

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 559**

51 Int. Cl.:

C23C 18/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013** **E 13709443 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016** **EP 2825689**

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

30 Prioridad:

15.03.2012 EP 12159654

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

17.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MIDDEKE, HERMANN;
KUHMEISER, ENRICO y
SCHNEIDER, STEVE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 586 559 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

Proceso para metalizar superficies plásticas no conductoras

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para metalizar superficies plásticas eléctricamente no conductoras de artículos usando una solución de ataque químico libre de cromo hexavalente. La solución de ataque químico está basada en una solución de permanganato. Tras el tratamiento con la solución de ataque químico, los artículos se pueden metalizar por medio de procesos conocidos.

Antecedentes de la invención

10 Los artículos formados por plástico eléctricamente no conductor se pueden metalizar por medio de un proceso de metalizado sin electrodos. En este proceso, en primer lugar, se limpia el artículo y se somete a ataque químico, después se trata con un metal noble y finalmente se metaliza. El ataque químico normalmente se lleva a cabo por medio de ácido cromosulfúrico. El ataque químico sirve para hacer que la superficie del artículo esté receptiva frente al metalizado posterior, de manera que las superficies de los artículos se revistan bien con las soluciones respectivas en las etapas de tratamiento posteriores y el metal depositado finalmente tenga una adhesión de película suficiente sobre la superficie.

15 Para el ataque químico, la superficie de los artículos, por ejemplo formada por un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero de ABS) se somete a ataque químico usando ácido cromosulfúrico, de manera que se forman microcavernas superficiales en las cuales se deposita el metal y posteriormente se adhiere a ellas de manera firme. Tras el ataque químico, el plástico se activa para el metalizado sin electrodos por medio de un activador que comprende un metal noble, y después se metaliza sin electrodos. Posteriormente, también se puede aplicar una capa de metal más gruesa de forma electrolítica.

Las soluciones de ataque químico basadas en ácido cromosulfúrico, no obstante, son tóxicas y deberían por tanto sustituirse tan pronto como resulte posible.

25 La bibliografía describe intentos para sustituir las soluciones de ataque químico basadas en ácido cromosulfúrico por las que comprenden sales de permanganato.

El uso de permanganatos en un medio alcalino para el metalizado de tarjetas de circuito como vehículo de circuitos electrónicos se ha establecido durante mucho tiempo. Debido a que el estado hexavalente (manganato) que surge de la oxidación es soluble en agua y tiene suficiente estabilidad en condiciones alcalinas, el manganato, de manera similar al cromo trivalente, se puede oxidar electrolíticamente de nuevo hasta el agente oxidante original, en este caso el permanganato. El documento DE 196 11 137 A1 describe el uso de permanganato también para el metalizado de otros plásticos como material de tarjetas para circuito. Para el metalizado de plásticos de ABS, se ha descubierto que una solución de permanganato alcalino resulta inapropiada ya que no fue posible de este modo obtener una resistencia frente a la adhesión suficiente y fiable entre la capa metálica y el sustrato de plástico. Esta resistencia frente a la adhesión viene determinada por el "ensayo de descascarillado". Debería tener al menos un valor de 0,4 N/mm.

30 El documento EP 1 0010 52 divulga una solución de permanganato que se dice que resulta apropiada para su uso en galvanizado de plásticos. Las soluciones descritas en la presente memoria difieren en varios aspectos de la presente invención, por ejemplo ya que usan concentraciones muy ácidas y concentraciones de permanganato muy bajas (por ejemplo H_2SO_4 15 M y KMnO_4 0,05 M). El documento EP 1 0010 52 no informa sobre las resistencias frente a la adhesión que se pueden lograr mediante este pretratamiento. En los experimentos domésticos se ha mostrado que las resistencias frente a la adhesión están por debajo de un valor de 0,4 N/mm. Además, las soluciones descritas en el documento EP 1 0010 52 resultan inestables. Por tanto, no se puede lograr una calidad de metalizado constante.

45 Como alternativa al ácido cromosulfúrico, el documento WO 2009/023628 A2 propone soluciones fuertemente ácidas que comprenden una sal de permanganato de metal alcalino. La solución contiene aproximadamente 20 g/l de sal de permanganato de metal alcalino en un 40-85% en peso de ácido fosfórico. Dichas soluciones forman especies de manganeso coloidales (IV) que son difíciles de retirar. De acuerdo con el documento WO 2009/023628 A2, el efecto de los coloides, incluso tras un tiempo corto, es que el revestimiento de calidad adecuada no resulta posible. Para solucionar el problema, el documento WO 2009/023628 A2 propone el uso de fuentes de permanganato (VII) que no contienen ningún metal alcalino o iones de metal alcalino térreo. No obstante, la preparación de dichas fuentes de manganeso (VII) resulta costosa y no apropiada.

Por tanto, el ácido cromosulfúrico tóxico todavía se usa para el tratamiento de ataque químico de los plásticos.

55 Para aplicación a escala industrial de metalizado de superficies plásticas, los artículos se sujetan normalmente en rejillas. Estas son sistemas de vehículo metálico que permiten el tratamiento simultáneo de un gran número de artículos con soluciones sucesivas para las etapas de proceso individuales, y las últimas etapas para la deposición

electrolítica de una o más capas metálicas. Las rejillas están normalmente revestidas en sí mismas con plástico. Por tanto, las rejillas en principio constituyen un sustrato para los procesos de metalizado sobre superficies plásticas.

No obstante, el metalizado adicional de las rejillas resulta indeseable, ya que las capas metálicas tienen que retirarse de nuevo de las rejillas tras el revestimiento de los artículos. Esto significa un coste adicional y el inconveniente de la retirada, combinado con el consumo adicional de sustancias químicas. Además, la productividad de la planta de metalizado en este caso es menor, ya que las rejillas en primer lugar se tienen que desmetalizar antes de la recarga con los artículos.

En el caso de usar agentes de ataque químico que contienen ácido crómico, este problema se reduce mucho. Durante el ataque químico, el ácido crómico también penetra en la cubierta de plástico de las rejillas y se difunde hacia afuera de la misma durante las etapas de proceso posteriores, evitando de este modo el metalizado de la rejilla.

De este modo, si la intención es sustituir el ácido cromosulfúrico tóxico por el tratamiento de ataque químico de plásticos con etapas de proceso ambientalmente seguras, también resulta ventajoso evitar el metalizado no deseado de las rejillas.

El documento DE 195 10 855 C2 describe un proceso para un metalizado electrolítico parcial o selectivo de materiales no conductores. En este caso, el metalizado simultáneo de las rejillas se evita omitiendo las etapas de tratamiento con soluciones que favorecen la adsorción denominadas acondicionadores. No obstante, se enfatiza que el proceso para metalizar los materiales no conductores del documento DE 195 10 855 C2 resulta apropiado únicamente para el metalizado directo.

Descripción de los dibujos

Figura 1: Influencia del tiempo de tratamiento con solución de ataque químico sobre la resistencia frente a la adhesión.

Figura 2: Influencia del tiempo de tratamiento de artículos formados por una mezcla de ABS/PC con compuestos de glicol sobre la resistencia frente a la adhesión.

Figura 3: Influencia del tiempo de tratamiento de artículos formados por ABS y compuestos de glicol sobre la resistencia frente a la adhesión.

Figura 4: Relación entre la cantidad de dióxido de manganeso depositado sobre las superficies plásticas y la cantidad de paladio unido posteriormente a las superficies plásticas durante la etapa de proceso B) cuando se ha retirado dióxido de manganeso depositado de las superficies plásticas en el momento de la etapa de proceso A i).

Descripción de la invención

La presente invención, por tanto, se basa en el problema de que no ha sido posible hasta la fecha lograr el metalizado de artículos formados a partir de plástico eléctricamente no conductor de manera ambientalmente segura con una fiabilidad de proceso suficiente y resistencia frente a la adhesión de las capas metálicas aplicadas con posterioridad.

Por tanto, un objetivo de la presente invención consiste en encontrar soluciones de ataque químico para superficies plásticas eléctricamente no conductoras de artículos, siendo éstas no tóxicas pero proporcionando una resistencia frente a la adhesión suficiente de las capas metálicas aplicadas sobre la superficie plástica.

Este objetivo se logra mediante el siguiente proceso de acuerdo con la invención:

Proceso para metalizar superficies plásticas eléctricamente no conductoras de artículos, que comprende las etapas de proceso de:

A) ataque químico de la superficie plástica con una solución de ataque químico;

B) tratamiento de una superficie plástica con una solución de un coloide metálico o de un compuesto de un metal, estando el metal seleccionado entre metales del grupo de transición I de la Tabla Periódica de los Elementos y grupo de transición VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, y

C) metalizado de la superficie plástica con una solución de metalizado;

caracterizado por que la solución de ataque químico comprende una fuente de iones de permanganato, y un ácido en una concentración de 0,02-0,6 mol/l basado en un ácido monobásico.

Se comprende que los artículos en el contexto de la presente invención significan artículos que se han fabricado a partir de al menos un plástico eléctricamente no conductor o que se han cubierto con al menos una capa de al menos un plástico eléctricamente no conductor. Los artículos, de este modo, tienen superficies de al menos un

plástico eléctricamente no conductor. Se entiende que las superficies plásticas en el contexto de la presente invención significan estas superficies citadas de los artículos.

Las etapas del proceso de la presente invención se llevan a cabo en la secuencia especificada, pero no necesariamente en sucesión inmediata. Son posibles etapas de proceso adicionales y etapas de enjuague adicionales en cada caso, preferentemente con agua, llevadas a cabo entre las etapas.

El ataque químico de la superficie plástica de la invención con una solución de ataque químico que comprende una fuente de iones de permanganato (etapa de proceso A)) logra resistencias frente a la adhesión de la capa metálica o capas metálicas a aplicar a la superficie plástica más elevadas que mediante los tratamientos ya conocidos, por ejemplo con ácido cromosulfúrico. Para el ataque químico de la invención, se usa una solución de ataque químico que tiene una baja concentración de ácido y una elevada concentración de permanganato. Esto permite ajustar la formación de especies de dióxido de manganeso de manera que la estabilidad de la solución de ataque químico quede garantizada y se logre no obstante una resistencia frente a la adhesión excelente. La resistencia frente a la adhesión lograda por el ataque químico de la invención también es mucho más elevada que los procesos de ataque químico conocidos, basados en las soluciones de permanganato alcalinas o las soluciones de ataque químico con elevada concentración de ácido y baja concentración de permanganato.

Se han fabricado superficies plásticas a partir de al menos un plástico eléctricamente no conductor. En una realización de la presente invención, al menos un plástico eléctricamente no conductor está seleccionado entre el grupo que comprende un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero de ABS), una poliamida (PA), un policarbonato (PC) y una mezcla de un copolímero de ABS con al menos otro polímero adicional.

En una realización preferida de la invención, el plástico eléctricamente no conductor es un copolímero de ABS o una mezcla de un copolímero de ABS con al menos un polímero adicional. Al menos un polímero adicional es más preferentemente policarbonato (PC), que significa que se otorga preferencia particular a las mezclas de ABS/PC.

En una realización de la invención, la etapa de proceso A) puede transcurrir por medio del desarrollo de la siguiente etapa de proceso adicional siguiente:

tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato.

El tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato también se denomina en lo sucesivo protección de la rejilla. La protección de la rejilla puede tener lugar en diversos momentos durante el proceso de acuerdo con la invención.

En este momento, los artículos ya no se sujetan a la rejilla. La rejilla se trata de este modo sola, sin los artículos, con la solución que comprende una fuente de iones yodato.

En una realización adicional de la invención, la etapa de proceso A) puede ir precedida de la realización de la siguiente etapa de proceso adicional siguiente:

fijación del artículo o artículos a una rejilla.

Esta etapa de proceso adicional se denomina en lo sucesivo etapa de fijación. La fijación de los artículos a la rejilla permite el tratamiento simultáneo de un gran número de artículos con las soluciones sucesivas para las etapas de proceso individuales, y el establecimiento de la conexión de contacto eléctrico durante las últimas etapas para la deposición electrolítica de una o más capas metálicas. El tratamiento de los artículos mediante el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en un proceso de inmersión convencional, sumergiendo los artículos sucesivamente en el interior de soluciones en recipientes en los cuales tiene lugar el tratamiento respectivo. En este caso, los artículos se pueden sumergir en las soluciones ya sea fijados a las rejillas o albergados en tambores. Se prefiere la fijación a las rejillas. Las rejillas generalmente están revestidas en sí mismas con plástico. El plástico normalmente es poli(cloruro de vinilo) (PVC).

En una realización adicional de la invención, la protección de la rejilla se puede llevar a cabo antes de la etapa de fijación.

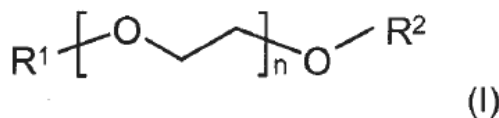
En una realización preferida de la invención, la etapa de proceso A) puede ir precedida de la realización de la siguiente etapa de proceso adicional siguiente:

tratamiento de la superficie plástica en una solución acuosa que comprende al menos un compuesto de glicol.

Esta etapa de proceso adicional se denomina en lo sucesivo etapa de pretratamiento. Esta etapa de pretratamiento aumenta la resistencia frente a la adhesión entre el plástico y la capa metálica.

Si la etapa de proceso A) ha sido precedida por la realización de la etapa de fijación, la etapa de pretratamiento se lleva a cabo entre la etapa de fijación y la etapa de proceso A).

Se entiende que un compuesto de glicol significa compuestos de la siguiente fórmula general (I):



en la que

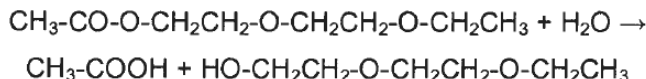
n es un número entero de 1 a 4; y

5 R^1 y R^2 son cada uno de forma independiente -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH(CH₂-CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃.

10 De acuerdo con la fórmula general (I), los compuestos de glicol incluyen los propios glicoles y los derivados de glicol. Los derivados de glicol incluyen éteres de glicol, ésteres de glicol y los ésteres de éteres de glicol. Los compuestos de glicol son disolventes.

15 Los compuestos de glicol preferidos son etilen glicol, dietilen glicol, acetato de éter monometílico de etilen glicol, acetato de éter monoetilico de etilen glicol, acetato de éter monopropílico de etilen glicol, acetato de éter monoetilico de dietilen glicol, acetato de éter monometílico de dietilen glicol, acetato de éter monopropílico de dietilen glicol, butil glicol, éter monobutílico de etilen glicol, diacetato de etilen glicol y sus mezclas. Se otorga preferencia particular al acetato de éter monoetilico de dietilen glicol, acetato de etilen glicol, diacetato de etilen glicol, butil glicol y sus mezclas.

20 En el caso de usar ésteres de glicol y ésteres de éter de glicol, resulta aconsejable mantener el pH de la solución acuosa del compuesto de glicol dentro del intervalo natural por medio de medidas apropiadas, con el fin de, en la medida de lo posible, evitar la hidrólisis para proporcionar el alcohol y ácido carboxílico. Un ejemplo es la hidrólisis de acetato de éter monoetilico de dietilen glicol:



25 La concentración de agua de la solución que comprende el compuesto de glicol, de igual forma, tiene una influencia sobre la hidrólisis de los ésteres de glicol y ésteres de éter de glicol. No obstante, la solución tiene que contener agua por dos motivos: en primer lugar para obtener una solución de tratamiento no combustible y en segundo lugar para ser capaz de ajustar la resistencia del ataque sobre la superficie plástica. Un disolvente puro, es decir 100% de un compuesto de glicol, disolvería la mayoría de los polímeros no reticulados o al menos dejaría una superficie inaceptable. Por tanto, se ha descubierto que resulta muy ventajoso tamponar la solución de un éster de glicol o un éster de éter de glicol y, de este modo, mantenerla dentro del intervalo de pH neutro, lo cual significa la eliminación de los protones obtenidos mediante hidrólisis del disolvente. Se ha descubierto que una mezcla de tampón de 30 fosfato resulta suficientemente apropiada para este fin. Los fosfatos de potasio fácilmente solubles permiten concentraciones suficientemente elevadas con buena capacidad tamponadora a concentraciones de disolvente de hasta un 40% en volumen.

35 El tiempo de tratamiento óptimo para la superficie plástica depende del plástico usado, la temperatura, y la naturaleza y concentración del compuesto de glicol. Los parámetros de tratamiento tienen una influencia sobre la adhesión entre la superficie plástica tratada y la capa metálica aplicada en las etapas de proceso aguas abajo. Las temperaturas elevadas o las concentraciones de los compuestos de glicol también influyen sobre la textura de la superficie plástica. En cualquier caso, debería ser posible para la etapa A) de ataque químico aguas abajo retirar el disolvente de la matriz de plástico de nuevo, ya que las etapas de proceso posteriores, más particularmente la activación de la etapa de proceso B), se ven de lo contrario interrumpidas.

40 El proceso de acuerdo con la invención proporciona resistencias de adhesión de al menos 0,8 N/mm, lo cual está bastante por encima del valor mínimo requerido de 0,4 N/mm. El tiempo de tratamiento en la etapa de pretratamiento está entre 1 y 30 minutos, preferentemente entre 5 y 20 minutos y más preferentemente entre 7 y 15 minutos.

45 La temperatura de tratamiento está entre 20°C y 70°C, dependiendo de la naturaleza del disolvente o mezcla de disolventes usada. Se otorga preferencia a una temperatura de tratamiento entre 20°C y 50°C, se otorga preferencia particular a una temperatura de tratamiento entre 20°C y 45°C.

El tratamiento de las superficies plásticas en la etapa de pretratamiento se puede llevar a cabo en una solución acuosa que comprende un compuesto de glicol o en una solución acuosa que comprende dos o más compuestos de glicol diferentes. La concentración total de los compuestos de glicol en la solución acuosa es de un 5% en volumen -

50% en volumen, preferentemente de un 10% en volumen - 40% en volumen y más preferentemente de un 20% en volumen - un 40% en volumen. Si dicha solución contiene un compuesto de glicol, la concentración total corresponde a la concentración de este compuesto de glicol. Si dicha solución contiene dos o más compuestos de glicol diferentes, la concentración total corresponde a la suma total de las concentraciones de todos los componentes de glicol presentes. En el contexto de la solución que contiene al menos un compuesto de glicol, se comprende siempre que los números de concentración para el compuesto de glicol/compuestos de glicol en % significan una concentración en % en volumen.

Por ejemplo, para el pretratamiento de las superficies plásticas de ABS, se ha descubierto que una solución de un 15% en volumen de acetato de éter monoetilico de dietilen glicol en una mezcla con un 10% en volumen de butil glicol a 45°C resulta ventajoso (véase Ejemplo 1). El primer disolvente de la presente memoria sirve para generar resistencia frente a la adhesión, mientras que el segundo, como tensioactivo no iónico, aumenta la aptitud de humectación y contribuye a retirar cualquier suciedad presente a partir de la superficie plástica.

Para el pretratamiento de las mezclas de ABS/PC, por ejemplo Bayblend T45 o Bayblend T65PG, se ha descubierto que una solución de un 40% en volumen de acetato de éter monoetilico de dietilen glicol en agua a temperatura ambiente resulta más ventajosa, ya que permite una resistencia frente a la adhesión más elevada de las capas metálicas aplicadas en el caso de estos plásticos (véase Ejemplo 2).

En una realización adicional de la invención, la protección de la rejilla se puede llevar a cabo entre la etapa de fijación y la etapa de pretratamiento.

En una realización adicional de la invención, la protección de la rejilla se puede llevar a cabo entre la etapa de pretratamiento y la etapa de proceso A).

En estos momentos, los artículos ya se han fijado a la rejilla. La rejilla, de este modo, se trata junto con los artículos con la solución que comprende una fuente de iones yodato. La expresión "la rejilla se trata con una solución que comprende una fuente de iones yodato" y el "tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato" en el contexto de la invención significan que la protección de la rejilla puede tener lugar sola, sin los artículos (por ejemplo, cuando la protección de la rejilla tiene lugar antes de la etapa de fijación), o que la protección de la rejilla pueda tener lugar junto con los artículos (por ejemplo, cuando la protección de la rejilla tiene lugar en algún momento después de la etapa de fijación).

Independientemente, de si la protección de la rejilla tiene lugar sola o junto con los artículos, conduce a la protección de la carcasa de plástico de las rejillas frente a la deposición del metal mientras los artículos que se fijan a las rejillas durante la etapa de fijación se someten a metalizado. La protección de la rejilla garantiza que la carcasa de plástico de las rejillas no se metalice en las últimas etapas de proceso B) a C), lo que significa que las rejillas permanecen libres de metal. Este efecto es particularmente pronunciado sobre la carcasa de PVC de las rejillas.

El tratamiento de ataque químico de la invención en la etapa de proceso A) se lleva a cabo en una solución de ataque químico que contiene una fuente de iones de permanganato. La fuente de iones de permanganato está seleccionada entre permanganatos de metal alcalino. Los permanganatos de metal alcalino están seleccionados entre el grupo que comprende permanganato de potasio y permanganato de sodio. La fuente de iones de permanganato está presente en la solución de ataque químico en una concentración entre 30 g/l y 250 g/l, preferentemente entre 30 g/l y 180 g/l, más preferentemente entre 90 g/l y 180 g/l, más preferentemente entre 90 g/l y 110 g/l e incluso más preferentemente entre 70 g/l y 100 g/l. Debido a su solubilidad, el permanganato de potasio está presente en la solución de ataque químico en una concentración de hasta 70 g/l. El permanganato de sodio puede estar presente en la solución de ataque químico en una concentración de hasta 250 g/l. El límite de concentración para cada una de estas dos sales es normalmente de 30 g/l. El contenido de permanganato de sodio está preferentemente entre 90 g/l y 180 g/l.

La solución de ataque químico es ácida, lo que significa que contiene un ácido. Sorprendentemente, las soluciones de permanganato alcalinas, según se usan rutinariamente en la industria de tarjetas para circuito como solución de ataque químico, no resultan apropiadas para la presente invención, ya que no proporcionan la resistencia frente a la adhesión suficiente entre la superficie plástica y la capa metálica.

Los ácidos que se usan en la solución de ataque químico son preferentemente ácidos inorgánicos. El ácido inorgánico en la solución de ataque químico en la etapa de proceso A) está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. La concentración de ácido fosfórico no debe ser demasiado elevada, ya que la solución de ataque químico de lo contrario no es estable. La concentración de ácido está entre 0,02-0,6 mol/l basado en el ácido monobásico. Preferentemente, está entre 0,06 y 0,45 mol/l, más preferentemente entre 0,07 y 0,30 mol/l, basado en cada caso en un ácido monobásico. Se otorga preferencia al uso de ácido sulfúrico en una concentración entre 0,035 y 0,15 mol/l, lo que corresponde a una concentración de ácido entre 0,07 y 0,30 mol/l basado en un ácido monobásico.

En una realización adicional, la solución de ataque químico solo contiene una fuente de iones de permanganato como se ha descrito anteriormente y un ácido como se ha descrito con anterioridad. En esta realización, la solución de ataque químico no contiene ningún ingrediente adicional.

La solución de ataque químico puede emplearse a temperaturas entre 30°C y 90°C, preferentemente entre 55°C y 75°C. Se ha descubierto que también se pueden lograr resistencias frente a la adhesión suficientemente elevadas entre las capas metálicas y las superficie plásticas a bajas temperaturas entre 30°C y 55°C. En ese caso, no obstante, no es posible garantizar que todo el disolvente procedente del tratamiento con compuesto de glicol en la etapa de pretratamiento se haya retirado de la superficie plástica. Esto es particularmente cierto para ABS puro. De este modo, si la etapa de pretratamiento en el proceso de acuerdo con la invención se ejecuta, las temperaturas en la etapa de proceso A) aguas abajo deberían escogerse en un nivel más elevado, concretamente dentro del intervalo de 55°C a 90°C, preferentemente dentro del intervalo de 55°C a 75°C. El tiempo de tratamiento óptimo depende de la superficie plástica que se trate y la temperatura seleccionada de la solución de ataque químico. Para superficies plásticas de ABS y ABS/PC, la mejor resistencia frente a la adhesión entre la superficie plástica y la capa metálica posteriormente aplicada se logra a un tiempo de tratamiento entre 5 y 30 minutos, preferentemente entre 10 y 25 minutos y más preferentemente entre 10 y 15 minutos. Un tiempo de tratamiento más largo de 30 minutos generalmente no conduce a mejoras adicionales en las resistencias frente a la adhesión.

Una solución de permanganato ácida es muy reactiva a temperaturas elevadas, por ejemplo a 70°C. La reacción de oxidación con la superficie plástica forma después muchas especies de manganeso (IV) que precipitan. Estas especies de manganeso (IV) son predominantemente óxidos de manganeso (IV) u óxidos hidratados y se denominan en lo sucesivo simplemente dióxido de manganeso.

El precipitado de dióxido de manganeso tiene un efecto disruptor del metalizado posterior si queda sobre la superficie plástica. Durante la activación en la etapa de proceso B), garantiza que las regiones de la superficie plástica no se cubran con coloide metálico o dé lugar a una rugosidad inaceptable de la capa metálica a aplicar en las etapas de proceso posteriores.

El dióxido de manganeso también cataliza la reacción del permanganato con agua y, de este modo, puede conducir a inestabilidad de la solución de ataque químico. La solución de ataque químico debería, por tanto, ventajosamente, mantenerse libre de dióxido de manganeso. Se ha descubierto que, sorprendentemente, la formación de especies de dióxido de manganeso que son difíciles de retirar disminuye apreciablemente cuando la concentración de ácido seleccionada en la solución de ataque químico es baja y la concentración de permanganato seleccionada es elevada.

El análisis regular, generalmente diario, de los constituyentes de la solución de ataque químico es ventajoso con el fin de optimizar la fiabilidad del proceso. Esto incluye la valoración del ácido para obtener la concentración de ácido original, y la determinación fotométrica de la concentración de permanganato. Lo último se puede llevar a cabo con un fotómetro simple. La luz procedente de los diodos emisores de luz verde (longitud de onda $\lambda = 520$ nm) corresponde de forma bastante precisa al máximo de absorción de permanganato. Los consumos después tienen que sustituirse de acuerdo con los datos analíticos. Los experimentos han mostrado que, a la temperatura de operación recomendada para la etapa de proceso A), dentro de un tiempo de reacción de 10 minutos, se forma de aproximadamente 0,7 g/m² a 1,2 g/m² de dióxido de manganeso sobre la superficie de los plásticos de ABS. En comparación con las pérdidas que resultan del arrastre de la solución de permanganato por los artículos, este consumo en la reacción superficial es despreciable.

La solución de ataque químico de la invención no contiene cromo o compuesto de cromo; la solución de ataque químico no contiene ni iones de cromo (III) ni iones de cromo (VI). La solución de ataque químico de la invención, de este modo, se encuentra libre de cromo o compuestos de cromo; la solución de ataque químico está libre de iones de cromo (III) e iones de cromo (VI).

En una realización adicional, los artículos, tras el tratamiento con permanganato en la etapa de proceso A), se limpian mediante enjuague de la solución de permanganato en exceso. El enjuague se lleva a cabo en una o más, preferentemente tres, etapas de enjuague con agua.

En una realización preferida de la invención, se lleva a cabo la siguiente etapa de proceso adicional entre las etapas de proceso A) y B):

A i) tratamiento de la superficie plástica en una solución que comprende un agente reductor para dióxido de manganeso.

La etapa A i) de proceso adicional también se denomina tratamiento de reducción. Este tratamiento de reducción reduce el dióxido de manganeso que se adhiere a las superficies plásticas a iones de manganeso (II) solubles en agua. El tratamiento de reducción se lleva a cabo tras el tratamiento de permanganato en la etapa de proceso A) y opcionalmente tras el enjuague. Para este fin, se usa una solución ácida de un agente reductor. El agente reductor está seleccionado entre el grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y agua oxigenada. Se otorga preferencia a una solución ácida de agua oxigenada debido a que el agua oxigenada no es ni tóxica ni formadora de complejos. El contenido de agua oxigenada en la solución del tratamiento de reducción (solución de reducción) está entre 25 ml/l y 35 ml/l de una solución de agua oxigenada al 30% (% en peso), preferentemente de 30 ml/l de una solución de agua oxigenada al 30% (% en peso).

El ácido usado en la solución de reducción es un ácido inorgánico, preferentemente ácido sulfúrico. La

concentración de ácido es de 0,5 mol/l a 5,0 mol/l, preferentemente de 1,0 mol/l a 3,0 mol/l, más preferentemente de 1,0 mol/l a 2,0 mol/l, basado en cada caso en un ácido monobásico. En el caso del uso de ácido sulfúrico, se otorga preferencia particular a concentraciones de 50 g/l de ácido sulfúrico de 96% a 100 g/l de ácido sulfúrico de 96%, lo que corresponde a una concentración de ácido de 1,0 mol/l a 2,0 mol/l basado en un ácido monobásico.

- 5 El tratamiento de reducción retira el precipitado de dióxido de manganeso que evita el metalizado de los artículos. Como resultado de ello, el tratamiento de reducción de la etapa de proceso A i) favorece el cubrimiento continuo y homogéneo de los artículos con la capa metálica deseada y favorece la resistencia frente a la adhesión y la suavidad de la capa metálica aplicada a los artículos.

- 10 El tratamiento de reducción de la etapa de proceso A i), de igual forma, tiene un efecto ventajoso sobre el metalizado de la carcasa de plástico de la rejilla. Se evita el cubrimiento no deseado de la carcasa de plástico con paladio durante la etapa de proceso B). Este efecto es particularmente pronunciado cuando la solución de reducción comprende un ácido inorgánico fuerte, preferentemente ácido sulfúrico. Se prefiere agua oxigenada con respecto a sulfato de hidroxilaluminio o cloruro en la solución de reducción también porque evita mejor el metalizado de la rejilla.

- 15 El tratamiento de reducción en la etapa de proceso A i) se lleva a cabo a una temperatura entre 30°C y 50°C, preferentemente de 40°C a 45°C. El tratamiento de reducción se lleva a cabo durante un período de 1 a 10 minutos, preferentemente entre 3 y 6 minutos. Con el fin de lograr protección suficiente de las rejillas antes de la activación, resulta ventajoso aumentar el tiempo de tratamiento en la solución de reducción de 3 a 10 minutos, preferentemente de 3 a 6 minutos.

- 20 El agente reductor de agua oxigenada tiene que sustituirse de vez en cuando. El consumo de agua oxigenada se puede calcular a partir de la cantidad de dióxido de manganeso unido a las superficies plásticas. En la práctica, es suficiente observar el desprendimiento de gas durante el transcurso de la reacción de reducción durante la etapa de proceso A i) y medir la cantidad original de agua oxigenada, por ejemplo de 30 ml/l de una solución al 30%, cuando se interrumpe el desprendimiento de gas. A una temperatura de operación elevada de la solución de reducción, por ejemplo a 40°C, la reacción es rápida y es completa tras un minuto como máximo.

- Además, se ha descubierto que, sorprendentemente, en el caso de deposición de una cantidad creciente de dióxido de manganeso sobre la superficie plástica en la etapa de proceso A) (ataque químico), el cubrimiento de la superficie plástica con un coloide metálico en la activación última (etapa de proceso B)) aumenta cuando se retira el dióxido de manganeso depositado a partir de la superficie plástica que existe entre ellos, en la etapa de proceso A i) (tratamiento de reducción). Esta relación se muestra en la Figura 4. Como se describe en la sección que se refiere a esta etapa de proceso A) (ataque químico), concentraciones elevadas de ácido sulfúrico en la solución de ataque químico conducen a la deposición ventajosa de una cantidad creciente de dióxido de manganeso sobre la superficie plástica. Al mismo tiempo, concentraciones elevadas de ácido sulfúrico en la solución de ataque químico, no obstante, también tienen los efectos adversos de que la cantidad creciente de dióxido de manganeso impide
30 (tratamiento de reducción). Esta relación se muestra en la Figura 4. Como se describe en la sección que se refiere a esta etapa de proceso A) (ataque químico), concentraciones elevadas de ácido sulfúrico en la solución de ataque químico conducen a la deposición ventajosa de una cantidad creciente de dióxido de manganeso sobre la superficie plástica. Al mismo tiempo, concentraciones elevadas de ácido sulfúrico en la solución de ataque químico, no obstante, también tienen los efectos adversos de que la cantidad creciente de dióxido de manganeso impide
35 indistintamente la estabilidad de la solución de ataque químico, y es preciso retirar los depósitos de dióxido de manganeso de nuevo en gran medida a partir de la superficie plástica tras el ataque químico (etapa de proceso A)). El nivel de concentración de ácido sulfúrico en la solución de ataque químico conduce de este modo a los efectos opuestos que tienen efectos tanto positivos como negativos sobre la calidad de la capa metálica que se aplica de forma final sobre la superficie plástica. El intervalo de concentración del ácido inorgánico especificado en la sección que se refiere a la etapa de proceso A) (ataque químico), y particularmente al ácido sulfúrico en la solución de ataque químico, es de este modo la ventana de concentración dentro de la cual se evitan de manera muy sustancial los efectos adversos, al tiempo que se presentan los efectos ventajosos de la mejor manera posible.

En una realización adicional de la invención, la protección de la rejilla se puede llevar a cabo entre la etapa de proceso A) y la etapa de proceso B), preferentemente entre las etapas de proceso A i) y A ii).

- 45 Independientemente del tiempo de protección de la rejilla entre los tiempos descritos en el proceso de acuerdo con la invención, conduce a protección de la carcasa de plástico de las rejillas a partir de la deposición de metal, al tiempo que se produce el metalizado de los artículos que se fijan a las rejillas durante la etapa de fijación.

- La etapa de proceso de protección de la rejilla se lleva a cabo por medio de tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato. Preferentemente, la protección de la rejilla se lleva a cabo mediante
50 tratamiento de la rejilla con una solución que comprende iones yodato.

El tratamiento con iones yodato es particularmente ventajoso cuando la etapa de proceso B ii), en una realización de la invención, consiste en el metalizado sin electrodo de los artículos en una solución de metalizado.

- Los iones yodato son de estabilidad suficiente en solución acuosa y se consumen únicamente a través de arrastre. Generalmente, el efecto de la protección de la rejilla aumenta al aumentar la concentración de los iones yodato y con la temperatura de operación de enjuague. La protección de la rejilla se ejecuta a una temperatura de 20°C a 70°C, más preferentemente de 45°C a 55°C. Las fuentes de iones yodato son yodatos metálicos. Los yodatos metálicos se seleccionan entre el grupo que consiste en yodato de sodio, yodato de potasio, yodato de magnesio, yodato de calcio y sus hidratos. La concentración de yodatos metálicos está entre 5 g/l y 50 g/l, preferentemente de 15 g/l a 25

g/l. La duración del tratamiento de la rejilla con iones yodato está entre 1 y 20 minutos, preferentemente entre 2 y 15 minutos y más preferentemente entre 5 y 10 minutos.

La solución que comprende una fuente de iones yodato puede además comprender un ácido. Se prefieren ácidos inorgánicos. Los ácidos inorgánicos están seleccionados entre el grupo que comprende en ácido sulfúrico y ácido fosfórico, preferentemente ácido sulfúrico. La concentración de ácido es de 0,02 mol/l a 2,0 mol/l, preferentemente de 0,06 mol/l a 1,5 mol/l, más preferentemente de 0,1 mol/l a 1,0 mol/l, basado en cada caso en un ácido monobásico. En el caso de uso de ácido sulfúrico, se otorga preferencia particular a concentraciones de 5 g/l de ácido sulfúrico de 96% a 50 g/l de ácido sulfúrico de 96%, lo cual corresponde a una concentración de ácido de 0,1 mol/l a 1,0 mol/l, basado en un ácido monobásico.

La composición descrita de la solución que comprende una fuente de iones yodato y la temperatura y duración del tratamiento de la rejilla son independientes de la articulación del proceso de acuerdo con la invención en el cual tiene lugar la protección de la rejilla.

Además, el tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato muestra un efecto de reserva. El efecto de protección de las rejillas, concretamente la prevención de la deposición de metal sobre las rejillas, continua durante uno o más ciclos de metalizado. Se comprende que un ciclo de metalizado en el contexto de la presente invención significa un proceso de metalizado que incluye opcionalmente la etapa de fijación, opcionalmente la etapa de pretratamiento y las etapas de proceso A) a C), pero no el tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato. En cada ciclo de metalizado, los artículos no metalizados se fijan a las rejillas y se usan para producir artículos metalizados. Se lleva a cabo el proceso de acuerdo con la invención que comprende el tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato, y después se llevan a cabo de uno a cuatro ciclos de metalizado. Durante el proceso de acuerdo con la invención y durante los ciclos de metalizado, se metalizan los artículos. La rejilla no se metaliza ni durante el proceso de acuerdo con la invención ni durante los ciclos de metalizado posteriores, incluso aunque los ciclos de metalizado no incluyan el tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato. El tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato durante el proceso de acuerdo con la invención es suficiente para evitar el metalizado de las rejillas incluso durante uno a cuatro ciclos de metalizado posteriores.

El tratamiento de la rejilla con una solución que comprende una fuente de iones yodato evita el metalizado de la rejilla, al tiempo que se revisten las superficies plásticas eléctricamente no conductoras de los artículos con metal. La rejilla permanece de este modo libre de metal durante el proceso de acuerdo con la invención. Con el proceso de acuerdo con la invención, no es necesario liberar las rejillas de metal de nuevo después del uso, ya que las rejillas no se metalizan como resultado del tratamiento de la invención con iones yodato y, de este modo, permanecen libres de metal. De este modo, tras llevar a cabo el proceso de metalizado y la retirada de los artículos metalizados de las rejillas, se pueden devolver las rejillas inmediatamente al ciclo de producción sin tratamiento adicional y se pueden usar para el metalizado de artículos adicionales.

No se requieren etapas adicionales de limpieza y ataque químico para el des-metalizado de las rejillas. Esto también reduce el gasto de la eliminación de aguas residuales. Además, se consume una pequeña cantidad de sustancias químicas. La productividad de la planta de metalizado también mejora, dado que, con un número concreto de rejillas disponibles, se puede tratar un número mayor de artículos para metalizado.

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

El metal del coloide metálico o el compuesto de metal se escogen entre el grupo que comprende los metales del grupo I de transición de la Tabla Periódica de los Elementos (PTE) y el grupo VIII de transición de la TPE.

El metal del grupo VIII de transición de la TPE está seleccionado entre el grupo que comprende paladio, platino, iridio, rodio y una mezcla de dos o más de estos metales. El metal del grupo I de transición de la TPE está seleccionado entre el grupo que consiste en oro, plata y una mezcla de estos metales.

Un metal preferido en el coloide metálico es paladio. El coloide metálico se estabiliza con el coloide protector. El coloide protector está seleccionado entre el grupo que comprende coloides protectores metálicos, coloides protectores orgánicos y otros coloides protectores. Como coloide protector metálico, se otorga preferencia a los iones de estaño. El coloide protector orgánico está seleccionado entre el grupo que comprende poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona y gelatina, preferentemente poli(alcohol vinílico).

En una realización preferida de la invención, la solución del coloide metálico en la etapa de proceso B) es una solución de activador 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 preferida de paladio es cloruro de paladio. Una sal preferida de estaño (II) es cloruro de estaño (II). El ácido inorgánico puede consistir en ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, preferentemente ácido clorhídrico. La solución de coloide se forma a través de la reducción de cloruro de paladio hasta paladio con ayuda del cloruro de estaño (II). La conversión de cloruro de paladio en coloide es completa; por tanto, la solución de coloide no contiene más cloruro de paladio. La concentración de paladio es 5 mg/l - 100 mg/l, preferentemente de 20 mg/l - 50 mg/l y más preferentemente de 30 mg/l - 45 mg/l, basado en Pd^{2+} . La

concentración de cloruro de estaño (II) es de 0,5 g/l - 10 g/l, preferentemente de 1 g/l - 5 g/l y más preferentemente de 2 g/l - 4 g/l, basado en Sn^{2+} . La concentración de ácido clorhídrico es de 100 ml/l - 300 ml/l (37% en peso de HCl). Además, la solución de coloide de paladio/estaño comprende adicionalmente iones de estaño (IV) que se forman a través de oxidación de los iones de estaño (II). La temperatura de la solución de coloide durante la etapa de proceso B) es de 20°C - 50°C y preferentemente de 35°C - 45°C. El tiempo de tratamiento con la solución de activador es de 0,5 minutos - 10 minutos, preferentemente de 2 minutos - 5 minutos y más preferentemente de 3 minutos - 5 minutos.

En una realización adicional de la invención, en la etapa de proceso B), se usa la solución de un compuesto de un metal en lugar del coloide metálico. La solución de un compuesto de metal usada es una solución que comprende un ácido y una sal metálica. El metal de la sal de metal consiste en uno o más de los metales listados anteriormente de los grupos de transición I y VIII de la TPE. La sal de metal puede ser una sal de paladio, preferentemente cloruro de paladio, sulfato de paladio o acetato de paladio, o una sal de plata, preferentemente acetato de plata. El ácido es preferentemente ácido clorhídrico. Alternativamente, también es posible usar un complejo de metal, por ejemplo una sal de complejo de paladio, tal como una sal de un complejo de paladio-aminopiridina. El compuesto de metal en la etapa de proceso B) está presente en una concentración de 40 mg/l a 80 mg/l, basado en el metal. La solución del compuesto metálico se puede emplear a una temperatura de 25°C a 70°C, preferentemente de 25°C. El tiempo de tratamiento con la solución de un compuesto metálico es de 0,5 minutos - 10 minutos, preferentemente de 2 minutos - 6 minutos y más preferentemente de 3 minutos - 5 minutos.

Entre las etapas de proceso A) y B), se puede llevar a cabo la siguiente etapa de proceso adicional:

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

Se otorga preferencia a la ejecución de la etapa de proceso A ii) entre las etapas de proceso A i) y B). Si, en el proceso de acuerdo con la invención, la etapa de proceso A i) va seguida de la protección de las rejillas, se lleva a cabo la etapa de proceso A ii) más preferentemente entre la protección de la rejilla y la etapa de proceso B).

El tratamiento de las superficies plásticas en la etapa de proceso A ii) también se denomina inmersión preliminar, y la solución ácida acuosa se usa como solución de inmersión preliminar. La solución de inmersión preliminar tiene la misma composición que la solución de coloide en la etapa de proceso B), sin la presencia del metal en el coloide y su coloide protector. La solución de inmersión preliminar, en el caso de usar una solución de coloide de paladio/estaño en la etapa de proceso B), comprende exclusivamente ácido clorhídrico si la solución de coloide comprende de igual forma ácido clorhídrico. Para la inmersión preliminar, resulta suficiente una breve inmersión en la solución de inmersión preliminar a temperatura ambiente. Sin enjuagar las superficies plásticas, se tratan de forma adicional directamente con la solución de coloide de la etapa de proceso B) tras el tratamiento en la solución de inmersión preliminar.

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

Tras el tratamiento de las superficies plásticas con el coloide metálico o el compuesto metálico en la etapa de proceso B), estas se pueden enjuagar.

En una realización adicional de la invención, las siguientes etapas de proceso adicionales se llevan a cabo entre las etapas de proceso B) y C):

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

B ii) metalizado sin electrodos la superficie plástica en una solución de metalizado.

La realización se muestra esquemáticamente en la Tabla 1.

Tabla 1: Realización de metalizado plástico

Etapas de proceso	Constituyentes	Tiempo	Temperatura
A) Ataque químico	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	5-15 minutos	70°C
A i) Reducción	100 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de agua oxigenada, 30% en peso	1 minuto	45°C
A ii) Inmersión preliminar	Ácido clorhídrico, aproximadamente 10% en peso	1 minuto	20°C

Etapas de proceso	Constituyentes	Tiempo	Temperatura
B) Activación	Coloide paladio/estaño en solución de ácido clorhídrico	3-6 minutos	20-45°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico (5%)	2-6 minutos	40-50°C
B ii) Deposición de metal sin electrodo	Metalizado de níquel o metalizado de cobre químicamente reductor	6-20 minutos	30-50°C
C) Deposición de metal	Por ejemplo, metalizado de níquel o metalizado de cobre electroquímico	15-70 minutos	20-35°C

Estas etapas de proceso adicionales B i) y B ii) se emplean cuando los artículos se metalizan por medio de un proceso de metalizado sin electrodo, es decir, se tiene que aplicar una primera capa metálica a las superficies plásticas mediante un proceso sin electrodo.

Si la activación en la etapa de proceso B) se ha llevado a cabo con un coloide metálico, se tratan las superficies plásticas de la etapa de proceso B i) con una solución de acelerador con el fin de retirar los constituyentes del coloide en la solución de coloide, por ejemplo un coloide protector, a partir de las superficies plásticas. Si el coloide de la solución de coloide en la etapa de proceso B) es un coloide de paladio/estaño, la solución de acelerador usada es preferentemente una solución acuosa de un ácido. El ácido está seleccionado, por ejemplo, entre el grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido cítrico y ácido tetrafluorobórico. En el caso de un coloide de paladio/estaño, la solución de acelerador contribuye a retirar los compuestos de estaño que sirven como el coloide protector.

Alternativamente, en la etapa de proceso B i), se lleva a cabo un tratamiento reductor cuando, en la etapa de proceso B), se ha usado una solución de un compuesto metálico en lugar de un coloide metálico para la activación. La solución reductora usada para este fin comprende entonces, si la solución del compuesto metálico fue una solución de ácido clorhídrico de cloruro de paladio o una solución ácida de sal de plata, ácido clorhídrico y cloruro de estaño (II). La solución reductora también puede comprender otro agente reductor, tal como NaH_2PO_2 o además un borano o borohidruro, tal como un borano de metal alcalino o un borano de metal alcalino térreo o dimetilaminoborano. Se otorga preferencia al uso de NaH_2PO_2 en la solución reductora.

Tras la aceleración o tratamiento con la solución reductora en la etapa de proceso B i), las superficies plásticas se pueden enjuagar en primer lugar.

La etapa de proceso B i) y opcionalmente una o más etapas de enjuagado van seguidas de la etapa de proceso B ii), en la que las superficies plásticas se metalizan sin electrodos. El metalizado de níquel sin electrodos se logra, por ejemplo, usando un baño de níquel convencional que comprende, entre otros, sulfato de níquel, un hidrofosfito, por ejemplo hidrofosfito de sodio, como agente reductor, y también agentes orgánicos de formación de complejos y agentes para el ajuste de pH (por ejemplo un tampón). El agente reductor usado puede, de igual forma, ser dimetilaminoborano o una mezcla de hidrofosfito y dimetilaminoborano.

Alternativamente, es posible usar un baño de cobre sin electrodos para el metalizado de cobre sin electrodos, comprendiendo el baño de cobre sin electrodos normalmente una sal de cobre, por ejemplo sulfato de cobre o hidrofosfito de cobre, y también un agente reductor, tal como formaldehído o una sal de hidrofosfito, por ejemplo una sal de metal alcalino o amonio, o ácido hidrofosforoso, y adicionalmente uno o más agentes de formación de complejos tales como ácido tartárico, y también un agente de ajuste de pH tal como hidróxido de sodio.

La superficie que se ha vuelto después conductora se puede metalizar posteriormente por vía electrolítica con el fin de obtener una superficie funcional o decorativa.

La etapa C) del proceso de acuerdo con la invención es el metalizado de la superficie plástica con una solución de metalizado. El metalizado en la etapa de proceso C) se puede llevar a cabo de forma electrolítica. Para el metalizado electrolítico, es posible usar cualesquiera baños de deposición de metal deseados, por ejemplo para la deposición de níquel, cobre, plata, oro, estaño, cinc, hierro, plomo o sus aleaciones. Dichos baños de deposición resultan familiares para los expertos en la técnica. Normalmente, se usa un baño de níquel Watts como baño de níquel brillante, que comprende sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, y también sacarina como aditivo. Un ejemplo de una composición usada como baño de cobre brillante es una que comprende sulfato de cobre, ácido sulfúrico, cloruro sódico y compuestos de azufre orgánicos en los cuales el azufre está en un estado de oxidación bajo, por ejemplo, sulfuros orgánicos o disulfuros, como aditivos.

El efecto del metalizado de la superficie plástica en la etapa de proceso C) es que la superficie plástica se reviste con metal, estando seleccionado el metal entre los metales listados anteriormente para los baños de deposición.

En una realización adicional de la invención, tras la etapa de proceso C), se lleva a cabo la siguiente etapa de proceso adicional:

C i) almacenar la superficie plástica metalizada a temperatura elevada.

En todos los procesos de eletrometalizado en los cuales se reviste un no conductor gracias a un medio químico-húmedo con metal, la resistencia frente a la adhesión entre el metal y el sustrato plástico aumenta en el primer período tras la aplicación de la capa metálica. A temperatura ambiente, este proceso se completa tras aproximadamente tres días. Esto se puede acelerar de forma considerable por medio de almacenamiento a temperatura elevada. El proceso se completa tras aproximadamente una hora a 80°C. Se asume que la baja resistencia frente a la adhesión inicial viene provocada por una fina capa de agua que se deposita en la frontera entre el metal y el sustrato no conductor y que impide la formación de fuerzas electrostáticas.

Se ha descubierto que el ataque químico de la invención con solución de permanganato (etapa de proceso A)) da lugar a una estructura de la superficie plástica que permite un área de contacto del plástico con la capa metálica mayor que, por ejemplo, un pre-tratamiento convencional con ácido cromosulfúrico. Este también es el motivo por el cual se logran resistencias frente a la adhesión más elevadas en comparación con el tratamiento con ácido cromosulfúrico (véase los Ejemplos 2 y 3). No obstante, la superficie más suave, en ocasiones proporciona una resistencia frente a la adhesión inicial directamente después del metalizado más baja que en el caso de usar ácido cromosulfúrico. Especialmente en el caso del electrometalizado de níquel y muy particularmente cuando las capas metálicas depositadas tienen tensiones internas elevadas, o cuando los coeficientes de expansión térmica de metal y plástico son muy diferentes y el material compuesto está formado para alternar rápidamente temperaturas, la resistencia frente a la adhesión inicial puede no resultar suficiente.

En ese caso, el tratamiento de las superficies plásticas metalizadas a temperatura elevada resulta ventajoso. Dicha etapa puede implicar el tratamiento de un artículo metalizado formado por plástico de ABS a temperatura elevada dentro del intervalo de 50°C a 80°C durante un período de 5 minutos y 60 minutos, preferentemente a una temperatura de 70°C, en un baño de agua, con el fin de que el agua se pueda distribuir en la interfaz de metal-plástico en la matriz plástica. El efecto del tratamiento o almacenamiento de las superficies plásticas metalizadas a temperatura elevada es que una resistencia frente a la adhesión inicial relativamente baja se mejora de forma adicional, de modo que, tras la etapa de proceso C i), se logra una resistencia frente a la adhesión de la capa metálica aplicada a la superficie plástica que se encuentra dentro del intervalo deseado de al menos o más de 0,8 N/mm.

El proceso de acuerdo con la invención permite de este modo, con buena fiabilidad de proceso y excelente resistencia frente a la adhesión de las capas metálicas aplicadas con posterioridad, la obtención de un metalizado de las superficies plásticas eléctricamente no conductoras de los artículos. La resistencia frente a la adhesión de las capas metálicas aplicadas a las superficies plásticas alcanza valores de 0,8 N/mm o más. De este modo, las resistencias frente a la adhesión logradas también se encuentran bastante por encima de las que se pueden obtener de acuerdo con la técnica anterior tras el ataque químico de las superficies plásticas con ácido cromosulfúrico (véase los Ejemplos 2 y 3). Además, no se metalizan las superficies plásticas planas con elevada resistencia frente a la adhesión mediante el proceso de acuerdo con la invención; en lugar de ello, también se dota a las superficies plásticas conformadas de manera inhomogénea, por ejemplo cabezas para ducha, de un revestimiento metálico fuertemente adherido y homogéneo.

El tratamiento de las superficies plásticas mediante el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en un proceso de inmersión convencional, sumergiendo los artículos de forma sucesiva en soluciones en recipientes, en los cuales tiene lugar el tratamiento respectivo. En este caso, los artículos se pueden sumergir en las soluciones ya sea fijados a rejillas o albergados en tambores. Es preferible la fijación a rejillas. Alternativamente, los artículos también se pueden tratar en las denominadas plantas transportadoras, por medio de colocación, por ejemplo, sobre bandejas y bajo transporte continuo a través de las plantas en dirección horizontal.

Ejemplos de trabajo

Se pretende que los ejemplos de trabajo descritos a continuación ilustren la invención con detalle.

Ejemplo 1: ejemplo de invención

Se fijó un panel de plástico ABS (Novodur P2MC, de Ineos) de dimensiones de 5,2 cm x 14,9 cm x 3 mm a un alambre de acero inoxidable. Se sumergió el panel durante diez minutos en una solución de 15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y 10% de butoxietanol cuyo pH se había ajustado a un valor de 7 con tampón de fosfato de potasio y se mantuvo a 45°C en un termostato (etapa de pretratamiento). Posteriormente, se enjuagó el panel con agua corriente durante aproximadamente un minuto y después se introdujo en un baño de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%, donde se mantuvo a 70°C (etapa de proceso A)). De nuevo, un tiempo de tratamiento de diez minutos fue seguido de enjuague con agua durante un minuto, y se limpió el panel marrón oscuro para retirar el dióxido de manganeso depositado en una solución de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml/l de agua oxigenada al 30% (etapa de proceso A i)). Tras el enjuague posterior y una breve inmersión en una solución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36% (etapa de proceso A ii)), se activó el panel en un activador coloidal basado en un coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 25 ppm de paladio) a 45°C durante tres minutos (etapa de proceso B)).

Tras el posterior enjuague, las cubiertas protectoras de las partículas de paladio se retiraron a 50°C durante cinco minutos (acelerador Adhemax ACC1 de Atotech, etapa de proceso B i)). Posteriormente, se metalizó con níquel el panel a 45°C sin corriente externa durante diez minutos (Adhemax LFS, de Atotech, etapa de proceso B ii)), se enjuagó y se metalizó con cobre a 3,5 A/dm² a temperatura ambiente durante 70 minutos (Cupracid HT, de Atotech, etapa de proceso C)). Tras el enjuague, se almacenó el panel a 80°C durante 30 minutos (etapa de proceso C i)). Posteriormente, se usó un cuchillo para cortar una tira de panel plástico metalizado de anchura de aproximadamente 1 cm, y se usó un dispositivo de ensayo de tracción (de Instron) para tirar de la capa metálica hacia afuera del plástico (ASTM B 533 1985 Reaprobado en 2009). Se encontró una resistencia frente a la adhesión de 1,97 N/mm.

La Tabla 2 resume la secuencia de las etapas de proceso del Ejemplo 1.

Tabla 2: Secuencia de las etapas de proceso en el Ejemplo 1

Etapas de proceso	Química	Tiempo	Temperatura
Pretratamiento	15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y 10% de butoxietanol en agua, tampón de fosfato de potasio, pH = 7	10 minutos	45°C
A) Ataque químico	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	10 minutos	70°C
A i) Reducción	50 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de agua oxigenada, 30% en peso	1 minuto	45°C
A ii) Inmersión preliminar	Ácido clorhídrico, 10% en peso	1 minuto	20°C
B) Activación	Coloide paladio, 25 ppm de paladio	3 minutos	45°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico al 5%	5 minutos	50°C
B ii) Deposición de metal sin electrodo	Metalizado de níquel químicamente reductor, Adhemax LFS, de Atotech	10 minutos	45°C
C) Deposición de metal electrolítica	Metalizado de cobre electroquímico, Cupracid HT, de Atotech, 3,5 A/dm ²	70 minutos	21°C
C i) Almacenamiento	---	30 minutos	80°C

Ejemplo 2: experimento comparativo

Se trataron cuatro paneles de Bayblend T45 (5,2 x 14,9 x 0,3 cm, mezcla de ABS/PC) en una solución de 40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo a temperatura ambiente durante diez minutos. Tras el enjuague, se trataron dos paneles como se describe en el Ejemplo 1 con una solución caliente (70°C) de permanganato ácido que comprendía 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96% (solución de ataque químico de la invención, concentración final: 0,1 mol/l de ácido sulfúrico). Se trataron los otros dos paneles en las mismas condiciones en una solución de permanganato análoga que comprendió 100 g/l de ácido sulfúrico al 96% (solución de ataque químico II con una concentración de ácido sulfúrico más elevada que en las soluciones de ataque químico de la invención, concentración final: 1 mol/l de ácido sulfúrico). Tras el tratamiento, la superficie de los paneles que se había tratado con una solución de ataque químico II fue mucho más oscura que la de los paneles que se habían tratado con la solución de ataque químico I con únicamente 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%. La solución de ataque químico II con contenido de ácido sulfúrico elevado desprendió una cantidad relativamente grande de oxígeno a su temperatura de operación (70°C). Tras enfriar la solución de ataque químico II, se encontraron aproximadamente 50 ml de suspensión de dióxido de manganeso en un litro. En la solución de ataque químico I, por el contrario, no se encontró suspensión de dióxido de manganeso.

Los cuatro paneles se liberaron reductivamente de dióxido de manganeso, se activaron (25 ppm de paladio) y finalmente se metalizaron con níquel de forma reductora y se metalizaron con cobre de manera electrolítica (etapas de proceso A i) a C) como en el Ejemplo 1). Se encontraron las siguientes resistencias de adhesión:

Paneles tratados con solución de ataque químico I:

Panel 1	Lado frontal: 1,09 N/mm	Lado trasero: 1,27 N/mm
Panel 2	Lado frontal: 1,30 N/mm	Lado trasero: 1,32 N/mm

Paneles tratados con solución de ataque químico II:

Panel 3	Lado frontal: 1,19 N/mm	Lado trasero: 1,10 N/mm
Panel 4	Lado frontal: 1,07 N/mm	Lado trasero: 1,25 N/mm

Las resistencias frente a la adhesión de los paneles difieren ligeramente unas de otras. En el intervalo de concentración entre 10 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 100 g/l de ácido sulfúrico al 96%, un contenido de ácido sulfúrico elevado tiene una influencia menor sobre la resistencia frente a la adhesión de la capa metálica sobre la superficie plástica. Como se puede interpretar a partir de la cantidad significativamente más elevada de dióxido de manganeso formada, no obstante, el contenido de ácido sulfúrico elevado de la solución de ataque químico II ya conduce a una estabilidad menor de la solución de ataque químico.

Ejemplo 3: experimento comparativo

Se trataron cuatro paneles de Bayblend T45 (5,2 x 14,9 x 0,3 cm, mezcla ABS/PC) como se ha descrito en el Ejemplo 2. No obstante, se llevó a cabo el ataque químico (etapa de proceso A)) en condiciones diferentes de las especificadas en el Ejemplo 2.

Se trataron dos de los cuatro paneles con la solución de ataque químico III (solución de ácido sulfúrico de la técnica anterior), que consistió en 380 g/l de óxido de cromo (VI) y 380 g/l de ácido sulfúrico concentrado. Se llevó a cabo el tratamiento de ataque químico a 70°C durante diez minutos.

Se trataron las otras dos partes con la solución de ataque químico IV (solución de permanganato alcalino de la técnica anterior), que consistió en 30 g/l de permanganato de sodio y 20 g/l de hidróxido de sodio. El tratamiento de ataque químico se llevó a cabo a 70°C durante diez minutos.

Para los paneles que habían sido tratados con solución de ataque químico III, se encontraron resistencias frente a la adhesión entre 0,45 N/mm y 0,70 N/mm, y, para los paneles que habían sido tratados con solución de ataque químico IV, resistencias frente a la adhesión entre 0 N/mm (burbujas entre la capa metálica y la superficie plástica) y 0,25 N/mm. En comparación, para los paneles que se habían tratado con la solución de ataque químico de la invención (solución de ataque químico I, véase el Ejemplo 2) se encontraron resistencias frente a la adhesión mucho mejores entre 1,09 N/mm y 1,32 N/mm.

Ejemplo 4: ejemplo de invención

Se trataron paneles de Bayblend T45 (5,2 x 14,9 x 0,3 cm, mezcla de ABS/PC) en una solución de un 40% de acetato de 2-(etoxietoxi)etilo a temperatura ambiente durante diez minutos. Tras el enjuague, como se ha descrito en el Ejemplo 1, se trataron los paneles con una solución de permanganato ácida caliente (70°C) que estaba formada por 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%. El tiempo de tratamiento de la solución de permanganato ácida se varió. Los paneles se liberaron reductivamente después de dióxido de manganeso, se activaron (activador con 25 ppm de paladio), se metalizaron con níquel reductivamente y se metalizaron con cobre electrolíticamente (etapas de proceso A i) a C) como en el Ejemplo 1). Posteriormente, se determinaron las resistencias frente a la adhesión para los paneles tratados con la solución de ataque químico para los diferentes períodos.

La Figura 1 muestra las resistencias frente a la adhesión como una función de la duración del tratamiento en la solución de ataque químico. Para los paneles de Bayblend T45, incluso tras el tiempo de tratamiento (referido como en la Figura 1 como tiempo de residencia) entre 5 y 10 minutos, se logra una resistencia frente a la adhesión muy buena de 1 N/mm.

Ejemplo 5: ejemplo de invención

Se trataron paneles de tamaño descrito en el Ejemplo 1 de los plásticos Bayblend T45 y Bayblend T65 (mezclas ABS/PC) en una solución de 20% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo a 45°C durante cinco minutos. Posteriormente, se trataron en una solución de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96% a 50°C durante diez minutos y, como se describe en el Ejemplo 1, se activaron y posteriormente se metalizaron con níquel reductiva y químicamente y a continuación se metalizaron con cobre por vía electrolítica. Tras el almacenamiento a 80°C durante una hora, se encontraron los valores de resistencia frente a la adhesión listados en la Tabla 3 en el ensayo de descascarillado.

Tabla 3: Resistencias frente a la adhesión de una capa de cobre/níquel sobre diversas mezclas de ABS/PC.

Bayblend	Resistencias frente a la adhesión [N/mm]		
	Frontal	Trasera	Media
T65	0,95	1,00	0,97
T45	1,33	1,50	1,42

Ejemplo 6:

Se trataron paneles de Bayblend T45 en una solución de 15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y 10% de butoxietanol a 45°C durante diferentes períodos de tiempo. Posteriormente, se sometieron los paneles a ataque químico en una solución de permanganato ácido durante cinco minutos, se activaron y se metalizaron con cobre, como se describe en el Ejemplo 1. Tras el almacenamiento a 80°C durante una hora, se determinaron las resistencias frente a la adhesión en el ensayo de descascarillado.

Las resistencias frente a la adhesión de la capa metálica se muestran en la Figura 2 y se resumen en la Tabla 4. El tiempo de residencia de las superficies plásticas en la solución de los compuestos de glicol (etapa de pretratamiento) tiene una influencia sobre la resistencia frente a la adhesión de las capas metálicas aplicadas. Sin el tratamiento con compuestos de glicol (tiempo de residencia 0 minutos en la Figura 2), únicamente se obtuvo una resistencia frente a la adhesión de 0,25 N/mm. Tras el tratamiento con compuestos de glicol durante solo 5 minutos, por el contrario, ya se obtuvo una buena resistencia frente a la adhesión de 0,92 N/mm, y esto se liga también a un tiempo de tratamiento más largo.

Tabla 4: Resistencia frente a la adhesión de una capa metálica tras tratamiento del artículo de ABS/PC con compuestos de glicol durante diferentes períodos.

Tiempo de residencia [minutos]	Resistencia frente a la adhesión [N/mm]
0	0,25
5	0,92
10	0,98
15	1,05
20	1,22

Ejemplo 7

Se trataron paneles de plástico ABS (Novodur P2MC), como se ha descrito en el Ejemplo 6, con una solución de 15% de acetato de 2-(etoxietoxi)etanol y 10% de butoxietanol durante diferentes períodos de tiempo y se sometieron a un proceso de metalizado adicional, y se determinaron las resistencias frente a la adhesión de la capa metálica aplicada.

Las resistencias frente a la adhesión de la capa metálica como función del tiempo de tratamiento con la solución de los compuestos de glicol se muestran en la Figura 3 y se resumen en la Tabla 5. Aquí también, la influencia del tiempo de tratamiento (referido en la Figura 3 como tiempo de residencia en la solución de ataque químico preliminar) sobre la resistencia frente a la adhesión de las capas metálicas aplicadas resulta claramente evidente. Sin el tratamiento con los compuestos de glicol (tiempo de residencia 0 minutos en la Figura 3), únicamente se obtuvo una resistencia frente a la adhesión de 0,25 N/mm. Tras un tratamiento con compuestos de glicol de únicamente 5 minutos, por el contrario, ya se obtuvo una resistencia frente a la adhesión muy buena de 1,35 N/mm, y esto se liga también con un tiempo de tratamiento más largo.

Tabla 5: Resistencia frente a la adhesión de una capa metálica tras tratamiento del artículo de ABS con compuestos de glicol durante diferentes períodos.

Tiempo de residencia [minutos]	Resistencia frente a la adhesión [N/mm]
0,5	0,25
1,0	0,85
5,0	1,35
10,0	1,55

Ejemplo 8: ejemplo comparativo

Se pretrató un panel de Bayblend T45PG (10 cm x 5 cm, mezclas ABS/PC) en una solución de 40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo cuyo pH se había ajustado a un valor de 7, con un tampón de fosfato de potasio a 25°C durante 7 minutos (etapa de pretratamiento). Posteriormente, se enjuagó el panel con agua corriente durante aproximadamente un minuto.

Tratamiento de ataque químico: En primer lugar se sometió a ataque químico el panel pretratado con una solución de 10 g/l de H₂SO₄ al 96% que no contenía permanganato (solución de ataque químico V) que se había calentado

hasta 70°C durante 10 minutos. Posteriormente, se sometió el panel a ataque químico con la solución de permanganato alcalino (30 g/l de NaMnO_4 y 20 g/l de NaOH , solución de ataque químico IV) que se había mantenido a 50°C durante 10 minutos.

- 5 Posteriormente, se trató el panel con una solución de reducción formada por 25 ml/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml/l de agua oxigenada al 30% a 45°C para retirar el dióxido de manganeso del panel (etapa de proceso A i)). Tras el enjuague posterior el panel se sumergió brevemente de forma preliminar en una solución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36% (etapa de proceso A ii)). Posteriormente, se activó el panel en un activador de coloide basado en un coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 50 ppm de paladio) a 35°C durante 5 minutos (etapa de proceso B)). Posteriormente, se enjuagó el panel y después se retiraron las cubiertas protectoras de las partículas de paladio a 50°C durante 5 minutos (acelerador Adhemax ACC1 de Atotech, etapa de proceso B i)).

Posteriormente, se metalizó con níquel el panel sin corriente externa durante 10 minutos (Adhemax LFS, de Atotech, etapa de proceso B ii)) a 40°C. Posteriormente, se enjuagó el panel y se metalizó con cobre a 3,5 A/dm² a temperatura ambiente durante una hora (Cupracid HT, de Atotech, etapa de proceso C)). Tras el enjuague, se almacenó el panel a 80°C durante una hora (etapa de proceso C i)).

- 15 Se determinó la resistencia frente a la adhesión de las capas metálicas depositadas como se describe en el Ejemplo 1. La resistencia frente a la adhesión medida fue de: 0,10 N/mm; 0,12 N/mm; 0,11 N/mm; y 0,11 N/mm, dando un valor medio de 0,11 N/mm.

La secuencia de las etapas de proceso del Ejemplo 8 se resume en la Tabla 6.

Tabla 6: Secuencia de las etapas de proceso en el Ejemplo 8

Etapas de proceso	Química	Tiempo	Temperatura
Pretratamiento	40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo en agua, tampón de fosfato de potasio, pH = 7	7 minutos	25°C
A) Ataque químico	10 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 g/l de NaMnO_4 y 20 g/l de NaOH	10 minutos 10 minutos	75°C 50°C
A iii) Reducción	25 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de agua oxigenada, 30% en peso	1 minuto	45°C
A iv) Inmersión preliminar	300 ml/l de ácido clorhídrico al 36%	1 minuto	20°C
B) Activación	Coloide paladio, 50 ppm de paladio	5 minutos	35°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico al 5%	5 minutos	50°C
B ii) Deposición de metal sin electrodo	Metalizado de níquel químicamente reductor, Adhemax LFS, de Atotech	10 minutos	40°C
C) Deposición de metal electrolítica	Metalizado de cobre electroquímico, Cupracid HT, de Atotech, 3,5 A/dm ²	60 minutos	21°C
C i) Almacenamiento	---	60 minutos	80°C

- 20 Ejemplo 9: ejemplo comparativo

Se pre-trató un panel ABS (Novodur P2MC, moldeado 2012-03-23, 5 cm x 10 cm) a 45°C durante diez minutos en una solución de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo al 15% y monobutíler de etilenglicol al 10% en agua.

Después se enjuagó el panel y posteriormente se sometió a ataque químico en una solución de KMnO_4 65 g/l, NaOH 50 g/l y NaOCl 10 g/l durante 10 minutos a 65°C. La superficie del panel se volvió irregular con burbujas.

- 25 Después se redujo el panel en una solución de 30 ml/l de agua oxigenada al 30% y ácido sulfúrico al 25% (45°C) en dos minutos. La superficie del panel fue hidrófoba. Posteriormente se activó el panel en un activador coloidal (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 50 mg/l, paladio, 35°C) durante cinco minutos, se enjuagó, se aceleró en ácido sulfúrico al 5% a 50°C y se metalizó con níquel sin electrodos (Adhemax Ni LFS de Atotech, 45°C, diez minutos). Después de esta etapa, el panel se metalizó con cobre electrolíticamente (Cupracid HT de Atotech, 3,5 A/dm², temperatura ambiente, 60 minutos). Se dejó el panel en reposo una hora a 75°C.

La resistencia frente a la adhesión fue demasiado baja para la lectura.

Ejemplo 10: ejemplo comparativo

Se sumergió un panel de ABS de 5 cm x 10 cm (Novodur P2MC, moldeado 2012-03-23) en ácido nítrico concentrado (65% en peso) a temperatura ambiente (23°C) durante dos minutos, después se enjuagó con agua des-

ionizada y se secó usando soplado por aire comprimido. La superficie del ABS se volvió mate.

- 5 Posteriormente, se trató el panel con ácido sulfúrico concentrado (96% en peso) durante 30 segundos a temperatura ambiente y después se lavó con agua des-ionizada. Posteriormente, se puso en contacto el panel con una solución acuosa de hidróxido de sodio 1,2 N y permanganato de sodio 0,1 N, durante 5 minutos a 75°C. En ácido sulfúrico, únicamente la superficie que había estado en contacto con el ácido cítrico se volvió marrón y posteriormente se atacó por medio de una solución de permanganato alcalina.

El panel se redujo posteriormente, se activó en un activador coloidal, se enjuagó, se aceleró, se metalizó con níquel sin electrodos, se metalizó con cobre electrolíticamente, y se dejó en reposo a 75°C como se describe en el Ejemplo 9.

- 10 Durante la deposición de níquel sin electrodos, se desprendió una gran cantidad de espuma estable por motivos desconocidos, y la superficie plástica no se revistió con níquel de manera apropiada debido a la espuma. Las ampollas que aparecieron durante el metalizado de cobre ácido indicaron una ausencia completa de adhesión.

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para metalizar superficies plásticas eléctricamente no conductoras de artículos, que comprende las etapas de proceso:

A) ataque químico de la superficie plástica con una solución de ataque químico;

5 B) tratamiento de la superficie plástica con una solución de un coloide metálico o de un compuesto de un metal, estando el metal seleccionado entre metales del grupo de transición I de la Tabla Periódica de los Elementos y grupo de transición VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, y

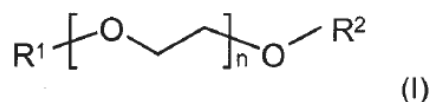
C) metalizado de la superficie plástica con una solución de metalizado;

10 caracterizado por que la solución de ataque químico comprende una fuente de iones de permanganato, y un ácido en una concentración de 0,02-0,6 mol/l basado en un ácido monobásico.

2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la etapa de proceso A) va precedida por la realización de la siguiente de proceso adicional:

etapa de pretratamiento: tratamiento de la superficie plástica en una solución acuosa que comprende al menos un compuesto de glicol.

15 3.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que al menos un compuesto de glicol está seleccionado entre compuestos de fórmula general (I)



en la que

n es un número entero de 1 a 4; y

20 R^1 y R^2 son cada uno de forma independiente -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH(CH₂-CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃.

25 4.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fuente de iones permanganato en la solución de ataque químico en la etapa de proceso A) está seleccionada entre permanganatos de metal alcalino.

5.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que los permanganatos de metal alcalino están seleccionados entre el grupo que comprende permanganato de potasio y permanganato de sodio.

30 6.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fuente de iones permanganato está presente en la solución de ataque químico en la etapa de proceso A) en una concentración entre 30 g/l - 250 g/l.

7.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el ácido comprendido en la solución de ataque químico en la etapa de proceso A) es un ácido inorgánico.

35 8.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el ácido inorgánico en la solución de ataque químico en la etapa de proceso A) está seleccionado entre el grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico.

40 9.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la superficie plástica se ha fabricado a partir de al menos un plástico eléctricamente no conductor y al menos el plástico eléctricamente no conductor está seleccionado entre el 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 un polímero adicional.

10.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la siguiente etapa de proceso adicional se lleva a cabo entre las etapas de proceso A) y B):

45 A i) tratamiento de la superficie plástica en una solución que comprende un agente reductor para el dióxido de manganeso.

11.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que el agente reductor para dióxido de manganeso está seleccionado entre el grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y agua oxigenada.

5 12.- El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las siguientes etapas de proceso se llevan a cabo entre las etapas de proceso B) y C):

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

B ii) metalizado sin electrodos de la superficie plástica en una solución de metalizado.

FIGURA 1

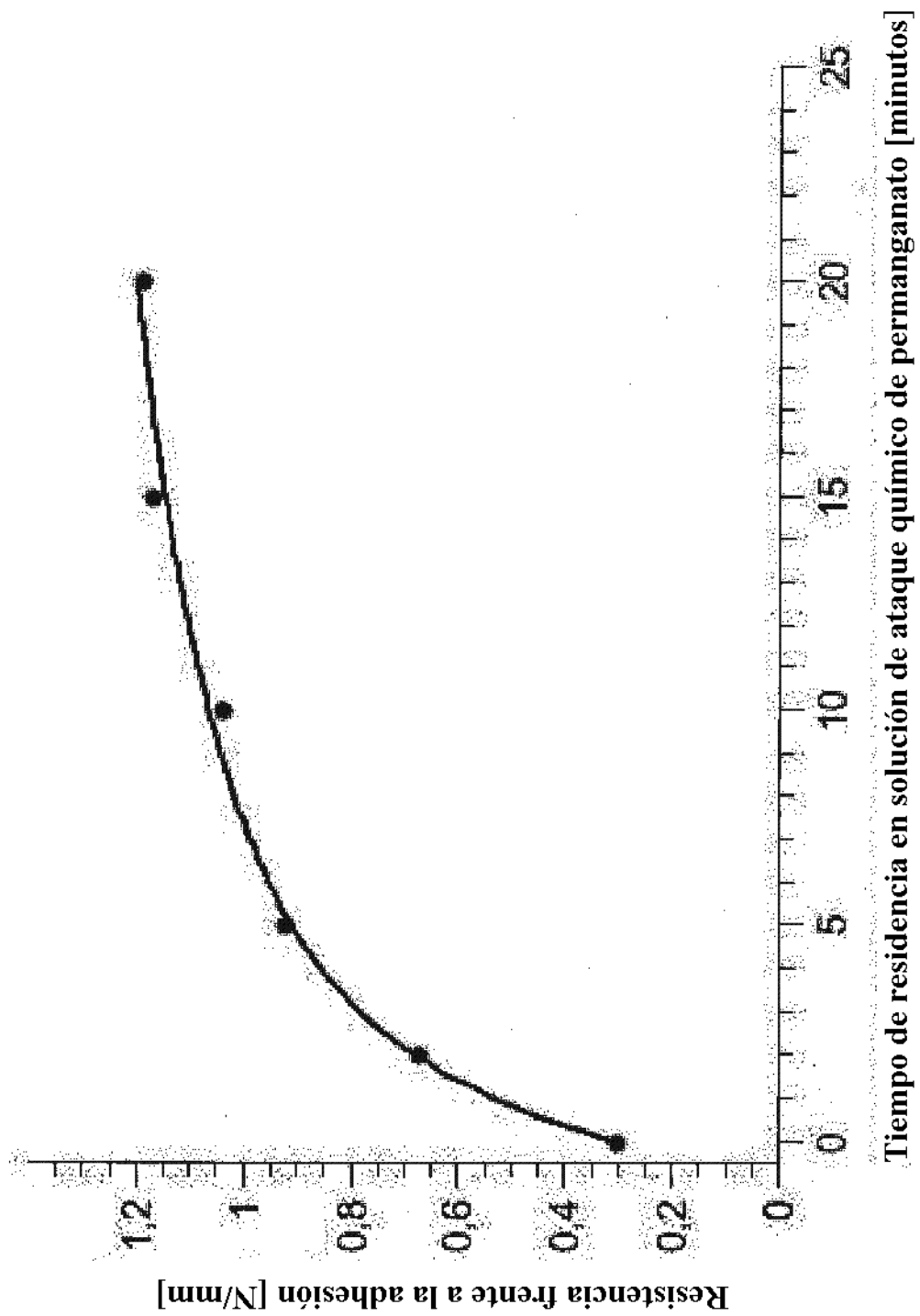


FIGURA 2

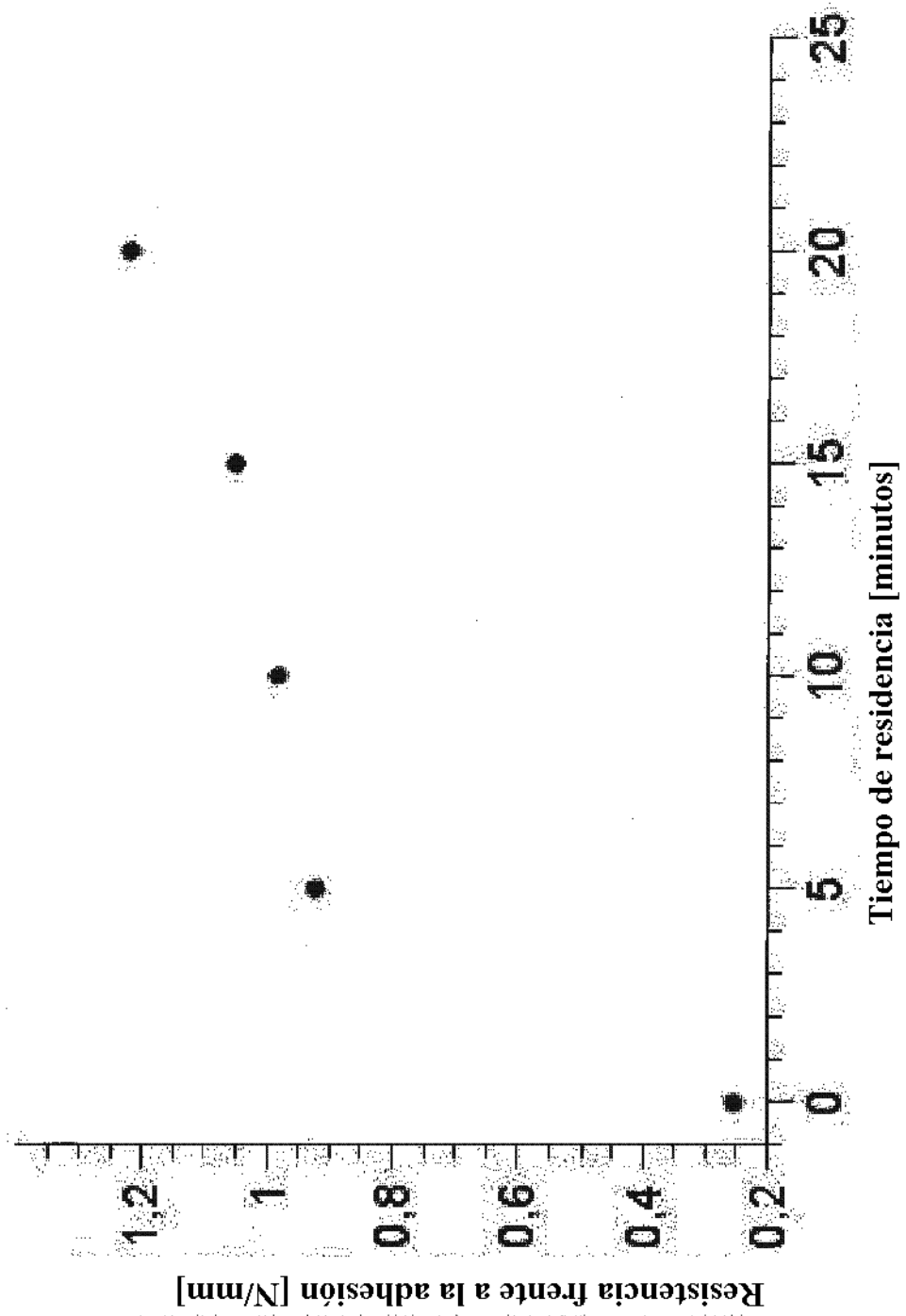


FIGURA 3

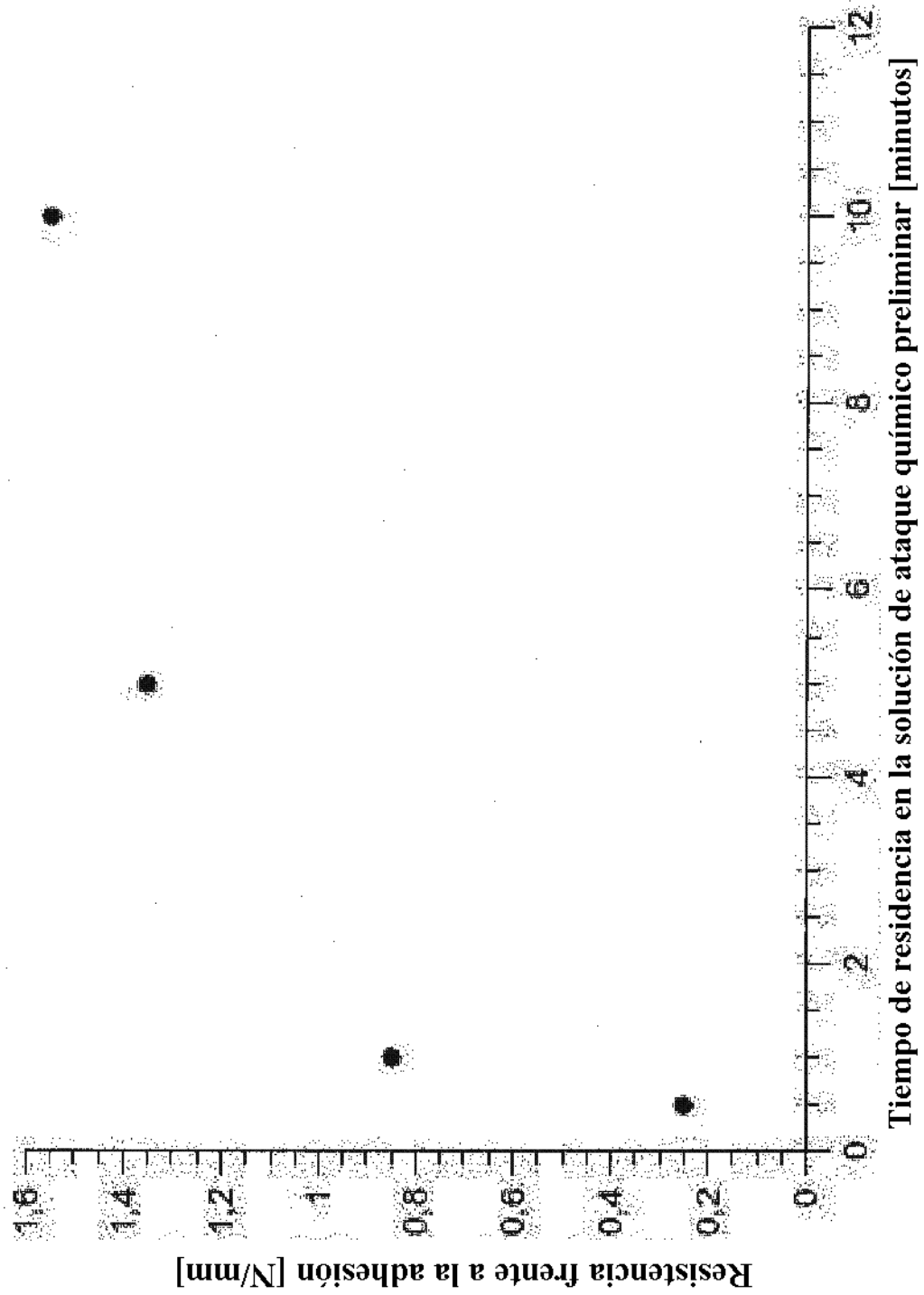


FIGURA 4

