizada a temperatura elevada.

- 45 Como en todos los procedimientos de electroplastia en los que un material no conductor se recubre por medios químicos mojados con metal, la resistencia de adhesión entre los sustratos de metal y el plástico aumenta en el primer periodo después de la aplicación de la capa de metal. A temperatura ambiente, este procedimiento se completa después de aproximadamente tres días. Esto se puede acelerar considerablemente, si el almacenamiento se realiza a temperatura elevada. El procedimiento se completa después de alrededor de una hora a 80°C . Se asume que la resistencia de adhesión inicialmente baja es consecuencia de una capa delgada de agua que se tiende en el límite entre el metal y el sustrato no conductor e impide la formación de las fuerzas electrostáticas.

- 50 El procedimiento según la invención posibilita, de este modo, una buena fiabilidad del procedimiento y excelente resistencia de adhesión de las capas de metal aplicadas más adelante, la metalización de superficies plásticas no conductoras eléctricamente de artículos. La resistencia de adhesión de las capas de metal aplicadas a las superficies plásticas alcanza valores de hasta 2,7 N/mm (correspondiente a un valor de aproximadamente 2,7 kg/cm, $1 \text{ kg/cm} = 0,98 \text{ N/mm}$) o más. De este modo, las resistencias de adhesión logradas están también muy por encima de las que pueden obtenerse según técnica anterior después del grabado de las superficies plásticas con ácido cromosulfúrico (véanse los ejemplos 2 y 3).

En general, se requieren valores de adhesión mayores que 0,8 N/mm para aplicaciones industriales, y los objetos de

formas no complejas deben recubrirse. En general, cuanto mayor es la adhesión mejor es la estabilidad del depósito.

Además, mediante el procedimiento según la invención, no solo se metalizan superficies planas con una alta resistencia de adhesión; en cambio, también se les provee a las superficies plásticas de formas no homogéneas, por ejemplo, cabezales de duchas, un revestimiento metálico homogéneo y fuertemente adherido.

- 5 El tratamiento de las superficies plásticas mediante el procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente en un procedimiento de inmersión convencional, sumergiendo los artículos sucesivamente en soluciones en recipientes, donde tiene lugar el respectivo tratamiento. En este caso, los artículos pueden sumergirse en las soluciones, ya sea asegurados a unos bastidores o acomodados en tambores. Se prefiere asegurarlos a unos bastidores. De manera alternativa, los artículos también se pueden tratar en lo que se denomina plantas transportadoras, tendiéndolos, por ejemplo, sobre bandejas y transportándolos de manera continua por las planta en dirección horizontal.

Ejemplos de trabajo

Los ejemplos de trabajo descritos en adelante tienen el fin de ilustrar la invención en detalle.

Ejemplo 1

- 15 El ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno) y PC/ABS (una mezcla de 45% de policarbonato y 55% de copolímero de acrilonitrilo, butadieno, estireno), según la solicitud de patente de los EE. UU. con el número 2005/0199587 A1 se graban en una solución de ácido fosfórico 45% v/v que contiene 50 g/l de KMnO_4 a 37°C durante 5 minutos (para el ABS) o 15 minutos (para el PC/ABS) o en una solución de ácido sulfúrico 50 a 80% v/v con 0,5 a 5,0 g/l de KClO_3 y oxidante adicional a 20°C, durante 1 a 12 min. Al efectuar el grabado, los plásticos se sumergen durante 1 a 2 minutos a temperatura ambiente en una solución neutralizante que contiene 10 g/l de NaOH, seguida por la activación en la solución real (5 minutos a 20°C) o coloidal (2 minutos a 35°C) de los compuestos de paladio (la solución coloidal es una solución propia de The DOW Chemical Company ("DOW")). La concentración de PdCl_2 en la solución real consiste en 0,1 g/l, el pH de la solución es 2,7. Cuando se produce la activación en la solución real de Pd, los plásticos se mantienen durante 5 minutos en una solución que contiene 20 g/l de hipofosfito de sodio, pH 9, a 60°C. Cuando tiene lugar la activación en la solución coloidal propia, los plásticos se tratan, durante 2 minutos a 40°C, con la solución aceleradora propia de DOW. En adelante, los plásticos se niquelan usando el procedimiento de niquelado Niposit-PM de DOW. La calidad de revestimiento se evalúa sobre la base de los factores tales como la superficie plástica recubierta totalmente o parcialmente, el bastidor aislado con plastisol recubierto o no recubierto y la resistencia de adhesión del níquel no electrolítico sin plástico. Para evaluar la adhesión, el niquelado se engrosa en un baño de cobre galvánico y se mide la fuerza necesaria para desprender una tira de 1 cm de ancho del plástico (kg/cm). Para las piezas de prueba de ABS, el tiempo de grabado en la solución de permanganato es de 5 minutos, para las piezas de prueba de PC/ABS es de 15 minutos. El tiempo de grabado en la solución de clorato fue de 5 minutos para todas las piezas. Las condiciones del pretratamiento de los plásticos para la metalización y los resultados de la metalización (niquelado por reducción química) se presentan en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

Pieza de prueba n.º	Plástico	Ácido y su concentración en la solución de grabado, % v/v	Oxidante principal en el agente de grabado y su concentración, g/l	Revestimiento completo (+) / incompleto (-) sobre el plástico	Revestimiento parcial (+) / o ausencia de revestimiento (-) en el aislamiento con plastisol del bastidor	Valores de adhesión obtenidos, kg/cm
1Δ	ABS	H_3PO_4 45	KMnO_4 50	+	+	0,5-0,7
2	ABS	H_2SO_4 70	KClO_3 2	+	-	1,0-1,3
3*Δ	ABS	H_3PO_4 45	KMnO_4 50	+	+	0,2-0,3
4*	ABS	H_2SO_4 70	KClO_3 2	+	-	0,8-1,0
5Δ	PC/ABS	H_3PO_4 45	KMnO_4 50	-	+	-
6	PC/ABS	H_2SO_4 70	KClO_3 2	+	-	0,7-0,9
7* Δ	PC/ABS	H_3PO_4 45	KMnO_4 50	+	+	0,1-0,3
8*	PC/ABS	H_2SO_4 70	KClO_3 2	+	-	0,5-0,7

Pieza de prueba n.º	Plástico	Ácido y su concentración en la solución de grabado, % v/v	Oxidante principal en el agente de grabado y su concentración, g/l	Revestimiento completo (+) / incompleto (-) sobre el plástico	Revestimiento parcial (+) / o ausencia de revestimiento (-) en el aislamiento con plastisol del bastidor	Valores de adhesión obtenidos, kg/cm
9	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 0,2	-	-	-
10	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 8	+	-	0,1-0,3
11	PC/ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 0,3	-	-	-
12	PC/ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 10	+	-	0-0,2
13 Δ	ABS	H ₂ SO ₄ 45	KClO ₃ 2	-	-	-
14 Δ	ABS	H ₂ SO ₄ 85	KClO ₃ 2	+	-	0-0,2
* Activación en la solución coloidal propia de DOW (los restantes se activan en la solución activadora iónica). Δ Ejemplo fuera del alcance de la invención.						

Las piezas de prueba 1 a 4 indican que, en el caso de un grabado basado en permanganato, el aislamiento con plastisol del bastidor se recubre parcialmente con níquel no electrolítico, en tanto que en el caso del grabado basado en clorato, el aislamiento permanece limpio. Asimismo, los valores de adhesión entre el revestimiento con Ni y el ABS son considerablemente mayores en el caso del grabado con clorato, tanto para soluciones activadoras iónicas como para las coloidales.

Se observan los mismos resultados en el caso del niquelado por reducción química de PC/ABS (piezas de prueba 5 a 8): en el procedimiento de grabado con clorato, no se crea ningún aislamiento con plastisol y los valores de adhesión son considerablemente mayores, en particular, cuando se usa la solución activadora iónica.

Cuando la concentración de KClO₃ en la solución de grabado es inferior a 0,5 g/l, el ABS no se recubre con níquel no electrolítico o bien, se recubre de manera incompleta (pieza de prueba 9). Cuando la concentración de KClO₃ es mayor que 5 g/l (pieza de prueba 10), se produce el sobregabado después de 5 minutos de grabado; por tanto, el valor de adhesión del revestimiento es considerablemente inferior (insuficiente para las aplicaciones prácticas). Cuando los valores recomendados de concentración de KClO₃ se exceden, se obtienen resultados similares para la metalización con PC/ABS también (piezas de prueba 11 y 12).

En el caso en el que la concentración de H₂SO₄ en la solución de grabado sea menor que el 50% v/v, el agente de grabado no resulta lo suficientemente eficaz; por tanto, el plástico no se recubre con níquel no electrolítico o bien, se recubre de manera incompleta (pieza de prueba 13). Cuando la concentración de H₂SO₄ es mayor que el 80% v/v (pieza de prueba 14), se produce el sobregabado y la adhesión entre el niquelado químico y el plástico es insuficiente.

Ejemplo 2

Un disco de plástico de ABS (Novodur P2MC, de Ineos), se aseguró a un sustrato de forma redonda que tenía un diámetro de 7 cm a un alambre de acero inoxidable. El sustrato se sumergió en diversas soluciones de grabado de pretratamiento según la invención, tal como se especifica en la tabla 4 durante 4 minutos, a una temperatura de 22°C (la secuencia de procedimiento se muestra en la tabla 3). Con posterioridad, el sustrato se enjuagó en agua corriente, durante un minuto aproximadamente. Después del posterior enjuague, de la neutralización (etapa A i) del procedimiento) y de una breve inmersión en una solución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36% (etapa A ii) del procedimiento), el sustrato se activó en un activador coloidal basado en un coloide de paladio (Adhemax Aktivator NA de Atotech, 100 ppm de paladio) a 40°C durante tres minutos (la etapa B) del procedimiento).

Después del enjuague subsiguiente, las cubiertas protectoras de partículas de paladio se eliminaron a 40°C durante tres minutos (acelerador Adhemax ACC1 de Atotech, etapa B i) del procedimiento). El sustrato luego se niqueló a 45°C sin corriente externa durante diez minutos (Adhemax LFS, de Atotech, etapa B ii) del procedimiento), se enjuagó y se recubrió con cobre a 3,5 A/dm² a temperatura ambiente durante 70 minutos (Cupracid HT, de Atotech, etapa C) del procedimiento). Después de enjuagar, el panel se almacenó a 70°C durante 60 minutos (etapa C i) del procedimiento). Con posterioridad, se usó un cuchillo para cortar una tira de sustrato plástico metalizado de 1 cm de ancho aproximadamente, y un instrumento para pruebas de tracción (de Instron) para desprender la capa de metal del plástico (ASTM B 533 1985, reprobada en 2009). Se obtuvieron las resistencias de adhesión que se muestran en la tabla 4.

Tabla 3. Secuencia de las etapas de procedimiento en el ejemplo 2

Etapas del procedimiento	Química	Tiempo	Temperatura
A) Grabado	Tabla 4	4 min	22°C
A i) Neutralización	10 g/l de NaOH	4 min	20°C
A ii) Inmersión precedente	Ácido clorhídrico, 10% en peso	1 min	20°C
B) Activación	Coloide de paladio, 100 ppm de paladio Adhemax Activator PL, de Atotech	3 min	40°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico al 5%	3 min	40°C
B ii) Deposición no electrolítica de metales	Niquelado químicamente reductor, Adhemax LFS, de Atotech	10 min	45°C
C) Deposición electrolítica de metales	Cobrado galvánico electroquímico, Cupracid HT, de Atotech, 3,5 A/dm ²	70 min	21°C
C i) Almacenamiento	---	60 min	70°C

Tabla 4. Resistencias de adhesión de una capa de cobre/níquel sobre diversas mezclas de ABS de un [SIC] según el ejemplo 2

Pieza de prueba n.º	Plástico	Ácido y su concentración en la solución de grabado, % v/v	Principal oxidante en el agente de grabado y su concentración, g/l	Algunos de los valores de adhesión obtenidos, N/mm
1	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 0,2	0,85
2	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 0,5	1,50
3	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 1,0	1,66
4	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 1,5	1,84
5	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 2,0	1,28
6	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 3,0	1,43
7	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 5,0	1,25
8	ABS	H ₂ SO ₄ 70	KClO ₃ 7,0	0,89
9	ABS	H ₂ SO ₄ 60 H ₃ PO ₄ 25	KClO ₃ 0,2	1,0
10	ABS	H ₂ SO ₄ 60 H ₃ PO ₄ 25	KClO ₃ 0,5	1,8
11	ABS	H ₂ SO ₄ 60 H ₃ PO ₄ 25	KClO ₃ 1,0	1,8
12	ABS	H ₂ SO ₄ 60 H ₃ PO ₄ 25	KClO ₃ 1,5	2,7
13	ABS	H ₂ SO ₄ 60 H ₃ PO ₄ 25	KClO ₃ 2,0	1,9
14	ABS	H ₂ SO ₄ 60 H ₃ PO ₄ 25	KClO ₃ 3,0	1,7
15	ABS	H ₂ SO ₄ 60 H ₃ PO ₄ 25	KClO ₃ 5,0	1,6

Pieza de prueba n.º	Plástico	Ácido y su concentración en la solución de grabado, % v/v	Principal oxidante en el agente de grabado y su concentración, g/l	Algunos de los valores de adhesión obtenidos, N/mm
16	ABS	H ₂ SO ₄ 60 H ₃ PO ₄ 25	KClO ₃ 7,0	1,5

Por la tabla 4 resulta evidente que mediante la cuidadosa selección de la concentración de clorato en combinación con ácido sulfúrico, es posible obtener valores de adhesión muy elevados.

5 El número de pieza de prueba uno indica que concentraciones tan bajas como de 0,2 g/l del clorato de potasio (correspondiente a una concentración de ClO₃ de 0,0016 mol/l) son suficientes para obtener una muy buena adhesión. Se obtienen valores máximos en un intervalo aproximado de 1,5 g/l de clorato de potasio. Después de eso, puede observarse una declinación en la resistencia de adhesión. Se observa que las composiciones que comprenden una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico (tabla 4, las piezas números 9 a 16 por lo general muestran valores de adhesión más altos en la misma concentración de ion clorato en comparación al grabado en las soluciones que contienen ácido sulfúrico solamente y por ende, se las prefiere particularmente.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para metalizar superficies plásticas no conductoras eléctricamente de artículos, procedimiento que comprende las siguientes etapas:
 - A) grabar la superficie plástica con una solución acuosa de grabado;
 - 5 B) tratar la superficie plástica con una solución de un coloide metálico o de un compuesto de un metal; el metal se selecciona entre los metales del grupo I de transición de la tabla periódica de elementos y del grupo VIII de transición de la tabla periódica de elementos y
 - C) metalizar la superficie plástica con una solución metalizante;
- 10 **caracterizado porque** la solución de grabado comprende una fuente de iones clorato que da como resultado una concentración de 0,0016 a 0,12 mol/l de iones clorato y 50-80% v/v de ácido sulfúrico y en el cual la solución de grabado está libre de iones cromo III y de iones cromo VI.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fuente para iones clorato en la solución de grabado en la etapa A) del procedimiento se selecciona entre sodio y clorato de potasio.
- 15 3. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la concentración de iones clorato varía entre 0,003 y 0,08 mol/l.
4. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la concentración de iones clorato varía entre 0,01 y 0,06 mol/l.
5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** la concentración de iones clorato varía entre 0,004 y 0,04 mol/l.
- 20 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la concentración de iones de ácido sulfúrico varía entre 60 y 70% en volumen.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la solución de grabado comprende, además, un segundo agente oxidante en una cantidad de 2 a 20 g/l con el potencial oxidante estándar que supera el de los iones clorato.
- 25 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la solución de grabado comprende, además, ácido fosfórico.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la concentración de ácido fosfórico varía entre 10 y 30% en volumen.
10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el metal en la etapa B) del procedimiento es paladio.
- 30 11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la superficie plástica se ha fabricado a partir de al menos un plástico no conductor eléctricamente, y el plástico no conductor eléctricamente, al menos uno, se selecciona del grupo que comprende un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, una poliamida, un policarbonato y una mezcla de un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno con al menos otro polímero más.
- 35 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:
 - A i) tratar la superficie plástica en una solución que comprende un agente reductor para iones clorato.
13. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el agente reductor se selecciona del grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y peróxido de hidrógeno.
- 40 14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:
 - A i) tratar la superficie plástica en una solución que comprende un agente neutralizante que comprende una fuente de iones hidróxido.
- 45 15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las siguientes etapas adicionales del procedimiento se llevan a cabo entre las etapas B) y C) del procedimiento:
 - B i) tratar la superficie plástica en una solución ácida acuosa y

B ii) metalizar no electrolíticamente la superficie plástica en una solución metalizante.