

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 278**

51 Int. Cl.:

**C25D 5/56** (2006.01)

**C23C 18/16** (2006.01)

**C23C 18/22** (2006.01)

**C23C 18/20** (2006.01)

**C23C 18/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2011 E 11723649 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2561117**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento de una superficie de un sustrato de material no metálico mediante una capa metálica**

30 Prioridad:

**19.04.2010 US 282906 P**

**19.04.2010 FR 1001663**

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

**06.07.2016**

73 Titular/es:

**PEGASTECH (100.0%)  
86 rue de Paris Bâtiment Erables  
91400 Orsay, FR**

72 Inventor/es:

**ROUSSEL, SÉBASTIEN y  
GILBERT, FRIDA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 576 278 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 de revestimiento de una superficie de un sustrato de material no metálico mediante una capa metálica

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento de una superficie de un sustrato de material no metálico mediante una capa metálica para hacerlo apto para ser tratado, gracias a la fuerte adhesión del revestimiento, por procedimientos clásicos de metalización tales como la galvanoplastia.

10 Los procedimientos de metalización de materiales consisten en depositar una fina capa de metal sobre la superficie de un sustrato. El interés de estos procedimientos es múltiple: funciones visuales, decorativa, conductora, de refuerzo... Se utiliza generalmente para las piezas utilizadas en la industria aeronáutica, automovilística, cosmética, de electrodomésticos, sanitaria, de conectividad, microelectrónica...

Se han descrito numerosos procedimientos de metalización de sustratos no metálicos en la literatura y en las patentes.

15 La mayoría de estos procedimientos de metalización utilizan las propiedades electroconductoras o de potencial electroquímico de las partículas metálicas que se han depositado en los sustratos no metálicos durante una etapa conocida como de activación. Esta etapa de activación generalmente está precedida por una etapa de aumento de la superficie específica para que el sustrato sea suficientemente "rugoso" para permitir un buen agarre de las partículas metálicas.

20 El mayor inconveniente de estos procedimientos es principalmente la utilización de cromo hexavalente durante la etapa de decapado o modificación de la rugosidad de superficie del sustrato, un potente oxidante que permite obtener una rugosidad grande necesaria para el agarre de las partículas metálicas pero que es conocido por su gran toxicidad.

25 La etapa de activación de la superficie consiste en depositar y en mantener sobre la superficie del material no metálico partículas metálicas o cationes metálicos que posteriormente serán reducidos para formar partículas metálicas. Esta etapa necesita la utilización de partículas coloidales de paladio/estaño que no reaccionan más que sobre un cierto número de polímeros y que requiere la utilización de cantidades grandes de paladio.

30 El artículo de Nagao T. *et al.* (*Galvanotechnik*, 2006, 97, 7 2124-2130) hace por ejemplo una síntesis de las técnicas utilizadas para la metalización de sustratos en ABS que comprenden además de las etapas de limpieza y de acondicionamiento de las superficies, una etapa de decapado con disoluciones de cromo hexavalente, una etapa de depósito de coloide de Sn-Pd y luego una etapa de depósito autocatalítico de metal y más particularmente de cobre. Este artículo también examina una técnica conocida como "*Direct Acid Copper Plating*" CRP que no comprende la etapa de depósito autocatalítico de metal, pero que requiere la adición de paladio en el baño de decapado y/o de grandes cantidades de coloide de Pd/Sn en el baño de catálisis.

35 Para limitar el uso de las disoluciones de decapado a base de cromo hexavalente, en la solicitud de patente US 3598630 la etapa de decapado de paneles de ABS se efectúa mediante una disolución de permanganato de potasio y de ácido fosfórico y la etapa de formación del coloide de Sn/Pd se realiza por aplicaciones sucesivas de una disolución de cloruro de estaño y luego de una disolución de cloruro de paladio. En el procedimiento descrito, la etapa de depósito autocatalítico de metal es una etapa clásica de depósito de cobre.

40 Para limitar el uso del paladio, se han propuesto soluciones alternativas, por ejemplo en la solicitud de patente WO 02/36853, el procedimiento clásico de metalización de un sustrato de ABS se modifica reemplazando el coloide de Sn/Pd por un coloide de Ag/Sn y luego después de la eliminación total de los iones de Sn la etapa de depósito autocatalítico de metal es una etapa de depósito de níquel. Después de la etapa de decapado mediante disoluciones crómicas clásicas y lavado se puede efectuar un tratamiento de la superficie decapada mediante una disolución de productos susceptibles de mejorar la adsorción como polielectrolitos en forma de polímeros catiónicos.

45 Además de la utilización importante de paladio cuyo coste y escasez son un problema cuando éste no se sustituye por plata, en todos los procedimientos anteriormente descritos la etapa de activación es una etapa de adsorción en la que se utiliza una preparación coloidal o se forma por adición de iones de estaño, que a continuación deben ser completamente eliminados para permitir el desarrollo armonioso y regular la capa metálica durante la etapa de depósito autocatalítico de metal.

50 Se han propuesto procedimientos alternativos que no emplean, durante la etapa de activación disoluciones coloidales, y reemplazan la adsorción por un enlace químico de los iones metálicos en forma de complejos o quelatos.

55 Por ejemplo, las patentes US 4.981.715 y US 4.701.351 describen un procedimiento de revestimiento de un sustrato mediante una fina capa de un polímero, por ejemplo el ácido poliacrílico, apto para complejar un compuesto de metal noble, que comprende una etapa de recubrimiento del sustrato mediante un polímero apto para quelatar iones metálicos, seguida de una etapa de contacto del polímero con partículas metálicas. El sustrato

- 5 se somete a continuación a la etapa de depósito autocatalítico de metal. En los ejemplos de realización los cationes metálicos utilizados son cationes de paladio, pero el principal inconveniente de este procedimiento es que conlleva la necesidad de controlar la calidad de una interfaz suplementaria, es decir la que se ha creado entre el sustrato y la capa de polímero apta para quelatar un ion metálico. Se proponen soluciones por ejemplo para el tratamiento por irradiación que permite también la fijación regioselectiva de esta capa de polímero apta para quelatar y así la posibilidad de metalizar el sustrato de forma selectiva.
- 10 Esta solución si permite eximir de la utilización de coloides conlleva la formación de una capa suplementaria, cuya adhesión al sustrato o solidez de la fijación sobre el sustrato se tendrá que controlar a nivel industrial, así como una etapa suplementaria en el procedimiento de fabricación. Además, pueden producirse igualmente problemas de compatibilidad entre el material que constituye el sustrato y el polímero apto para quelatar.
- 15 La presente invención permite simplificar las diferentes etapas de este procedimiento de revestimiento de materiales no metálicos y hacerlo más respetuoso con el medio ambiente y menos costoso por la puesta a punto de un procedimiento de revestimiento más simple que no utiliza reactivos tóxicos y contaminantes, sin añadir, no obstante, una etapa y una capa suplementaria.
- 15 La presente invención se refiere por lo tanto a un procedimiento de revestimiento de una superficie de un sustrato de material no metálico mediante una capa metálica, que consiste en las siguientes etapas:
- a) se dispone de un sustrato de material no metálico,
- b) se somete al menos una parte de al menos una superficie de dicho sustrato a un tratamiento físico o químico de aumento de la superficie específica,
- 20 c) se somete la superficie de dicho sustrato tratada en la etapa b), a un tratamiento oxidante,
- d) se pone en contacto la superficie de dicho sustrato tratada en la etapa c), con una disolución que contiene al menos un ión de al menos un metal y su contraión, siendo elegido dicho metal entre el grupo formado por los metales de los grupos IB y VIII de la tabla de clasificación periódica de los elementos,
- 25 e) se obtiene un sustrato que comprende los iones de al menos un metal fijados químicamente al material no metálico que forma el sustrato sobre al menos una parte de al menos una de sus superficies,
- f) se someten dichos iones de al menos un metal fijados al material no metálico que forma el sustrato sobre una superficie de dicho sustrato, a un tratamiento reductor y se obtiene un sustrato que comprende átomos de al menos un metal fijados al material no metálico que forma el sustrato sobre al menos una parte de al menos una de sus superficies,
- 30 g) se pone en contacto la superficie que comprende partículas de al menos un metal obtenida en la etapa f) con una disolución que contiene iones de al menos un metal,
- h) se obtiene sobre la superficie tratada de dicho sustrato un revestimiento mediante una capa de al menos un metal,
- estando dichas etapas eventualmente seguidas o precedidas por una o varias etapas de lavado.
- 35 La etapa g) es una etapa de depósito autocatalítico también denominado no electrolítico (*electroless*).
- Se entiende por iones y/o átomos unidos químicamente los átomos o iones unidos por quelación y/o complejación mediante funciones o grupos por ejemplo carboxílico (-COOH), hidroxilo (-OH), alcoxilo (-OR), carbonilo (-C=O), percarbónico (-CO-O-OH), nitro (N=O), y amida (-CONH) en la superficie de dicho material.
- 40 En la etapa f) los átomos de al menos un metal fijados al material no metálico que forma el sustrato se fijan mediante interacciones ligando-metal.
- En un modo de realización, la etapa d) de activación se efectúa por contacto con una disolución que contiene un ión de un único metal y su contraión.
- En un modo de realización, las etapas b) y c) se efectúan en una sola etapa b') y el tratamiento es un tratamiento oxidante.
- 45 En un modo de realización, el metal de la etapa f) y el metal de los iones de la etapa g) son idénticos.
- En un modo de realización, las etapas f) y g) se efectúan en una sola etapa f').
- Durante el procedimiento de revestimiento, la superficie de dicho sustrato de material no metálico debe ser preparada, en primer lugar, para obtener una buena adherencia de la capa metálica sobre la superficie. La superficie del sustrato se limpia de todos sus contaminantes creando simultáneamente un relieve de agarre para la adherencia del futuro revestimiento durante la etapa b) del procedimiento.
- 50

La superficie del sustrato se puede tratar en la totalidad o en parte utilizando técnicas de enmascarado bien conocidas por el experto en la técnica, tales como la utilización de barnices protectores resistentes en las etapas de oxidación.

En un modo de realización, la etapa b) se realiza por tratamiento físico.

- 5 Por tratamiento físico se entiende un tratamiento que permite suprimir las capas de baja adhesión y aumentar la rugosidad de superficie.

En un modo de realización, el tratamiento físico se elige entre el grupo de los tratamientos por impactos.

En un modo de realización, las etapas b) o b') o c) se realizan mediante tratamiento oxidante.

- 10 Por tratamiento oxidante, se entiende cualquier tratamiento que permita preparar la superficie aumentando la rugosidad y por lo tanto la superficie específica de la superficie para la etapa b) y creando funciones susceptibles de quelatar y/o complejar cationes metálicas para la etapa c).

En un modo de realización, el tratamiento oxidante se elige entre el grupo de los tratamientos oxidantes químicos.

En un modo de realización, el tratamiento oxidante se elige entre el grupo de los tratamientos oxidantes electroquímicos.

- 15 En un modo de realización, el tratamiento oxidante de la etapa c) se elige entre el grupo de los tratamientos oxidantes físicos.

- 20 Según la presente invención, el sustrato puede ser una nanopartícula, una micropartícula, un tapón de productos cosméticos, un elemento electrónico, una empuñadura de una puerta, un aparato electrodoméstico, gafas, un objeto de decoración, un elemento de carrocería, un elemento de cabina, de ala de avión, un conductor flexible o un conector.

Se entiende por materiales no metálicos, cualquier material que pertenece a la familia de los materiales orgánicos, a la familia de los materiales minerales y a la familia de los materiales compuestos. Se puede citar a modo de ejemplos no limitativos la madera, el papel, el cartón, las cerámicas, los materiales plásticos, las siliconas, el textil y el vidrio.

- 25 En un modo de realización el material orgánico se elige entre los materiales plásticos.

Por capa metálica se entiende una capa delgada, de algunos nanómetros a varios cientos de micrómetros, de un metal y/o de un óxido metálico depositado en la superficie de un sustrato.

- 30 En un modo de realización, el material no metálico es un polímero elegido entre el grupo que comprende los polímeros natural, artificial, sintético, termoplástico, termoendurecible, termoestable, elastómero, monodimensional y tridimensional.

En un modo de realización, el material no metálico puede comprender además un elemento elegido entre el grupo que comprende las cargas, los plastificantes y los aditivos.

En un modo de realización, las cargas son cargas minerales elegidas entre el grupo que comprende la sílice, el talco, las fibras o bolas de vidrio.

- 35 En un modo de realización, las cargas son cargas orgánicas elegidas entre el grupo que comprende la harina de cereales y la pasta de celulosa.

Los aditivos se utilizan para mejorar una propiedad específica del material no metálico tal como su color, su reticulación, su deslizamiento, su resistencia a la degradación, al fuego y/o a los ataques bacterianos y/o fúngicos.

- 40 En un modo de realización, el polímero es un (co)polímero termoplástico elegido entre el grupo que comprende una poliolefina, un poliéster, un poliéter, un polímero vinílico, un polímero de vinilideno, un polímero de estireno, un polímero (met)acrílico, una poliamida, un polímero fluorado, un polímero celulósico, una poli(arilensulfona), un polisulfuro, una pol(ariléter)cetona, una poliamida-imida, una poli(éter)imida, un polibencimidazol, una poli(indeno/cumarona), un poli(paraxileno), solos, o en mezcla, en copolímeros o en combinación.

- 45 Las poliolefinas se pueden elegir entre el grupo que comprende un polietileno, un polipropileno, un copolímero de etileno/propileno, un polibutileno, un polimetilpenteno, un copolímero de etileno/acetato vinílico, un copolímero de etileno/alcohol vinílico, un copolímero de etileno/acrilato de metilo, solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.

- 50 Los poliésteres se pueden elegir entre el grupo que comprende un tereftalato de polietileno, modificado o no modificado por un glicol, un tereftalato de polibutileno, una poliactida, un policarbonato, solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.

- Los poliéteres se pueden elegir entre el grupo que comprende un poli(oximetileno), un poli(oxietileno), un poli(oxipropileno), un poli(éter de fenileno), solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- 5 Los polímeros vinílicos se pueden elegir entre el grupo que comprende un poli(cloruro de vinilo) eventualmente clorado, un poli(alcohol vinílico), un poli(acetato de vinilo), un poli(acetal de vinilo), un poli(formal de vinilo), un poli(fluoruro de vinilo), un poli(cloruro de vinilo/acetato de vinilo), solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- Los polímeros de vinilideno se pueden elegir entre el grupo que comprende un poli(cloruro de vinilideno), un poli(fluoruro de vinilideno), solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- 10 Los polímeros estirénicos se pueden elegir entre el grupo que comprende un poliestireno, un poli(estireno/butadieno), un poli(acrilonitrilo/butadieno/estireno), un poli(acrilonitrilo/estireno), un poli(acrilonitrilo/etileno/propileno/estireno), un poli(acrilonitrilo/estireno/acrilato), solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- Los polímeros (met)acrílicos se pueden elegir entre el grupo que comprende un poliacrilonitrilo, un poli(acrilato de metilo), un poli(metacrilato de metilo), solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- 15 Las poliamidas se pueden elegir entre el grupo que comprende una poli(caprolactama), una poli(hexametileno adipamida), una poli(lauroamida), un poliéter en bloques amida, una poli(metaxilileno adipamida), una poli(metafenileno isoftalamida), solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- Los polímeros fluorados se pueden elegir entre el grupo que comprende un politetrafluoroetileno, un policlorotrifluoroetileno, un poli(etileno/propileno) perfluorado, un poli(fluoruro de vinilideno), solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- 20 Los polímeros celulósicos se pueden elegir entre el grupo que comprende un acetato de celulosa, un nitrato de celulosa, una metilcelulosa, una carboximetilcelulosa, una etilmetilcelulosa, solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- Las poli(arilenosulfona) se pueden elegir entre el grupo que comprende una polisulfona, una polietersulfona, una poliariilsulfona, solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- 25 Los polisulfuros pueden ser poli(sulfuro de fenileno).
- Las poli(ariléter cetonas) se pueden elegir entre el grupo que comprende una poli(éter cetona), una poli(éter éter cetona), una poli(éter cetona cetona), solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- 30 En un modo de realización, el polímero es un (co)polímero termoendurecible elegido entre el grupo que comprende un aminoplasto tal como urea-formol, melanina-formol, melanina-formol/poliésteres, solos, en mezcla o en combinación, un poliuretano, un poliéster insaturado, un polisiloxano, una resina formofenólica, epóxida, alfílica o viniléster, un alcido, una poliurea, un poliisocianurato, una poli(bismaleimida), un polibencimidazol, un polidiciclopentadieno, solos, en mezcla, en copolímeros o en combinación.
- 35 En un modo de realización, el (co)polímero se elige entre el grupo que comprende el acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), el acrilonitrilo butadieno estireno/policarbonato (ABS/PC), el metacrilato de metilo acrilonitrilo butadieno estireno (MABS), una poliamida (PA) como el nylon, una poliamina, un poli(ácidoacrílico), una polianilina y tereftalato de polietileno (PET).
- En un modo de realización el metal del ión metálico utilizado en la etapa d) se elige entre los iones de cobre, plata, níquel, platino, paladio o cobalto.
- 40 En un modo de realización el metal del ión metálico utilizado en la etapa d) se elige entre el grupo formado por el cobre y el níquel.
- En un modo de realización el metal del ión metálico utilizado en la etapa d) es el cobre.
- En un modo de realización, el metal de los iones metálicos utilizados en la etapa g) o f') se elige entre los elementos de los grupos IB y VIII de la clasificación periódica.
- 45 En un modo de realización el metal del ión metálico utilizado en la etapa g) o f') se elige entre los iones de cobre, plata, oro, níquel, platino, paladio, hierro o cobalto.
- En un modo de realización el metal del ión metálico utilizado en la etapa g) o f') se elige entre el grupo formado por el cobre y el níquel.
- En un modo de realización el metal del ión metálico utilizado en la etapa g) o f') es el cobre.
- 50 En un modo de realización el metal del ión metálico utilizado en la etapa g) o f') es el níquel.

Según la invención, el grupo de los tratamientos por impactos comprende el arenado, el granallado, el tratamiento con microsferas y el lijado con telas abrasivas.

5 Se entiende por tratamiento oxidante químico un tratamiento que permite oxidar la superficie del sustrato fijando en él y/o introduciendo en él grupos ricos en oxígeno tales como grupos carboxílico (-COOH), hidroxilo (-OH), alcoxilo (-OR), carbonilo (-C=O), percarbónico (-CO-O-OH), nitro (N=O) y amida (-CONH) susceptibles de unir químicamente los cationes metálicos y luego los metales reducidos por quelación y/o complejación.

Según la invención, el tratamiento oxidante químico se elige entre el grupo que comprende el reactivo de Fenton, la potasa alcohólica, un ácido fuerte, la sosa, un oxidante fuerte, el ozono, solos o en combinaciones.

10 En un modo de realización, el ácido fuerte se elige entre el grupo que comprende el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido perclórico, el ácido acético, el ácido oxálico, el ácido fosforoso, el ácido fosfórico y el ácido hipofosforoso, solos o en mezcla.

En un modo de realización, el oxidante se elige entre el grupo que comprende  $KMnO_4$  y  $KClO_3$ , solos o en mezcla.

En un modo de realización, el oxidante fuerte es  $KMnO_4$ .

15 Los tratamientos oxidantes se eligen en función de la naturaleza de los materiales constitutivos de los sustratos, en la tabla 1 siguiente se ilustran a modo de ejemplos, diferentes tratamientos oxidantes químicos aplicables cuando el sustrato es de ABS o de ABS/PC.

**Tabla 1**

Oxidante	Ácido solo o en combinación
$KMnO_4$	$H_3PO_4$
	$H_3PO_2$
	$H_3PO_3$
	$H_2SO_4$
	$C_2H_2O_4$
	$H_3PO_4 + C_2H_2O_4$
	$H_3PO_2 + C_2H_2O_4$
	$H_3PO_4 + H_2SO_4$
	$H_3PO_2 + H_2SO_4$
$HNO_3 + HCl$	$HNO_3$
	$HCl$
$CH_3COOH$	$CH_3COOH$

En la tabla 2 siguiente se ilustran diferentes tratamientos oxidantes en función de la naturaleza del sustrato.

20 **Tabla 2**

Tipos de sustratos	Naturaleza de los tratamientos oxidantes
PP	$KMnO_4 + H_3PO_4$
ABS	$KMnO_4 + H_3PO_4$
ABS PC	$KMnO_4 + H_3PO_4$
PA	$HCl + \text{Isopropanol}$
PPS	$HNO_3 + NaOH$
MABS	$KMnO_4 + H_3PO_4 + H_2SO_4$
	$CH_3COOH$
PC	$H_2SO_4 + HNO_3$
	$H_2SO_4$
	$KOH$

En un modo de realización, las relaciones másicas de ácido fuerte están comprendidas entre 5 y 100%.

En un modo de realización, están comprendidas entre 50 y 95%.

## ES 2 576 278 T3

- En un modo de realización, están comprendidas entre 70 y 90%.
- En un modo de realización, la duración del tratamiento con ácido fuerte está comprendida entre 20 segundos y 5 horas.
- En un modo de realización, está comprendida entre 30 segundos y 3 horas.
- 5 En un modo de realización, está comprendida entre 30 segundos y 20 minutos.
- En un modo de realización, la duración del tratamiento por reacción química de Fenton está comprendida entre 5 minutos y 5 horas.
- En un modo de realización, está comprendida entre 10 minutos y 3 horas.
- En un modo de realización, está comprendida entre 15 minutos y 2 horas.
- 10 En un modo de realización, es del orden de 25 minutos.
- En un modo de realización, para el tratamiento con potasa alcohólica, el hidróxido de potasio se diluye en una disolución que contiene como disolvente un alcohol elegido entre el grupo que comprende el metanol, el etanol y el propanol.
- 15 En un modo de realización, dicho hidróxido de potasio está diluido en una disolución que contiene como disolvente el etanol.
- En un modo de realización, la concentración en hidróxido de potasio en la disolución alcohólica está comprendida entre 0,1 M y 10 M.
- En un modo de realización, está comprendida entre 0,5 M y 5 M.
- En un modo de realización, es del orden de 3,5 M.
- 20 En un modo de realización, la duración del tratamiento con potasa alcohólica está comprendida entre 5 minutos y 5 horas.
- En un modo de realización, está comprendida entre 1 minuto y 3 horas.
- En un modo de realización, está comprendida entre 5 minutos y 1 hora.
- 25 En un modo de realización, para el tratamiento con sosa, las relaciones másicas de sosa están comprendidas entre 10 y 100%.
- En un modo de realización, están comprendidas entre 15 y 70%.
- En un modo de realización, están comprendidas entre 20 y 50%.
- En un modo de realización, para el tratamiento mediante un oxidante fuerte, la disolución de oxidante fuerte es neutra, ácida o básica.
- 30 En un modo de realización, la disolución de oxidante fuerte es ácida.
- En un modo de realización, el oxidante fuerte se elige entre el grupo que comprende  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{KClO}_3$ , solo o en mezcla, en ácido clorhídrico, en ácido sulfúrico, en ácido nítrico, en ácido oxálico, en ácido fosfórico, en ácido hidrofosforoso o en ácido fosforoso.
- En un modo de realización, la concentración de  $\text{KMnO}_4$  o  $\text{KClO}_3$  está comprendida entre 10 mM y 1 M.
- 35 En un modo de realización, está comprendida entre 0,1 M y 0,5 M.
- En un modo de realización, es del orden de 0,2 M.
- En un modo de realización, la concentración de ácido está comprendida entre 0,1 M y 10 M.
- En un modo de realización, está comprendida entre 0,5 M y 5 M.
- En un modo de realización, es del orden de 3,5 M.
- 40 En un modo de realización, la duración del tratamiento con un oxidante fuerte está comprendida entre 1 minuto y 3 horas.
- En un modo de realización, está comprendida entre 5 minutos y 1 hora.

- En un modo de realización, está comprendida entre 6 minutos y 30 minutos.
- En un modo de realización, es del orden de 15 minutos.
- En un modo de realización, el tratamiento oxidante químico es un tratamiento electroquímico.
- 5 Según la invención, el contraíón de al menos un metal de la etapa d) se elige entre el grupo que comprende los iones tetrafluoroborato, sulfato, bromuro, fluoruro, yoduro, nitrato, fosfato y cloruro.
- En un modo de realización, la disolución de la etapa d) que contiene al menos un ión de al menos un metal y su contraíón es una disolución básica.
- En un modo de realización, la disolución básica tiene un pH superior a 7.
- En un modo de realización, tiene un pH entre 9 y 11.
- 10 En un modo de realización, tiene un pH del orden de 10.
- En un modo de realización, la duración del tratamiento de la etapa d) está comprendida entre 30 segundos y 2 horas.
- En un modo de realización, está comprendida entre 1 minuto y 1 hora.
- En un modo de realización, es del orden de 15 minutos.
- 15 Según la invención, la disolución reductora del tratamiento reductor en la etapa f) es básica.
- En un modo de realización, la disolución reductora comprende un agente reductor elegido entre el grupo que comprende las disoluciones de borohidruro de sodio, de dimetilaminoborano o de hidrazina.
- En un modo de realización, el agente reductor es una disolución de borohidruro de sodio.
- En un modo de realización, la disolución de borohidruro de sodio tiene un pH neutro o básico.
- 20 En un modo de realización, la disolución de dimetilaminoborano tiene un pH básico.
- En un modo de realización, el pH es básico, el hidróxido de sodio en disolución se utiliza como disolvente.
- En un modo de realización, la concentración en hidróxido de sodio está comprendida entre  $10^{-4}$  M y 5 M.
- En un modo de realización, está comprendida entre 0,05 M y 1 M.
- En un modo de realización, es del orden de 0,1 M.
- 25 En un modo de realización, la concentración de agente reductor en la disolución reductora de la etapa f) está comprendida entre  $10^{-4}$  M y 5 M.
- En un modo de realización, está comprendida entre 0,01 M y 1 M.
- En un modo de realización, es del orden de 0,3 M.
- En un modo de realización, la etapa de reducción se realiza a una temperatura comprendida entre 10°C y 90°C.
- 30 En un modo de realización, se realiza a una temperatura comprendida entre 30°C y 70°C.
- En un modo de realización, se realiza a una temperatura del orden de 50°C.
- En un modo de realización, la duración de la etapa de reducción está comprendida entre 30 segundos y 1 hora.
- En un modo de realización, está comprendida entre 1 minuto y 30 minutos.
- En un modo de realización, está comprendida entre 2 minutos y 20 minutos.
- 35 En un modo de realización, la disolución de la etapa f') comprende iones del metal, un agente complejante de los iones del metal, un agente reductor y un regulador de pH.
- En un modo de realización, dicha disolución de la etapa f') es una disolución acuosa.
- En un modo de realización, la disolución de la etapa f') es una disolución de baño no electrolítico que contiene un catión metálico elegido entre:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{3+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^+$  y  $\text{Pt}^+$ .

En un modo de realización, la disolución de la etapa f') es una disolución de baño no electrolítico que contiene un catión metálico elegido entre:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pt}^+$ .

En un modo de realización, la disolución de la etapa g) que contiene iones de al menos un metal es una disolución acuosa.

- 5 En un modo de realización, dicha disolución de la etapa g) es una disolución de baño no electrolítico que contiene un catión metálico elegido entre:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{3+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^+$  y  $\text{Pt}^+$ .

En un modo de realización, la disolución de la etapa g) es una disolución de baño no electrolítico que contiene un catión metálico elegido entre:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pt}^+$ .

- 10 En un modo de realización, la disolución de la etapa g) es una disolución de baño no electrolítico que contiene un catión metálico elegido entre:  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ .

En un modo de realización, la duración de la etapa g) está comprendida entre 1 minuto y 1 hora.

Según la invención, previamente y entre cada etapa del procedimiento la superficie del sustrato y/o el sustrato es/son sometido/s a uno o varios lavados con al menos una disolución de lavado.

En un modo de realización, las disoluciones de lavado son idénticas o diferentes.

- 15 En un modo de realización, la disolución de lavado se elige entre el grupo que comprende agua, agua destilada, agua desionizada o una disolución acuosa que contiene un detergente.

En un modo de realización, el detergente contenido en una disolución acuosa se elige entre el grupo que comprende el TDF4 y la sosa.

En un modo de realización, la concentración de sosa está comprendida entre 0,01 M y 1 M.

- 20 En un modo de realización, la disolución de lavado se agita durante la puesta en contacto con la superficie del sustrato y/o el sustrato.

En un modo de realización, la agitación se realiza mediante un agitador, una bomba de recirculación, un burbujeo de aire o de un gas, un baño de ultrasonidos o un homogeneizador.

En un modo de realización, la duración de cada etapa de lavado está comprendida entre 1 segundo y 30 minutos.

- 25 En un modo de realización, está comprendida entre 5 segundos y 20 minutos.

La puesta en contacto de la superficie del sustrato y/o el sustrato con las disoluciones de las diferentes etapas se puede hacer por inmersión en un baño o por pulverización y/o ducha.

- 30 Cuando esta puesta en contacto se hace por inmersión en un baño, la homogeneización de dicho baño se realiza mediante un agitador, una bomba de recirculación, un burbujeo de aire o de un gas, un baño de ultrasonidos o un homogeneizador.

La invención se refiere igualmente al sustrato obtenido según el procedimiento de la invención para el que la superficie de dicho sustrato de material no metálico se reviste con una capa metálica.

- 35 La invención se refiere a un sustrato de material no metálico en el que al menos una superficie está revestida por una capa metálica de activación formada por átomos de un metal unidos por interacción metal-ligando directamente al material constitutivo del sustrato por grupos carboxílico ( $-\text{COOH}$ ), hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), alcoxilo ( $-\text{OR}$ ), carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ), percarbónico ( $-\text{CO}-\text{O}-\text{OH}$ ), nitro ( $\text{N}=\text{O}$ ), o amida ( $-\text{CONH}$ ), estando recubierta dicha capa de activación con una capa de un metal idéntico o diferente depositado por depósito autocatalítico.

- 40 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato constituido por ABS, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por cobre cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al ABS que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de cobre depositada por depósito autocatalítico.

- 45 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por ABS, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por níquel cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al ABS que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de cobre depositada por depósito autocatalítico.

En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por ABS/PC, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por cobre cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al ABS/PC que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de cobre depositada por depósito autocatalítico.



que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

5 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por ABS/PC, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por níquel cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al ABS/PC que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

10 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por PA, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por cobre cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al PA que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por PA, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por níquel cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al PA que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

15 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por PC, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por cobre cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al PC que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

20 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por PC, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por níquel cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al PC que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

25 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por MABS, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por cobre cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al MABS que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

30 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por MABS, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por níquel cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al MABS que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por PP, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por cobre cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al PP que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

35 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por PP, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por níquel cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al PP que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

40 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por PPS, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por cobre cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al PPS que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

45 En un modo de realización la invención se refiere a un sustrato formado por PPS, cuya superficie está revestida por una capa de activación formada por níquel cuyos átomos están unidos por interacción metal-ligando al PPS que constituye el sustrato, estando dicha capa de activación recubierta por una capa de níquel depositada por depósito autocatalítico.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento según la invención que comprende además una etapa de metalización.

En un modo de realización, el tratamiento de metalización es un tratamiento por galvanoplastia.

50

**Ejemplo 1****I. Revestimiento mediante una capa de cobre de placas de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y de acrilonitrilo butadieno estireno/polycarbonato (ABS/PC).**

5 Este procedimiento de revestimiento mediante una capa de cobre de un sustrato de material no metálico se efectúa en 4 etapas (tratamiento oxidante químico con ácido nítrico/quelación y/o complejación/reducción/baño no electrolítico).

**I.1. Tratamiento oxidante químico con ácido nítrico**

10 Se lleva ácido nítrico puro a 50°C. En esta disolución, se sumergen durante 8 minutos placas de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) y de acrilonitrilo butadieno estireno/polycarbonato (ABS/PC). Las placas se lavan a continuación dos veces en un baño de agua (1 litro).

**I.2. Quelación y/o complejación de los iones de cobre**

Se solubiliza sulfato de cobre (23,7 g) en una disolución de agua (1000 ml) y amoníaco (30 ml). En este baño se sumergen las piezas que han sido sometidas al tratamiento oxidante químico de la etapa I.1 durante 15 minutos. Las piezas de ABS se lavan a continuación en una disolución de sosa 0,2 M.

**15 I.3. Tratamiento reductor de los iones de cobre**

Se disuelve borohidruro de sodio  $\text{NaBH}_4$  (0,316 g,  $0,8 \times 10^{-2}$  mol) en 25 ml de una disolución de sosa (NaOH) 0,1 M. Esta disolución se calienta a 80°C mediante un baño maría y las muestras se sumergen en ella. Después de 12 minutos, las muestras se han lavado con agua MilliQ antes de secarlas.

**I.4. Baño no electrolítico de cobre (Baño Mac-Dermid M Copper®)**

20 Se prepara una disolución que contiene 100 ml de la disolución M Copper® 85 B. A continuación, se añaden 40 ml de la disolución M Copper® 85 A, luego 30 ml de la disolución M Copper® 85 D, luego 2 ml de la disolución M Copper® 85 G y finalmente 5 ml de formaldehído al 37%. El nivel de la disolución se completa para alcanzar 1 litro de disolución. El baño se lleva a 60°C con agitación mecánica. Se introducen entonces las placas de ABS.

Las piezas se recubrirán con la película metálica de cobre químico después de 3 minutos de inmersión.

25 La capa de cobre es visible a simple vista.

**I.5. Baño no electrolítico de cobre**

30 En un modo de realización alternativo, el baño no electrolítico es una disolución preparada que contiene: 40 ml de la disolución PegCopper 100, 100 ml de la disolución PegCopper 200, 30 ml de PegCopper 400 y 2 ml de PegCopper 500 (productos comercializados por la sociedad PEGASTECH). A continuación se añaden 3,5 ml de PegCopper 600. El nivel se completa para alcanzar 1 litro con agua y la mezcla se lleva a 50°C con burbujeo. A continuación, se introducen las piezas que se van a tratar.

Las piezas se recubren con la película metálica de cobre químico después de 3 minutos de inmersión.

La capa de cobre es visible a simple vista.

**Ejemplo 2****35 II. Revestimiento para una capa de cobre de un sustrato de poliamida.**

El procedimiento de revestimiento se desarrolla con un sustrato formado por poliamida Minlon®.

**II.1. Tratamiento oxidante químico con ácido clorhídrico e isopropanol**

En una disolución acuosa que contiene agua 130 ml, ácido clorhídrico (37 M), 28 ml e isopropanol 55 ml, se sumerge el sustrato de poliamida a 28°C durante 17 minutos. El sustrato se lava a continuación con agua.

**40 II.2. Quelación y/o complejación de los iones de cobre**

Según un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, etapa I.2 se quelatan los iones de cobre en la superficie del sustrato.

**II.3 Tratamiento reductor de los iones de cobre**

Según el modo operatorio descrito en I.3 los iones de cobre quelatados se reducen en la superficie del sustrato.

45

#### **II.4. Baño no electrolítico de cobre**

Según un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, etapa I.4 o I.5., el sustrato de poliamida se recubre con una película metálica de cobre químico.

La capa de cobre es visible a simple vista.

#### **5 Ejemplo 3**

#### **III. Revestimiento con una capa de cobre de un sustrato de policarbonato**

El procedimiento de revestimiento se realiza con un sustrato de policarbonato Lexan®.

#### **III.1. Tratamiento oxidante químico con ácidos fuertes**

10 El sustrato de policarbonato se sumerge en una disolución que contiene una mezcla de ácidos fuertes (ácido nítrico al 34% y sulfúrico al 66%) a 25°C durante 5 minutos, y luego en un baño de ácido sulfúrico concentrado a 25°C durante 3 minutos. El conjunto se neutraliza en una disolución de potasa 5N a 65°C durante 5 minutos. El sustrato de policarbonato se lava a continuación con agua.

#### **III.2. Quelación y/o complejación de los iones de cobre**

15 Según un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, la etapa I.2 se quelatan los iones de cobre en la superficie del sustrato.

#### **III.3. Tratamiento reductor de los iones de cobre**

Según el modo operatorio descrito en I.3 se quelatan los iones reducidos en la superficie del sustrato.

#### **III.4. Baño no electrolítico de cobre**

20 Según un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1, etapa I.4 o I.5., el sustrato de policarbonato se recubre con una película metálica de cobre químico.

La capa de cobre es visible a simple vista.

#### **Ejemplo 4**

25 Se han realizado ensayos de adherencia según la norma NF ISO 2409/ NF T30-038 y ensayos de corrosión según la norma DIN ISO 9227 sobre los sustratos obtenidos en los ejemplos 1 a 3, y las prestaciones son conformes con las exigencias de estos ensayos y comparables a las prestaciones obtenidas con sustratos obtenidos según los procedimientos de la técnica anterior.

**REIVINDICACIONES**

- 1.** Procedimiento de revestimiento de una superficie de un sustrato de material no metálico mediante una capa metálica caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- a) se dispone de un sustrato de material no metálico,
- 5 b) se somete al menos una parte de al menos una superficie de dicho sustrato a un tratamiento físico o químico de aumento de la superficie específica,
- c) se somete la superficie de dicho sustrato tratada en la etapa b) a un tratamiento oxidante,
- d) se pone en contacto la superficie de dicho sustrato tratada en la etapa c), con una disolución que contiene al menos un ión de al menos un metal y su contraión, eligiéndose dicho metal entre el grupo formado por los metales de los grupos IB y VIII de la clasificación periódica de los elementos,
- 10 e) se obtiene un sustrato de los iones de al menos un metal fijados químicamente al material no metálico que forma el sustrato sobre al menos una parte de al menos una de sus superficies,
- f) se someten dichos iones de al menos un metal fijados químicamente al material no metálico que forma el sustrato sobre una superficie de dicho sustrato a un tratamiento reductor y se obtiene un sustrato que comprende átomos de al menos un metal fijados químicamente al material no metálico que forma el sustrato sobre al menos una parte de al menos una de sus superficies,
- 15 g) se pone en contacto la superficie que comprende partículas de al menos un metal obtenida en la etapa f) con una disolución que contiene iones de al menos un metal,
- h) se obtiene sobre la superficie tratada de dicho sustrato un revestimiento por una capa de al menos un metal, estando dichas etapas seguidas o precedidas eventualmente por una o varias etapas de lavado.
- 20 **2.** Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las etapas b) y c) se efectúan en una sola etapa b') y el tratamiento es un tratamiento oxidante.
- 3.** Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el metal de la etapa f) y el metal de los iones de la etapa g) son idénticos.
- 25 **4.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las etapas f) y g) se efectúan en una sola etapa f').
- 5.** Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa b) se realiza mediante tratamiento físico, preferentemente elegido entre el grupo de los tratamientos por impactos.
- 6.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las etapas b) o b') o c) se realizan mediante tratamiento oxidante.
- 30 **7.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el tratamiento oxidante se elige entre el grupo de los tratamientos oxidantes químicos, preferentemente el tratamiento oxidante químico es un tratamiento electroquímico.
- 8.** Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el metal del ión metálico utilizado en la etapa d) se elige entre los iones de cobre, plata, níquel, platino, paladio o cobalto, preferentemente entre los iones de cobre y de níquel.
- 35 **9.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tratamiento oxidante químico se elige entre el grupo formado por el reactivo de Fenton, la potasa alcohólica, un ácido fuerte, elegido preferentemente entre el grupo formado por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácido hipofosforoso, ácido oxálico, ácido acético, solos o en mezcla, la sosa, un oxidante fuerte, elegido preferentemente entre el grupo formado por  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{KClO}_3$ , solos o en mezcla, el ozono, solos o en combinaciones.
- 40 **10.** Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la disolución reductora comprende un agente reductor elegido entre el grupo formado por las disoluciones de borohidruro de sodio, de dimetilaminoborano o de hidrazina.
- 45 **11.** Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la disolución de la etapa f') comprende iones del metal, un agente que acompleja los iones del metal, un agente reductor y un regulador de pH.

- 12.** Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que previamente y entre cada etapa del procedimiento la superficie del sustrato y/o el sustrato se somete a uno o varios lavados con al menos una disolución de lavado, estando preferentemente la disolución de lavado agitada durante la puesta en contacto con la superficie del sustrato y/o el sustrato.
- 5 **13.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que comprende además una etapa de metalización, siendo preferentemente la etapa de metalización una etapa de tratamiento por galvanoplastia.