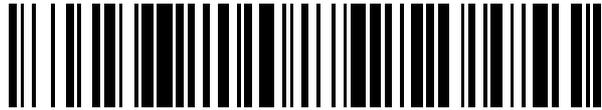


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 104**

51 Int. Cl.:

C23C 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/EP2013/055356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135862**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13712718 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2825690**

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

30 Prioridad:

15.03.2012 EP 12159652

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

20.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MIDDEKE, HERMANN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 587 104 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 de artículos eléctricamente no conductoras. Durante el proceso, el estante en el que dichos artículos están fijados se trata con una solución que contiene ion yodato a fin de evitar la metalización del estante. Después del tratamiento con la solución que contiene ion yodato, los artículos se pueden metalizar por medio de procesos conocidos. En el curso de ellos, el estante permanece libre de metal.

Antecedentes de la invención

10 Los artículos hechos de plástico eléctricamente no conductor se pueden metalizar por medio de un proceso de metalización electrolítico. En este proceso, el artículo primero se limpia y se graba, luego se trata con un metal noble y, finalmente, se metaliza. El grabado se realiza normalmente por medio de ácido cromosulfúrico. El grabado sirve para volver la superficie del artículo receptiva de la posterior metalización, de modo tal que las superficies de los artículos se humectan bien con las respectivas soluciones en las ulteriores etapas de tratamiento y el metal depositado por último tiene una adhesión sobre la superficie suficientemente firme.

15 Para el grabado, la superficie de los artículos, por ejemplo, hechos de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero ABS), se graba usando ácido cromosulfúrico, de modo de formar microcavernas superficiales en las que se deposita el metal y posteriormente se adhiere allí firmemente. Después del grabado, el plástico se activa para la metalización electrolítica por medio de un activador que comprende un metal noble y luego se metaliza electrolíticamente. Posteriormente, también se puede aplicar una capa metálica más gruesa de modo electrolítico.

20 Las soluciones de grabado a base de ácido cromosulfúrico, sin embargo, son tóxicas y, por ello, se deberían reemplazar, de ser posible.

La literatura describe intentos por reemplazar las soluciones de grabado a base de ácido cromosulfúrico con aquellas que comprenden sales de permanganato.

25 El uso de permanganatos en un medio alcalino para la metalización de tableros de circuitos como un portador de circuitos electrónicos se ha establecido hace tiempo. Si bien el estado hexavalente (manganato) que surge en la oxidación es soluble en agua y tiene suficiente estabilidad en condiciones alcalinas, el manganato, de modo similar al cromo trivalente, se puede oxidar de vuelta electrolíticamente al agente oxidante original, en este caso, el permanganato. El documento DE 196 11 137 A1 describe el uso del permanganato también para la metalización de otros plásticos como material de tableros de circuitos. Para la metalización de plásticos ABS, se halló que una solución de permanganato alcalino era inadecuada dado que no era posible de esta forma obtener una suficiente fuerza adhesiva confiable entre la capa metálica y el sustrato plástico. Esta fuerza adhesiva se determina en el "ensayo de pelado". Debería tener al menos un valor de 0,4 N/mm.

30 El documento EP 1 0010 52 revela una solución ácida de permanganato que se dice que es apropiada para usar en la galvanización de plásticos. El documento EP 1 0010 52 no informa acerca de las fuerzas adhesivas que se pueden lograr por medio de este pretratamiento. Experimentos internos han demostrado que las fuerzas adhesivas están por debajo de un valor de 0,4 N/mm. Más aún, las soluciones descritas en el documento EP 1 0010 52 son inestables. Por ello, no se puede lograr una calidad constante de la metalización.

35 Como una 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 40 - 85% en peso de ácido fosfórico. Estas soluciones forman especies de manganeso (IV) coloidal que son difíciles de remover. De acuerdo con el documento WO 2009/023628 A2, el efecto de los coloides incluso después de un corto tiempo es que el recubrimiento de calidad adecuada ya no es posible. Para resolver el problema, el documento WO 2009/023628 A2 propone el uso de fuentes de manganeso (VII) que no contienen ningún ion de metal alcalino o de metal alcalinotérreo. Sin embargo, la preparación de tales fuentes de manganeso (VII) es costosa e inconveniente.

40 En consecuencia, el ácido cromosulfúrico tóxico aún se está usando para el tratamiento de grabado de plásticos.

45 Para la aplicación de metalización de superficies plásticas en escala industrial, los artículos se sujetan usualmente a estantes. Son sistemas de soporte de metal que permiten el tratamiento simultáneo de un gran número de artículos con las soluciones sucesivas para las etapas de proceso individuales y las últimas etapas para la deposición electrolítica de una o varias capas metálicas. Los estantes en general están recubiertos con plástico. En consecuencia, los estantes en principio también constituyente un sustrato para procesos de metalización en superficies plásticas.

5 Sin embargo, la metalización de los estantes adicional no es deseable, dado que las capas metálicas tienen que ser removidas nuevamente de los estantes después del revestimiento de los artículos. Esto implica costos adicionales y una inconveniencia para la eliminación, combinada con un consumo adicional de productos químicos. Más aún, la productividad de la planta de metalización en este caso es inferior, dado que los estantes primero tienen que ser desmetalizados antes de ser cargados nuevamente con artículos. Si la desmetalización debe tener lugar usando ácido clorhídrico semiconcentrado y/o usando ácido nítrico, se producen vapores y aerosoles y ellos llevan a la corrosión en el ambiente.

10 Otro problema consiste en que, cuando se produce la metalización del estante, ya no es posible lograr una densidad de corriente definida de una manera reproducible porque la extensión de la cobertura del estante usualmente es desconocida y el área superficial exacta del estante asimismo es desconocida. La consecuencia es entonces usualmente que la capa metálica aplicada a los artículos plásticos galvanizados es demasiado delgada.

En el caso de usar mordientes con contenido de ácido crómico, este problema se reduce mucho. Durante el, el ácido crómico también penetra en la carcasa plástica de los estantes y se vuelve a difundir fuera de ella durante las posteriores etapas de proceso, evitando así la metalización del estante.

15 De esta manera, si la intención consiste en reemplazar el ácido cromosulfúrico tóxico para el tratamiento de grabado de plásticos con etapas de proceso seguras para el medio ambiente, se torna necesario evitar la metalización no deseada de los estantes.

20 La patente DE 195 10 855 C2 describe un proceso para la metalización de materiales no conductores selectiva o parcialmente electrolítica. En este caso, la metalización simultánea de los estantes se evita omitiendo etapas de tratamiento con soluciones promotoras de la adsorción, denominadas acondicionadores. Sin embargo, se enfatiza que el proceso para metalizar materiales no conductores en el documento DE 195 10 855 C2 es apropiado únicamente para la metalización directa.

25 La solicitud de patente DE 32 48 000 A1 revela un proceso para el pretratamiento de sustratos poliméricos para la metalización electrolítica. El proceso comprende (1) grabado de los sustratos con una solución ácida que contiene iones cromo hexavalentes, (2) activación de los sustratos grabados y (3) aceleración de los sustratos activados. Durante la etapa de aceleración, los sustratos activados se ponen en contacto con una solución acelerada que contiene un agente oxidante que, i.a., puede ser yodato de potasio. El agente oxidante permite evitar el recubrimiento no deseado en estantes galvanizados.

30 La patente US N.º 4.448.811 revela un proceso similar a uno descrito por el documento DE 32 48 000 A1. Una etapa de aceleración también emplea una solución aceleradora que contiene un agente oxidante que es, i.a., yodato de potasio, que tiene el mismo efecto que el descrito por el documento DE 32 48 000 A1. Ni el documento DE 32 48 000 A1 ni el documento US 4.448.811 revelan una etapa de tratamiento con una solución que comprende iones yodato realizada antes de la etapa de activación.

Descripción de los dibujos

35 Figura 1: Influencia del tratamiento con yodato sobre la metalización del estante.

Figura 2A: Estante después del proceso de metalización sin tratamiento con yodato.

Figura 2B: Estante después del proceso de metalización con tratamiento con yodato.

Figura 3: Influencia del tiempo de tratamiento de artículos producidos a partir de una mezcla de ABS/PC con compuestos de glicol sobre la fuerza adhesiva.

40 Figura 4: Influencia del tiempo de tratamiento de artículos hechos a partir de ABS con compuestos de glicol sobre la fuerza adhesiva.

Descripción de la invención

45 La presente invención se basa, en consecuencia, en el problema de que no ha sido posible hasta la fecha evitar la metalización de los estantes y simultáneamente lograr una metalización de artículos hechos de plástico eléctricamente no conductor con suficiente confiabilidad de proceso y fuerza adhesiva de las capas metálicas aplicadas posteriormente.

Por ende, es un objeto de la presente invención evitar la metalización de los estantes mientras que se metalizan las superficies de artículos de plástico eléctricamente no conductor.

Este objeto se logra por medio del siguiente proceso de acuerdo con la invención:

50 Proceso para metalizar superficies de artículos de plástico eléctricamente no conductor, que comprende las etapas de proceso de:

A) fijación del artículo a un estante,

B) grabado de la superficie plástica con una solución de grabado;

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

D) metalización de la superficie plástica con una solución metalizante;

caracterizado porque el estante se trata con una solución que comprende iones yodato.

10 Los artículos en el contexto de esta invención se entienden como artículos que fueron fabricados a partir de al menos un plástico eléctricamente no conductor o que fueron recubiertos con al menos una capa de al menos un plástico eléctricamente no conductor. Los artículos tienen así superficies de al menos un plástico eléctricamente no conductor. Por superficies plásticas se entienden en el contexto de esta invención dichas superficies de los artículos.

Las etapas de proceso de la presente invención se llevan a cabo en la secuencia especificada, pero no necesariamente en sucesión inmediata. Es posible que las ulteriores etapas de proceso y adicionalmente las etapas de lavado, en cada caso, preferentemente con agua, se lleven a cabo entre las etapas.

15 El tratamiento de la invención del estante con una solución que comprende iones yodato evita la metalización del estante, mientras que las superficies de los artículos de plástico eléctricamente no conductor se recubren con metal. El estante queda así libre de metal durante el proceso de acuerdo con la invención. Con el proceso de acuerdo con la invención, es innecesario liberar los estantes de metal otra vez después del uso, dado que los estantes no están metalizados como resultado del tratamiento de la invención con iones yodato y, así, quedan libres de metal. Así,
20 después de realizar el proceso de metalización y la remoción de los artículos metalizados de los estantes, los estantes pueden regresar inmediatamente al ciclo de producción sin ulterior tratamiento y se pueden usar para la metalización de otros artículos.

25 No son necesarias etapas adicionales de limpieza y grabado para la desmetalización de los estantes. Esto también reduce el gasto de eliminación de aguas residuales. Además, se consume una menor cantidad de productos químicos. La productividad de la planta de metalización también se mejora, dado que, con un número dado de estantes disponibles, se puede tratar una mayor cantidad de artículos para la metalización.

30 Las superficies de plástico se produjeron a partir de al menos un plástico eléctricamente no conductor. En una forma de realización de la presente invención, el al menos un plástico eléctricamente no conductor se selecciona del grupo que comprende un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero ABS), una poliamida (PA), un policarbonato (PC) y una mezcla de un copolímero ABS con al menos otro polímero.

En una forma de realización preferida de la invención, el plástico eléctricamente no conductor es un copolímero ABS o una mezcla de un copolímero ABS con al menos otro polímero. El al menos otro polímero es, con mayor preferencia, policarbonato (PC), lo cual implica que se da particular preferencia a las mezclas de ABS/PC.

35 El tratamiento de la invención del estante con una solución que comprende iones yodato también se refiere más abajo en la presente como protección del estante. La protección del estante puede tener lugar en varios momentos durante el proceso de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida de la presente invención, el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato tiene lugar antes de la etapa de proceso A).

En este momento, los artículos no se han fijado aún al estante. El estante se trata así solo, sin los artículos, con la solución que comprende iones yodato.

40 La etapa A) del proceso de acuerdo con la invención es la fijación de los artículos a los estantes, que permite el tratamiento simultáneo de una gran cantidad de artículos con las soluciones sucesivas para las etapas de proceso individuales y el establecimiento de conexión por contacto eléctrico durante las últimas etapas para la deposición electrolítica de una o varias capas metálicas. El tratamiento de los artículos por medio del proceso de acuerdo con la
45 invención se lleva a cabo preferentemente en un proceso de inmersión convencional, sumergiendo los artículos de forma sucesiva en soluciones en recipientes en los que tiene lugar el respectivo tratamiento. En este caso, los artículos se pueden sumergir en las soluciones ya sea fijados a los estantes o acomodados en tambores. Se prefiere fijarlos a los estantes. Los estantes están revestidos en sí, generalmente, con plástico. El plástico usualmente es cloruro de polivinilo (PVC).

50 En otra forma de realización de la invención, la siguiente etapa de proceso ulterior se lleva a cabo entre las etapas de proceso A) y B):

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

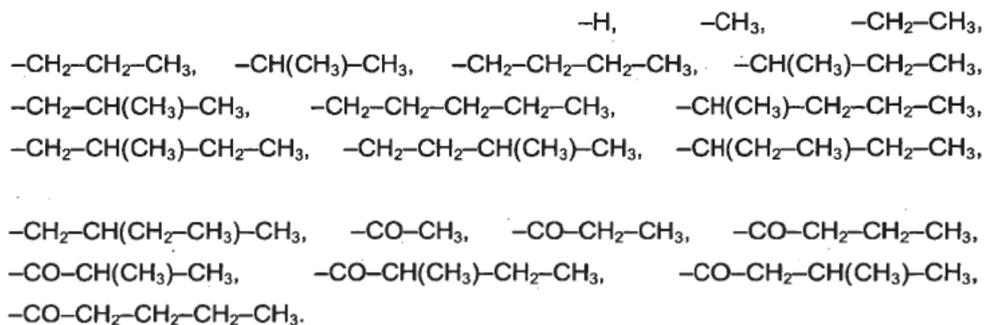
La ulterior etapa de proceso A i) también se menciona como etapa de pretratamiento. Esta etapa de pretratamiento aumenta la fuerza adhesiva entre el plástico del artículo y la capa metálica.

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

en donde

n es un número entero de 1 a 4; y

R¹ y R² son cada uno, de modo independiente,



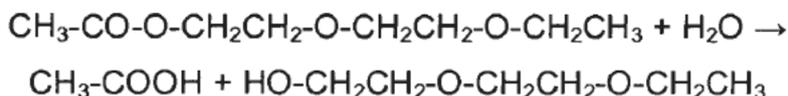
5

10

De acuerdo con la fórmula general (I), los compuestos de glicol incluyen los glicoles propiamente dichos y los derivados de glicol. Los derivados de glicol incluyen los glicoléteres, los glicolésteres y los glicoleterésteres. Los compuestos de glicol son disolventes. Los compuestos de glicol preferidos son etilenglicol, dietilenglicol, acetato de etilenglicol monometiléter, acetato de etilenglicol monoetiléter, acetato de etilenglicol monopropiléter, acetato de etilenglicol, acetato de dietilenglicol monoetiléter, acetato de dietilenglicol monometiléter, acetato de dietilenglicol monopropiléter, butilglicol, etilenglicol monobutiléter, diacetato de etilenglicol y mezclas de ellos. Se da particular preferencia al acetato de dietilenglicol monoetiléter, acetato de etilenglicol, diacetato de etilenglicol, butilglicol y mezclas de ellos.

15

En el caso de usar glicolésteres y glicoleterésteres, se aconseja mantener el pH de la solución acuosa del compuesto de glicol dentro del rango neutro por mediciones apropiadas, a fin de suprimir, dentro de lo posible, la hidrólisis para dar el alcohol y el ácido carboxílico. Un ejemplo es la hidrólisis del acetato de dietilenglicol monoetiléter:



20

La concentración en agua de la solución que comprende un compuesto de glicol asimismo tiene una influencia sobre la hidrólisis de los glicolésteres y los glicoleterésteres. Sin embargo, la solución debe contener agua por dos razones: en primer lugar, para obtener una solución de tratamiento no combustible y, en segundo lugar, para ser capaz de ajustar la fuerza de ataque de la superficie plástica. Un disolvente puro, es decir, 100% de un compuesto de glicol, disolverá más polímeros no reticulados o al menos dejará una superficie inaceptable. Por ello, se halló muy ventajoso tamponar la solución de un glicoléster o glicoleteréster y, así, mantenerla dentro del rango de pH neutro, lo cual significa deputar los protones obtenidos por hidrólisis del disolvente. Una mezcla tamponante de fosfato se halló suficientemente apropiada para este propósito. Los fosfatos de potasio fácilmente solubles permiten concentraciones suficientemente altas con buena capacidad tamponante a concentraciones de disolvente de hasta el 40% en vol.

25

30

El tiempo de tratamiento óptimo para la superficie plástica depende del plástico usado, la temperatura y la naturaleza y la concentración del compuesto de glicol. Los parámetros de tratamiento tienen una influencia sobre la adhesión entre la superficie de plástico tratada y la capa metálica aplicada en etapas de proceso corriente abajo. Mayores temperaturas o concentraciones de los compuestos de glicol también influyen sobre la textura de la superficie plástica. En todo caso, debería ser posible para la etapa de grabado corriente abajo B) remover el disolvente de la matriz plástica otra vez, porque las etapas posteriores en el proceso, más en particular la activación en la etapa de proceso C), de lo contrario, están interrumpidas.

35

El proceso de acuerdo con la invención proporciona fuerzas adhesivas de al menos 0,8 N/mm, que está por sobre el valor mínimo requerido de 0,4 N/mm. El tiempo de tratamiento en la etapa de proceso A i) está entre 1 y 30 minutos, con preferencia, entre 5 y 20 minutos y, con mayor preferencia, entre 7 y 15 minutos.

40

La temperatura del tratamiento está entre 20 °C y 70 °C, según la naturaleza del disolvente o la mezcla de disolventes usada. Se da preferencia a una temperatura de tratamiento de entre 20 °C y 50 °C, particular preferencia a una temperatura de tratamiento de entre 20 °C y 45 °C. El tratamiento de las superficies plásticas en la etapa de proceso A i) 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 diferentes compuestos de glicol. La concentración total de compuestos

de glicol en la solución acuosa es del 5% en vol. - 50% en vol., con preferencia, del 10% en vol. - 40% en vol. y, con mayor preferencia, del 20% en vol. - 40% en vol. Si dicha solución contiene un compuesto de glicol, la concentración general corresponde a la concentración de este un compuesto de glicol. Si dicha solución contiene dos o más diferentes compuestos de glicol, la concentración total corresponde a la suma total de las concentraciones de todos los compuestos de glicol presentes. En el contexto de la solución que contiene al menos un compuesto de glicol, las cifras de la concentración para el compuesto de glicol/compuestos de glicol en % se entienden siempre como una concentración en % en vol.

Por ejemplo, para el pretratamiento de superficies plásticas de ABS, se halló que una solución al 15% en vol. de acetato de dietilenglicol monoetiléter en una mezcla con el 10% en vol. de butilglicol a 45 °C era ventajosa (ver el Ejemplo 4). El primer disolvente allí sirve para generar la fuerza adhesiva, mientras que el segundo, como un tensioactivo no iónico, incrementa la humectabilidad y ayuda a remover cualquier suciedad presente de la superficie plástica.

Para el pretratamiento de mezclas de ABS/PC, por ejemplo, Bayblend T45 o Bayblend T65PG, se halló más ventajosa una solución al 40% en vol. de acetato de dietilenglicol monoetiléter en agua a temperatura ambiente, porque permite una mayor fuerza adhesiva de las capas metálicas aplicadas en el caso de estos plásticos (ver el Ejemplo 5).

En otra forma de realización preferida de la presente invención, el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato tiene lugar entre las etapas de proceso A) y B). En este caso, el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato puede tener lugar entre las etapas de proceso A) y A i) o entre las etapas de proceso A i) y B).

En esos momentos, los artículos ya se han fijado al estante. El estante se trata así junto con los artículos con la solución que comprende iones yodato.

Las frases “el estante se trata con una solución que comprende iones yodato” y “tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato” en el contexto de esta invención significan que la protección del estante puede tener lugar sola, sin los artículos (por ejemplo, cuando la protección del estante tiene lugar antes de la etapa de proceso A)) o que la protección del estante puede tener lugar junto con los artículos (por ejemplo, cuando la protección del estante tiene lugar cierto tiempo después de la etapa de proceso A)).

Sin tener en cuenta si la protección del estante tiene lugar sola o junto con los artículos, lleva a una especial protección de la cubierta plástica de los estantes contra la deposición metálica mientras que los artículos que se fijan a los estantes durante la etapa de proceso A) se metalizan. La protección del estante asegura que la cubierta plástica de los estantes no se metalice en las posteriores etapas de proceso C) a D), lo que significa que los estantes quedan sin metal. Este efecto es particularmente pronunciado en una cubierta de PVC de los estantes.

El tratamiento de grabado en la etapa de proceso B) se lleva a cabo en una solución de grabado. La solución de grabado comprende una fuente para iones permanganato. La fuente para iones permanganato se selecciona de permanganatos de metal alcalino. Los permanganatos de metal alcalino se seleccionan del grupo que comprende permanganato de potasio y permanganato de sodio. La fuente para iones permanganato está presente en la solución de grabado en una concentración de entre 30 g/l y 250 g/l, con preferencia, de entre 30 g/l y 180 g/l, con mayor preferencia, de entre 90 g/l y 180 g/l, más preferentemente de entre 90 g/l y 110 g/l y con mayor preferencia aún, de entre 70 g/l y 100 g/l. Debido a su solubilidad, el permanganato de potasio puede estar presente en la solución de grabado en una concentración de hasta 70 g/l. El permanganato de sodio puede estar presente en la solución de grabado en una concentración de hasta 250 g/l. El límite de concentración inferior para cada una de estas sales es normalmente de 30 g/l. El contenido de permanganato de sodio es preferentemente de entre 90 g/l y 180 g/l.

La solución de grabado es preferentemente ácida, lo que significa que preferentemente contiene un ácido. Sorprendentemente, las soluciones alcalinas de permanganato, como se usan rutinariamente en la industria de tableros de circuitos como una solución de grabado, son inadecuadas para la presente invención, dado que no dan suficiente fuerza adhesiva entre la superficie plástica y la capa metálica.

Los ácidos que se usan en la solución de grabado son preferentemente ácidos inorgánicos. El ácido inorgánico en la solución de grabado en la etapa de proceso B) se selecciona del grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. La concentración de ácido no debe ser demasiado alta, dado que la solución de grabado si no es estable. La concentración de ácido está entre 0,02 - 0,6 mol/l en base a un ácido monobásico. Está preferentemente entre 0,06 y 0,45 mol/l, con mayor preferencia, entre 0,07 y 0,30 mol/l, en base en cada caso a un ácido monobásico. Se da preferencia al uso de ácido sulfúrico en una concentración de entre 0,035 y 0,15 mol/l, correspondiente a una concentración de ácido de entre 0,07 y 0,30 mol/l en base a un ácido monobásico.

En otra forma de realización, la solución de grabado no sólo contiene una fuente para iones permanganato como se describió con anterioridad y un ácido como se describió con anterioridad. En esta forma de realización, la solución de grabado no contiene otros ingredientes.

- La solución de grabado se puede emplear a temperaturas de entre 30 °C y 90 °C, con preferencia, de entre 55 °C y 75 °C. Se halló que también se pueden lograr fuerzas adhesivas suficientemente altas entre capas de metal y superficies plásticas a bajas temperaturas de entre 30 °C y 55 °C. En ese caso, sin embargo, no es posible asegurar que todo el disolvente del tratamiento con compuesto de glicol en la etapa de proceso A i) se haya removido de la superficie plástica. Esto es particularmente cierto de ABS puro. Así, si se ejecuta la etapa A i) en el proceso de acuerdo con la invención, las temperaturas en la etapa de proceso corriente abajo B) se deberán seleccionar a un nivel más alto, a saber, dentro del rango de 55 °C a 90 °C, con preferencia, dentro del rango de 55 °C a 75 °C. El tiempo de tratamiento óptimo depende de la superficie plástica en tratamiento y la temperatura seleccionada de la solución de grabado. Para superficies plásticas de ABS y ABS/PC, la mejor fuerza adhesiva entre la superficie plástica y la capa de metal aplicada posteriormente se logra con un tiempo de tratamiento de entre 5 y 30 minutos, con preferencia, de entre 10 y 25 minutos y con mayor preferencia, de entre 10 y 15 minutos. Un tiempo de tratamiento más largo que 30 minutos lleva en general a ninguna mejora ulterior en las fuerzas adhesivas.
- Una solución ácida de permanganato es muy reactiva a temperaturas elevadas, por ejemplo, a 70 °C. La reacción de oxidación con la superficie plástica forma luego muchas especies de manganeso (IV) que se precipitan. Estas especies de manganeso (IV) son predominantemente óxidos de manganeso (IV) o hidratos de óxido y se mencionan en la presente más abajo simplemente como dióxido de manganeso.
- El precipitado de dióxido de manganeso tiene un efecto disruptivo sobre la posterior metalización si queda sobre la superficie plástica. Durante la activación en la etapa de proceso C), asegura que las regiones de la superficie plástica no se cubran con coloide metálico o que surja una rugosidad inaceptable de la capa metálica por aplicar en posteriores etapas de proceso.
- La solución de grabado no contiene cromo o compuestos de cromo; la solución de grabado no contiene ni iones cromo (III) ni iones cromo (VI). La solución de grabado está así libre de cromo o compuestos de cromo; la solución de grabado está libre de iones cromo (III) y de iones cromo (VI).
- En otra forma de realización, los artículos, después del tratamiento con permanganato en la etapa de proceso B), se limpian enjuagando el exceso de solución de permanganato. El enjuague se efectúa en una o varias, con preferencia, tres etapas de enjuague con agua.
- En otra forma de realización de la invención, la siguiente etapa de proceso ulterior se lleva a cabo entre las etapas de proceso B) y C):
- B i) tratamiento de la superficie plástica en una solución que comprende un agente de reducción para dióxido de manganeso.
- La ulterior etapa de proceso B i) también se menciona como tratamiento de reducción. Este tratamiento de reducción reduce el dióxido de manganeso que se adhiere a las superficies plásticas a iones manganeso (II) solubles en agua. El tratamiento de reducción se lleva a cabo después del tratamiento con permanganato en la etapa de proceso B) y opcionalmente después del enjuague. Para este fin, se usa una solución ácida de un agente de reducción. El agente de reducción se selecciona del grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y peróxido de hidrógeno. Se da preferencia a una solución ácida de peróxido de hidrógeno porque el peróxido de hidrógeno no es tóxico ni forma complejos. El contenido de peróxido de hidrógeno en la solución del tratamiento de reducción (solución de reducción) está entre 25 ml/l y 35 ml/l de una solución al 30% de peróxido de hidrógeno (% en peso), con preferencia, 30 ml/l de una solución al 30% de peróxido de hidrógeno (% en peso).
- El ácido usado en la solución de reducción es un ácido inorgánico, con preferencia, ácido sulfúrico. La concentración de ácido es de 0,5 mol/l a 5,0 mol/l, con preferencia, de 1,0 mol/l a 3,0 mol/l, con mayor preferencia, de 1,0 mol/l a 2,0 mol/l, en base en cada caso a un ácido monobásico. En el caso de usar el ácido sulfúrico, se da particular preferencia a concentraciones de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% a 100 g/l de ácido sulfúrico al 96%, correspondiente a una concentración de ácido de 1,0 mol/l a 2,0 mol/l en base a un ácido monobásico.
- El tratamiento de reducción remueve el precipitado de dióxido de manganeso que interrumpe la metalización de los artículos. Como resultado, el tratamiento de reducción de etapa de proceso B i) promueve la cobertura homogénea y continua de los artículos con la capa metálica deseada y promueve la fuerza adhesiva y suavidad de la capa metálica aplicada a los artículos.
- El tratamiento de reducción en la etapa de proceso B i) tiene asimismo un efecto ventajoso sobre la metalización de la cubierta plástica del estante. La cobertura no deseada de la cubierta plástica con paladio durante la etapa de proceso C) se suprime. Este efecto es particularmente pronunciado cuando la solución de reducción comprende un ácido inorgánico fuerte, con preferencia, ácido sulfúrico. El peróxido de hidrógeno se prefiere respecto del sulfato de hidroxilamonio o cloruro en la solución de reducción también porque suprime mejor la metalización del estante.
- El tratamiento de reducción en la etapa de proceso B i) se lleva a cabo a una temperatura de entre 30 °C y 50 °C, con preferencia, de 40 °C a 45 °C. El tratamiento de reducción se lleva a cabo durante un período de entre 1 y 10 minutos, con preferencia, de entre 3 y 6 minutos. A fin de lograr una suficiente protección de los estantes antes de la

activación, es ventajoso incrementar el tiempo de tratamiento en la solución de reducción a 3 - 10 minutos, con preferencia, a 3 - 6 minutos.

5 El agente de reducción de peróxido de hidrógeno usado debe ser repuesto de tanto en tanto. El consumo de peróxido de hidrógeno se puede calcular a partir de la cantidad de dióxido de manganeso ligado a las superficies plásticas. En la práctica, es suficiente con observar la evolución de gas en el curso de la reacción de reducción durante la etapa de proceso A i) y dosificar la cantidad original de peróxido de hidrógeno, por ejemplo, 30 ml/l de una solución al 30%, cuando la evolución de gas disminuye. A una temperatura de operación elevada de la solución de reducción, por ejemplo, a 40 °C, la reacción es rápida y se completa después de a lo sumo un minuto.

10 En otra forma de realización preferida de la presente invención, el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato tiene lugar entre las etapas de proceso B) y C), con preferencia, entre las etapas de proceso B i) y B ii).

En síntesis, el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato

puede tener lugar antes de la etapa de proceso A) o

puede tener lugar entre las etapas de proceso A) y B) o

15 puede tener lugar entre las etapas de proceso B) y C).

20 El tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato se lleva a cabo antes de la etapa de proceso C). Con preferencia, el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato se lleva a cabo antes de la etapa de proceso B ii). Si el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato se lleva a cabo en un momento posterior a la etapa C) durante el proceso de metalización de la invención o simultáneamente con la etapa C), no se logra el efecto de protección de la cubierta plástica de los estantes contra la deposición de metales (ver el Ejemplo 6).

Sin tener en cuenta el tiempo de protección del estante entre los tiempos descritos en el proceso de acuerdo con la invención, lleva a una especial protección de la cubierta plástica de los estantes contra la deposición de metales, mientras que los artículos que se fijan a los estantes durante la etapa de proceso A) se metalizan.

25 El efecto de protección del estante sobre la metalización de los estantes también se muestra en las Figuras 2A y 2B. La Figura 2A muestra parte de un estante después de haber galvanizado con cobre una superficie plástica de un artículo en la forma de una placa que se había fijado al estante. El proceso de aplicación de la capa de cobre correspondía al proceso de metalización de acuerdo con la invención, excepto porque la protección del estante no se llevó a cabo. La parte del estante que entraba en contacto con las diversas soluciones de tratamiento en el proceso de metalización se recubre por completo por medio de una capa de cobre. La Figura 2B muestra una parte correspondiente de un estante después de haber galvanizado con cobre una superficie plástica de un artículo en la forma de una placa que se había fijado al estante con inclusión de la protección del estante. La superficie plástica del artículo lleva una capa de cobre homogénea, mientras que la cubierta plástica del estante no se había galvanizado con cobre. La cubierta plástica del estante lleva adicionalmente un color negro verdoso que es causado por un uso prolongado del estante.

30

35

El tratamiento con iones yodato es particularmente ventajoso cuando la etapa de proceso C ii), en una forma de realización de la invención, consiste en metalización electrolítica de los artículos en una solución de metalización.

40 Los iones yodato tienen una suficiente estabilidad en solución acuosa y se consumen sólo por arrastre. En general, el efecto de la protección del estante aumenta con mayor concentración de los iones yodato y con elevación de la temperatura de operación. El hallazgo de la concentración óptima se describe en el ejemplo de trabajo 1. La protección del estante se lleva a cabo a una temperatura de 20 °C a 70 °C, con mayor preferencia, de 45 °C a 55 °C. Los iones yodato están en la forma de yodatos de metal. Los yodatos de metal se seleccionan del grupo que comprende yodato de sodio, yodato de potasio, yodato de magnesio, yodato de calcio y sus hidratos. La concentración de los yodatos de metal está entre 5 g/l y 50 g/l, con preferencia, entre 15 g/l y 25 g/l. La duración del tratamiento del estante con iones yodato está entre 1 y 20 minutos, con preferencia, entre 2 y 15 minutos y, con mayor preferencia, entre 5 y 10 minutos.

45

50 La solución que comprende iones yodato también puede comprender un ácido. Los ácidos inorgánicos son preferidos. Los ácidos inorgánicos se seleccionan del grupo que comprende ácido sulfúrico y ácido fosfórico, con preferencia, ácido sulfúrico. La concentración de ácido es de 0,02 mol/l a 2,0 mol/l, con preferencia, de 0,06 mol/l a 1,5 mol/l, con mayor preferencia, de 0,1 mol/l a 1,0 mol/l, en base en cada caso a un ácido monobásico. En el caso de usar ácido sulfúrico, se da particular preferencia a concentraciones de 5 g/l de ácido sulfúrico al 96% a 50 g/l de ácido sulfúrico al 96%, correspondiente a una concentración de ácido de 0,1 mol/l a 1,0 mol/l en base a un ácido monobásico.

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

5 Más aún, el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato muestra un efecto de reservorio. El efecto de la protección de los estantes, a saber, la prevención de la deposición de metal sobre los estantes, continúa durante uno o varios ciclos de metalización. Un ciclo de metalización en el contexto de esta invención se entiende como un proceso de metalización que incluye las etapas de proceso A) a D) ya descritas, pero no el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato. En cada ciclo de metalización, los artículos no metalizados se fijan a los estantes y se usan para producir artículos metalizados. El proceso de acuerdo con la invención que comprende el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato se lleva a cabo y luego se efectúan uno a cuatro ciclos de metalización. Durante el proceso de acuerdo con la invención y durante los ciclos de metalización, se metalizan los artículos. El estante no se metaliza ni durante el proceso de acuerdo con la invención ni durante los posteriores ciclos de metalización, incluso cuando los ciclos de metalización no incluyen el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato. El tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato durante el proceso de acuerdo con la invención es suficiente para evitar la metalización de los estantes incluso durante uno a cuatro ciclos de metalización posteriores.

El proceso de la presente invención también comprende la etapa de proceso C), en donde una superficie de plástico se trata con una solución de un coloide metálico o de un compuesto de un metal.

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

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

25 Un metal preferido en el coloide metálico es paladio. El coloide metálico se estabiliza con el coloide de protección. El coloide de protección se selecciona del grupo que comprende coloides de protección metálicos, coloides de protección orgánicos y otros coloides de protección. Como un coloide metálico de protección, se da preferencia a iones estaño. El coloide orgánico de protección se selecciona del grupo que comprende alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y gelatina, con preferencia, alcohol polivinílico.

30 En una forma de realización preferida de la invención, la solución del coloide metálico en la etapa de proceso C) es una solución activadora con un coloide de paladio/estaño. Esta solución coloide se obtiene de una sal de paladio, una sal de estaño (II) y un ácido inorgánico. Una sal de paladio preferida es cloruro de paladio. Una sal de estaño (II) preferida es cloruro de estaño (II). El ácido inorgánico puede consistir en ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, con preferencia, ácido clorhídrico. La solución coloide se forma a través de la reducción del cloruro de paladio en paladio con ayuda de cloruro de estaño (II). La conversión del cloruro de paladio en el coloide es completa; por ende, la solución coloide ya no contiene ningún cloruro de paladio. La concentración de paladio es de 5 mg/l - 100 mg/l, con preferencia, de 20 mg/l - 50 mg/l y con mayor preferencia, de 30 mg/l - 45 mg/l, en base a Pd²⁺. La concentración de cloruro de estaño (II) es de 0,5 g/l - 10 g/l, con preferencia, de 1 g/l - 5 g/l y con mayor preferencia, de 2 g/l - 4 g/l, en base a Sn²⁺. La concentración de ácido clorhídrico es de 100 ml/l - 300 ml/l (37% en peso de HCl). Además, una solución coloide de paladio / estaño comprende además iones estaño (IV) que se forman por oxidación de los iones estaño (II). La temperatura de la solución coloide durante la etapa de proceso C) es de 20 °C - 50 °C y, con preferencia, de 35 °C - 45 °C. El tiempo de tratamiento con la solución activadora es 0,5 min - 10 min, con preferencia, 2 min - 5 min y con mayor preferencia, 3 min - 5 min.

45 En otra forma de realización de la invención, en la etapa de proceso C), se usa la solución de un compuesto de un metal en vez del coloide metálico. La solución de un compuesto de metal usado es una solución que comprende un ácido y una sal metálica. El metal en la sal metálica consiste en uno o varios de los grupos de metales de transición I y VIII de la PTE antes mencionados. La sal metálica puede ser una sal de paladio, con preferencia, cloruro de paladio, sulfato de paladio o acetato de paladio o una sal de plata, con preferencia, acetato de plata. El ácido es, con preferencia, ácido clorhídrico. De modo alternativo, también es posible usar un complejo de metales, por ejemplo, una sal de complejo de paladio, como una sal de complejo de paladio-aminopiridina. El compuesto de metal en la etapa de proceso C) está presente en una concentración de 40 mg/l a 80 mg/l, en base al metal. La solución del compuesto de metal se puede emplear a una temperatura de 25 °C a 70 °C, con preferencia, a 25 °C. El tiempo de tratamiento con la solución de un compuesto de metal es de 0,5 min - 10 min, con preferencia, de 2 min - 6 min y con mayor preferencia, de 3 min - 5 min.

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

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

Se da preferencia a la realización de la etapa de proceso B ii) entre las etapas de proceso B i) y C). Si en el proceso de acuerdo con la invención, la etapa de proceso B i) estaba seguida por la protección de los estantes, la etapa de proceso B ii) se lleva a cabo, con mayor preferencia, entre la protección de los estantes y la etapa de proceso C).

- 5 El tratamiento de las superficies plásticas en la etapa de proceso B ii) también se menciona como inmersión preliminar y la solución ácida acuosa se usa como una solución de inmersión preliminar. La solución de inmersión preliminar tiene la misma composición que la solución coloide en la etapa de proceso C), sin la presencia del metal en el coloide y su coloide de protección. La solución de inmersión preliminar, en el caso de usar una solución coloide de paladio / estaño en la etapa de proceso C), comprende exclusivamente ácido clorhídrico si la solución coloide asimismo comprende ácido clorhídrico. Para una inmersión preliminar, es suficiente una breve inmersión en la solución de inmersión preliminar a temperatura ambiente. Sin enjuagar las superficies plásticas, se tratan luego directamente con la solución coloide de la etapa de proceso C) después del tratamiento en la solución de inmersión preliminar.
- 10 La etapa de proceso B ii) se lleva a cabo, con preferencia, cuando la etapa de proceso C) implica el tratamiento de una superficie plástica con una solución de un coloide metálico. La etapa de proceso B ii) también se puede llevar a cabo cuando la etapa de proceso C) implica el tratamiento de una superficie plástica con una solución de un compuesto de un metal.
- 15 Después del tratamiento de las superficies plásticas con el coloide metálico o el compuesto de metal en la etapa de proceso C), se pueden enjuagar.
- En otra forma de realización de la invención, se llevan a cabo las siguientes etapas de proceso posteriores entre las etapas de proceso C) y D):
- C i) tratamiento de la superficie plástica en una solución ácida acuosa y
- C ii) metalización electrolítica de la superficie plástica en una solución metalizante.
- 20 La forma de realización se muestra esquemáticamente en la Tabla 1.

Tabla 1: Forma de realización de metalización de plásticos

Etapas de proceso	Constituyentes	Tiempo	Temperatura
A) Fijación	---	---	---
A i) Pretratamiento	Compuesto de glicol como disolvente orgánico en agua	2-15 min	35-50 °C
B) Grabado	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	5-15 min	70 °C
B i) Reducción	100 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, 30% en peso	1 min	45 °C
Protección del estante	20 g/l de yodato de potasio	2-5 min	40-60 °C
B ii) Inmersión preliminar	Ácido clorhídrico, aproximadamente el 10% en peso	1 min	20 °C
C) Activación	Coloide de paladio / estaño en solución de ácido clorhídrico	3-6 min	20-45 °C
C i) Aceleración	Ácido sulfúrico (5%)	2-6 min	40-50 °C
C ii) Deposición de metal electrolítica	Galvanizado de níquel o galvanizado de cobre químicamente reductivos	6-20 min	30-50 °C
D) Deposición	Por ejemplo, galvanizado de cobre o galvanizado de níquel	15-70 min	20-35 °C

	electroquímico		
--	----------------	--	--

Estas otras etapas de proceso C i) y C ii) se emplean cuando los artículos se han de metalizar por medio de un proceso de metalización electrolítica, es decir, una primera capa de metal se ha de aplicar a las superficies plásticas por medio de un proceso electrolítico.

5 Si la activación en la etapa de proceso C) se llevó a cabo con un coloide metálico, las superficies plásticas se tratan en la etapa de proceso C i) con una solución aceleradora a fin de remover los constituyentes del coloide en la solución coloide, por ejemplo, un coloide de protección, de las superficies plásticas. Si el coloide en la solución coloide en la etapa de proceso C) es un coloide de paladio / estaño, la solución aceleradora usada es, con preferencia, una solución acuosa de un ácido. El ácido se selecciona, por ejemplo, del grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido cítrico y ácido tetrafluorobórico. En el caso de un coloide de paladio / estaño, la solución aceleradora ayuda a remover los compuestos de estaño que servían como el coloide de protección.

10 De modo alternativo, en la etapa de proceso C i), un tratamiento reductor se lleva a cabo cuando, en la etapa de proceso C), se usó una solución de un compuesto de metal en vez de un coloide metálico para la activación. La solución reductora usada para este fin comprende entonces, si la solución del compuesto de metal era una solución de ácido clorhídrico de cloruro de paladio o una solución ácida de una sal de plata, ácido clorhídrico y cloruro de estaño (II). La solución reductora también puede comprender otro agente de reducción tal como NaH_2PO_2 o incluso un borano o borhidruro, tales como un borano de metal alcalino o borano de metal alcalinotérreo o dimetilaminoborano. Se da preferencia al uso de NaH_2PO_2 en la solución reductora.

15 Después de la aceleración o el tratamiento con la solución reductora en la etapa de proceso C i), las superficies plásticas primero se pueden enjuagar.

20 La etapa de proceso C i) y opcionalmente una o varias etapas de enjuague están seguidas de la etapa de proceso C ii) en la que las superficies plásticas se metalizan electrolíticamente. El galvanizado de níquel electrolítico se realiza, por ejemplo, usando un baño de níquel convencional que comprende, inter alia, sulfato de níquel, un hipofosfito, por ejemplo, hipofosfito de sodio, como un agente de reducción y tal agentes complejantes orgánicos y ajustadores del pH (por ejemplo, un tampón). El agente de reducción usado asimismo puede ser dimetilaminoborano o una mezcla de hipofosfito y dimetilaminoborano.

25 De modo alternativo, es posible usar un baño de cobre electrolítico para el galvanizado de cobre electrolítico, donde el baño de cobre electrolítico normalmente comprende una sal de cobre, por ejemplo, sulfato de cobre o hipofosfito de cobre y también un agente de reducción tales como formaldehído o una sal de hipofosfito, por ejemplo, una sal de metal alcalino o de amonio o ácido hipofosforoso y adicionalmente uno o varios agentes complejantes tales como ácido tartárico y también un ajustador del pH tal como hidróxido de sodio.

30 La superficie que se volvió así conductora se puede metalizar luego electrolíticamente para obtener una superficie funcional o decorativa.

35 La etapa D) del proceso de acuerdo con la invención es la metalización de la superficie plástica con una solución de metalización. La metalización en la etapa de proceso D) se puede efectuar de modo electrolítico. Para la metalización electrolítica, es posible usar cualquier baño de deposición de metal deseado, por ejemplo, para la deposición de níquel, cobre, plata, oro, estaño, zinc, hierro, plomo o aleaciones de ellos. Estos baños de deposición son familiares para los expertos en el arte. Normalmente se usa un baño de níquel de Watts como un baño de níquel brillante, que comprende sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico y también sacarina como un aditivo. Un ejemplo de una composición usada como un baño de cobre brillante es uno que comprende sulfato de cobre, ácido sulfúrico, cloruro de sodio y compuestos de azufre orgánicos en los que el azufre está en un bajo estado de oxidación, por ejemplo, sulfuros orgánicos o disulfuros, como aditivos.

40 El efecto de la metalización de la superficie plástica en la etapa de proceso D) es que la superficie plástica se recubre con metal, seleccionando el metal de los metales antes enumerados para los baños de deposición electrolíticos. Al mismo tiempo, la protección del estante tiene el efecto de que el estante no está recubierto o los estantes no están recubiertos con metal y así quedan libres del metal.

45 En otra forma de realización de la invención, después de la etapa de proceso D), se lleva a cabo la siguiente etapa de proceso ulterior:

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

50 Como en todos los procesos de electrogalvanizado, en los que un no conductor se recubre por medios químicos húmedos con metal, la fuerza adhesiva entre el metal y el sustrato plástico se incrementa en el primer período después de la aplicación de la capa metálica. A temperatura ambiente, este proceso se completa después de aproximadamente tres días. Esto se puede acelerar considerablemente por almacenamiento a temperatura elevada. El proceso se completa después de aproximadamente una hora a 80 °C. Se asume que la fuerza adhesiva

inicialmente baja está causada por una capa de agua delgada que está en el límite entre metal y sustrato no conductor y evita la formación de fuerzas electrostáticas.

El tratamiento de las superficies plásticas metalizadas a temperatura elevada es así ventajoso. Esta etapa puede implicar el tratamiento de un artículo metalizado con cobre hecho de plástico ABS a temperatura elevada en el rango de 50 °C a 80 °C durante un período de entre 5 minutos y 60 minutos, con preferencia, a una temperatura de 70 °C, en un baño de agua, a fin de que el agua se pueda distribuir en la interfaz de metal-plástico en la matriz plástica. El efecto del tratamiento o el almacenamiento de las superficies plásticas metalizadas a una temperatura elevada es que una fuerza adhesiva inicial relativamente baja luego se mejora de modo tal que, después de la etapa de proceso D i), se logra una fuerza adhesiva de la capa metálica aplicada a la superficie plástica que está dentro del rango deseado de al menos o de más de 0,8 N/mm.

El proceso de acuerdo con la invención permite evitar así la metalización de los estantes y, simultáneamente, el logro con una buena confiabilidad en el proceso y excelente fuerza adhesiva de las capas metálicas posteriormente aplicadas de la metalización de superficies de artículos de plástico eléctricamente no conductor. La fuerza adhesiva de las capas metálicas aplicadas a las superficies plásticas alcanza valores de 0,8 N/mm o más. Así, las fuerzas de adhesión logradas también están por sobre aquellas obtenibles de acuerdo con el arte previo. Además, el proceso de acuerdo con la invención es apropiado no sólo para metalizar superficies plásticas planas, sino también para superficies plásticas de forma no homogénea, por ejemplo, flores de ducha, evitando exitosamente la metalización de los estantes.

El tratamiento de las superficies plásticas por medio del proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo, con preferencia, en un proceso de inmersión convencional, sumergiendo los artículos de forma sucesiva en soluciones en recipientes, en los que tiene lugar el respectivo tratamiento. En este caso, los artículos se pueden sumergir en las soluciones ya sea fijados a los estantes o acomodados en tambores. Se prefiere la fijación a los estantes. De modo alternativo, los artículos también se pueden tratar en lo que se denominan plantas transportadoras, estando por ejemplo en bandejas y luego transportándolos de forma continua a través de las plantas en dirección horizontal.

Ejemplos de trabajo

Los ejemplos de trabajo descritos más abajo en la presente pretenden ser ilustrativos de la invención en detalle.

Ejemplo 1: ejemplo de la invención

Un molde de ABS (flor de la ducha) se fijó a estante de soporte recubierto con PVC (etapa de proceso A)). Para este ejemplo, se seleccionó un viejo estante de soporte con una tendencia particularmente fuerte a la metalización del estante. El molde se sumergió durante diez minutos en una solución al 15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y 10% de butoxietanol que se había ajustado a pH = 7 con un tampón de fosfato de potasio y se mantuvo a 45 °C en un termostato (etapa de proceso A i)). Posteriormente, el molde se enjuagó bajo agua corriente durante un minuto y luego se trató en un baño de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%, que se mantuvo a 70 °C (etapa de proceso B)). Un tiempo de tratamiento de 10 minutos fue seguido nuevamente por el enjuague bajo agua y la remoción de dióxido de manganeso adherido en una solución de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30% (etapa de proceso B i), ver la Tabla 2). Después de esta reacción, el estante con el molde de ABS se trató en una solución con diversas concentraciones de yodato de potasio (0, 5, 10, 20, 40 g/l) en 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% a 50 °C durante 10 minutos (protección del estante).

El posterior enjuague y breve inmersión en una solución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36% (etapa de proceso B ii) estaba seguida por activación en un activador coloidal a base de un coloide de paladio (Adhemax Activator PL de Atotech, 25 ppm de paladio) durante tres minutos (etapa de proceso C), ver la Tabla 2). El posterior enjuague fue seguido por remoción de las corazas de protección de las partículas de paladio a 50 °C durante 5 minutos (acelerador Adhemax ACCI de Atotech, etapa de proceso C i), ver la Tabla 2). El molde de ABS se galvanizó luego con níquel a 45 °C sin corriente externa durante 10 minutos (Adhemax LFS, de Atotech, etapa de proceso C ii)) y luego se enjuagó.

El molde de ABS después de ello se cubrió con una capa de níquel de color gris claro por completo y sin defectos. Según la concentración de yodato de potasio en la solución de yodato antes descrita, el revestimiento de PVC del estante de soporte se recubrió con níquel en diferente medida, según se ilustra en la Figura 1. Si bien la cobertura del estante con níquel del 75% del área superficial del estante se observa sin tratamiento con yodato (0 g/l de KIO₃ en la Figura 1), el tratamiento del estante con 40 g/l de KIO₃ ya lleva a una cobertura despreciable con níquel del 2% del área superficial del estante.

La secuencia de las etapas de proceso en el Ejemplo 1 se sintetiza en la Tabla 2.

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

Etapa de proceso	Química	Tiempo	Temperatura
------------------	---------	--------	-------------

Etapa de proceso	Química	Tiempo	Temperatura
A) Fijación	---	---	---
A i) Pretratamiento	15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y 10% de butoxietanol en agua, tampón de fosfato de potasio, pH = 7	10 min	45 °C
B) Grabado	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	10 min	70 °C
B i) Reducción	50 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, 30% en peso	1 min	45 °C
Protección del estante	0, 5, 10, 20, 40 g/l de yodato de potasio en 50 g/l de ácido sulfúrico al 96%	10 min	50 °C
B ii) Inmersión preliminar	Ácido clorhídrico, aproximadamente el 10% en peso	1 min	20 °C
C) Activación	Coloide de paladio, 25 ppm de paladio	3 min	45 °C
C i) Aceleración	Ácido sulfúrico al 5%	5 min	50 °C
C ii) Deposición de metal electrolítica	Galvanizado de níquel químicamente reductivo, Adhemax LFS, de Atotech	10 min	45 °C

Ejemplo 2: Ejemplo de la invención

- 5 Dos así llamadas tapas de válvula (molduras redondas de aproximadamente 7 cm de diámetro) hechas de plástico Novodur P2MC (ABS) se fijaron a un estante de soporte y se trataron como se describió en el Ejemplo 1. Contrariamente al Ejemplo 1, en la etapa de proceso A i), se empleó una solución al 10% de diacetato de etilenglicol y 10% de etilenglicol monobutiléter. Esta solución se mantuvo a 45 °C y las tapas de válvula se trataron allí durante cinco minutos. Posteriormente, se llevaron a cabo todas las etapas de proceso del Ejemplo 1. Después de la reducción (etapa de proceso 6 i)), el estante con las tapas de válvula se trató en una solución con yodato de potasio en 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% a 50 °C durante diez minutos.
- 10 El galvanizado de níquel electrolítico fue seguido adicionalmente por galvanizado de cobre electrolítico durante 70 minutos (Cupracid HT de Atotech, 3,5 A/dm², temperatura ambiente, etapa de proceso D)). Después de enjuagar, las tapas de válvula se almacenaron a 80 °C durante 30 minutos (etapa de proceso D i)). Posteriormente, se usó un medidor de tracción (de Instron) para alejar la capa metálica del plástico (ASTM B 533 1985 reprobado en 2009) y así se determinó la fuerza adhesiva. Se hallaron fuerzas adhesivas de las capas metálicas al plástico de las tapas de
- 15 válvula de 1,14 N/mm y 1,17 N/mm.

La cobertura del estante con metal era del 4% del área superficial del estante y así era asimismo despreciable.

Ejemplo 3:

Influencia del tratamiento con glicol sobre la fuerza de adhesión de metales aplicados

- 20 Se trataron paneles de Bayblend T45 (mezcla de ABS/PC) en una solución al 15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)-etilo y 10% de butoxietanol que se había ajustado a pH = 7 con un tampón de fosfato de potasio a 45 °C durante diferentes períodos. Posteriormente, los paneles se enjuagaron bajo agua corriente durante aproximadamente un minuto y luego se introdujeron en un baño de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%, que se mantuvo a 70 °C. Un tiempo de tratamiento time de diez minutos fue seguido nuevamente por enjuague bajo agua durante un minuto y los paneles ahora de color marrón oscuro se limpiaron para remover el dióxido de
- 25 manganeso depositado en una solución de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30%. Después del posterior enjuague y breve inmersión en una solución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36%, los paneles se activaron en un activador coloidal a base de un coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 25 ppm de paladio) a 45 °C durante tres minutos. Después de un posterior enjuague, se removieron las corazas de protección de las partículas de paladio a 50 °C durante cinco minutos (acelerador Adhemax ACCI de Atotech). Los
- 30 paneles se galvanizaron luego con níquel a 45 °C sin corriente externa durante diez minutos (Adhemax LFS, de

Atotech), se enjuagaron y se galvanizaron con cobre a 3,5 A/dm² a temperatura ambiente durante 70 minutos (Cupradic HT, de Atotech). Después de enjuagar, los paneles se almacenaron a 80 °C durante 1 hora. Posteriormente, se usó un cuchillo para cortar una tira de cada panel plástico metalizado con un ancho de aproximadamente 1 cm y un medidor de tracción (de Instron) se usó para apartar la capa metálica del plástico (ASTM B 533 1985 reprobado en 2009).

Las fuerzas adhesivas de las capas metálicas se muestran en la Figura 3 y es sintetizan en la Tabla 3. El tiempo de residencia de las superficies plásticas en la solución de los compuestos de glicol (etapa de proceso A i)) tiene una influencia sobre la fuerza adhesiva de las capas metálicas aplicadas. Sin el tratamiento con compuestos de glicol (tiempo de residencia 0 min en la Figura 3), sólo se obtuvo una fuerza adhesiva de 0,25 N/mm. Después del tratamiento con compuestos de glicol durante sólo 5 minutos, por el contrario, se logró ya una buena fuerza adhesiva de 0,92 N/mm y luego se incrementa con mayor tiempo de tratamiento.

Tabla 3: Fuerza de adhesión de una capa metálica después del tratamiento del artículo de ABS/PC con compuestos de glicol durante diferentes períodos.

Tiempo de permanencia [min]	Fuerza de adhesión [N/mm]
0	0,25
5	0,92
10	0,98
15	1,05
20	1,22

Ejemplo 4:

Influencia del tratamiento con glicol sobre la fuerza adhesiva de los metales aplicados

Los paneles de plástico ABS (Novodur P2MC), como se describió en el Ejemplo 3, se trataron con una solución al 15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y 10% de butoxietanol durante diferentes períodos de tiempo y se sometieron al ulterior proceso de metalización y se determinaron las fuerzas adhesivas de la capa metálica aplicada.

Las fuerzas adhesivas de la capa metálica en función del tiempo de tratamiento con la solución de los compuestos de glicol se muestran en la Figura 4 y se sintetizan en la Tabla 4. También aquí, la influencia del tiempo de tratamiento (mencionado en la Figura 4 como tiempo de permanencia en la solución de grabado preliminar) sobre la fuerza adhesiva de las capas metálicas aplicadas es claramente evidente. Sin el tratamiento con compuestos de glicol (tiempo de permanencia 0 min en la Figura 4), se obtuvo sólo una fuerza adhesiva de 0,25 N/mm. Después del tratamiento con compuestos de glicol durante sólo 5 minutos, por el contrario, ya se logró una muy buena fuerza adhesiva de 1,35 N/mm y se eleva luego con mayor tiempo de tratamiento.

Tabla 4: Fuerza de adhesión de una capa metálica después del tratamiento del artículo de ABS con compuestos de glicol durante diferentes períodos.

Tiempo de permanencia [min]	Fuerza de adhesión [N/mm]
0,5	0,25
1,0	0,85
5,0	1,35
10,0	1,55

Ejemplo 5:

Influencia del tratamiento con glicol sobre la fuerza de adhesión de los metales aplicados

Dos paneles de Bayblend T45 (5,2 x 14,9 x 0,3 cm, mezcla de ABS/PC) se trataron en una solución al 40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo a temperatura ambiente durante diez minutos. Después de enjuagar, como se describió en el Ejemplo 3, los paneles se sometieron al ulterior proceso de metalización y se determinaron las fuerzas adhesivas de la capa metálica aplicada.

Se hallaron las siguientes fuerzas adhesivas:

Panel 1 lado frontal: 1,09 N/mm. lado reverso: 1,27 N/mm

Panel 2 lado frontal: 1,30 N/mm lado reverso: 1,32 N/mm

Ejemplo 6:

5 Dos paneles de ABS (dimensiones: 15,0 cm x 5,1 cm x 0,3 cm) se fijaron a dos estantes de soporte recubiertos con PVC (etapa de proceso A)). Para este ejemplo, se seleccionaron viejos estantes de soporte con una tendencia particularmente fuerte a la metalización del estante. Los paneles se sumergieron durante diez minutos en una solución de 15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y 10% de butoxietanol que se había ajustado a pH = 7 con un tampón de fosfato de potasio y se mantuvo a 45 °C en un termostato (etapa de proceso A i)). Posteriormente, los paneles se enjuagaron bajo agua corriente durante un minuto y luego se trataron en un baño de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%, que se mantuvo a 70 °C (etapa de proceso B)). Un tiempo de tratamiento de 10 minutos fue seguido otra vez por enjuague bajo agua y remoción del dióxido de manganeso adherido en una solución de 25 ml/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30% (etapa de proceso B i), ver la Tabla 6). Después de esta reacción, uno de los estantes con un panel de ABS se trató en una solución de 20 g/l de yodato de potasio, 10 ml/l de ácido sulfúrico al 96% a 60 °C durante 10 minutos (protección del estante, estante 1 con el panel 1). Para el otro estante con un panel, se omitió el tratamiento con solución de yodato (estante 2 con el panel 2).

20 Posteriormente, se enjuagaron ambos paneles y brevemente se sumergieron en una solución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36% (etapa de proceso B ii). Estas etapas fueron seguidas por activación de un activador coloidal a base de un coloide de paladio (Adhemax NA de Atotech, 25 ppm de paladio) durante cinco minutos (etapa de proceso C), ver la Tabla 6). El posterior enjuague fue seguido por remoción de las corazas de protección de partículas de paladio a 50 °C durante 4 minutos (acelerador Adhemax ACC1 de Atotech, etapa de proceso C i), ver la Tabla 6). Los paneles de ABS se galvanizaron luego con níquel a 45 °C sin corriente externa durante 10 minutos (Adhemax Ni LFS, de Atotech, etapa de proceso C ii)) y luego se enjuagaron.

25 Luego se galvanizó el panel 1 electrolíticamente con cobre durante 60 minutos (Cupracid HT de Atotech, 3,5 A/dm², temperatura ambiente, etapa de proceso D)). Después de enjuagar, el panel se almacenó a 75 °C durante 30 minutos (etapa de proceso D i)). Posteriormente, la fuerza adhesiva se determinó como se describió en el Ejemplo 2. Los resultados se sintetizan en la Tabla 5 y la secuencia de las etapas de proceso en el Ejemplo 6 se sintetiza en la Tabla 6.

30 Tabla 5: Resultados del Ejemplo 6

Estante 1 (con tratamiento de yodato)	Aproximadamente 25% del área del estante se cubrió con níquel.
Estante 2 (sin tratamiento de yodato)	El área completa del estante estaba recubierta con níquel.
Panel 1 (con tratamiento de yodato)	El área completa del panel estaba galvanizada con níquel y cobre. Fuera de adhesión de las capas de níquel-cobre: 1,14 N/mm, 1,10 N/mm, 1,12 N/mm, valor medio: 1,12 ± 0,02 N/mm.
Panel 2 (sin tratamiento de yodato)	El área completa del panel estaba recubierta con níquel.

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

Etapa de proceso	Química	Tiempo	Temperatura
A) Fijación	---	---	---
A i) Pretratamiento	15% de acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo y 10% de butoxietanol en agua, tampón de fosfato de potasio, pH = 7	10 min	45 °C
B) Grabado	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	10 min	70 °C

Etapa de proceso	Química	Tiempo	Temperatura
B i) Reducción	25 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, 30% en peso	1 min	45 °C
Protección del estante, opcionalmente	20 g/l de yodato de potasio en 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	10 min	60 °C
B ii) Inmersión preliminar	Ácido clorhídrico, aproximadamente el 10% en peso	1 min	20 °C
C) Activación	Coloide de paladio, 25 ppm de paladio	5 min	35 °C
C i) Aceleración	Ácido sulfúrico al 5%	4 min	50 °C
C ii) Deposición de metal electrolítica	Galvanizado de níquel químicamente reductivo, Adhemax Ni LFS, de Atotech	10 min	45 °C
D) Deposición de metal	Galvanizado de cobre electroquímico, Cupracid HT de Atotech, 3,5 A/dm ²	60 min	20 °C
D i) Almacenamiento	---	30 min	75 °C

Ejemplo 7:

5 Un panel de ABS (mismas dimensiones que en el Ejemplo 6) se trató como se describió en el Ejemplo 6. Contrariamente al Ejemplo 6, la etapa de grabado (etapa B) y la etapa de reducción (etapa B i) se omitieron y se reemplazaron por el tratamiento con una solución de yodato (etapa: protección del estante). La secuencia de las etapas de proceso en el Ejemplo 7 se sintetiza en la Tabla 7.

Resultados:

Estante: el área completa del estante estaba recubierta con níquel.

10 Panel: el área completa del panel estaba galvanizada con níquel. La capa de níquel no se adhería a la superficie del panel.

Ejemplo 8:

15 Un panel de ABS (mismas dimensiones que en el Ejemplo 6) se trató como se describió en el Ejemplo 6. Contrariamente al Ejemplo 6, el tratamiento con una solución de yodato (etapa: protección del estante) se llevó a cabo después de la etapa de activación (etapa C). Una reseña de la secuencia de las etapas de proceso en el Ejemplo 8 se brinda en la Tabla 7.

Resultados:

Estante: ninguna deposición de níquel en absoluto.

Panel: ninguna deposición de níquel en absoluto.

Ejemplo 9:

20 Un panel de ABS (mismas dimensiones que en el Ejemplo 6) se trató como se describió en el Ejemplo 6. Contrariamente al Ejemplo 6, la etapa de aceleración (etapa C i) se omitió y se reemplazó por el tratamiento con una solución de yodato (etapa: protección del estante). La secuencia de las etapas de proceso en el Ejemplo 9 se sintetiza en la Tabla 7.

Resultados:

25 EstanteRack: ninguna deposición de níquel en absoluto.

Panel: ninguna deposición de níquel en absoluto.

Tabla 7: Reseña de la secuencia de las etapas de proceso en los Ejemplos 7 a 9.

ES 2 587 104 T3

Etapas de proceso Ejemplo 7	Etapas de proceso Ejemplo 8	Etapas de proceso Ejemplo 9
A) Fijación	A) Fijación	A) Fijación
A i) Pretratamiento	A i) Pretratamiento	A i) Pretratamiento
Protección del estante	B) Etching	B) Etching
---	B i) Reduction	B i) Reduction
B ii) Inmersión preliminar	B ii) Inmersión preliminar	B ii) Inmersión preliminar
C) Activación	C) Activación	C) Activación
---	Protección del estante	---
C i) Aceleración	C i) Aceleración	Protección del estante
C ii) Deposición de metales electrolítica	C ii) Deposición de metales electrolítica	C ii) Deposición de metales electrolítica

REIVINDICACIONES

1. Proceso para metalizar superficies de artículos de plástico eléctricamente no conductor, que comprende las etapas de proceso de:

A) fijación del artículo a un estante,

5 B) grabado de la superficie plástica con una solución de grabado;

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

D) metalizado de la superficie plástica con una solución metalizante;

10 caracterizado porque el estante se trata con una solución que comprende iones yodato y porque el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato se lleva a cabo antes de la etapa de proceso C).

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato

15 tiene lugar antes de la etapa de proceso A) o

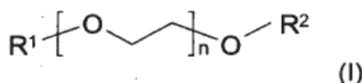
tiene lugar entre las etapas de proceso A) y B) o

tiene lugar entre las etapas de proceso B) y C).

3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se lleva a cabo la siguiente ulterior etapa de proceso entre las etapas de proceso A) y B):

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

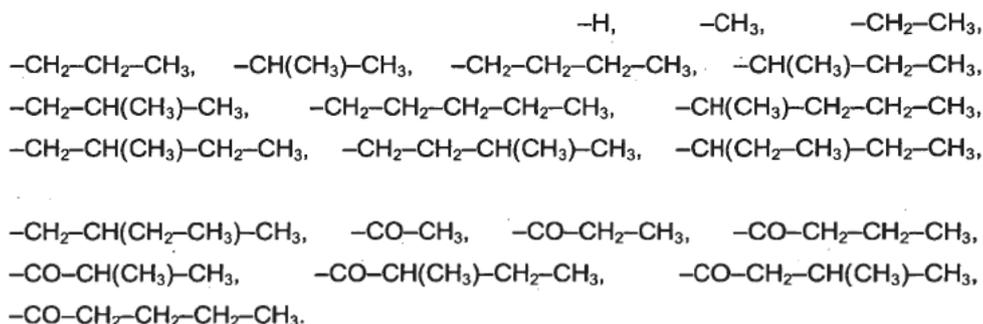
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el al menos un compuesto de glicol se selecciona de compuestos de la fórmula general (I),



25 en donde

n es un número entero de 1 a 4; y

R¹ y R² son cada uno, de modo independiente,



30 5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la superficie plástica se fabricó de al menos un plástico eléctricamente no conductor y el al menos un plástico eléctricamente no conductor se selecciona del grupo que comprende un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, una poliamida, un policarbonato y una mezcla de un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno con al menos otro polímero.

35 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la siguiente etapa de proceso ulterior se lleva a cabo entre las etapas de proceso B) y C):

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

- 5 **7.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el agente de reducción para dióxido de manganeso se selecciona del grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y peróxido de hidrógeno.
- 8.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los iones yodato están en la forma de yodatos de metal.
- 9.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque los yodatos de metal se seleccionan del grupo que comprende yodato de sodio, yodato de potasio, yodato de magnesio, yodato de calcio y sus hidratos.
- 10 **10.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque la concentración de los yodatos de metal está entre 5 g/l y 50 g/l.
- 11.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la solución que comprende iones yodato también comprende un ácido inorgánico.
- 15 **12.** Proceso de acuerdo con la reivindicación **11**, caracterizado porque el ácido inorgánico se selecciona del grupo que comprende ácido sulfúrico y ácido fosfórico.
- 13.** Proceso de acuerdo con la reivindicación **11 ó 12**, caracterizado porque el ácido inorgánico está en una concentración que va de 0,02 mol/l a 2,0 mol/l en base a un ácido monobásico.
- 14.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato tiene lugar entre 1 y 20 minutos.
- 20 **15.** Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento del estante con una solución que comprende iones yodato se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 °C y 70 °C.

Figura 1

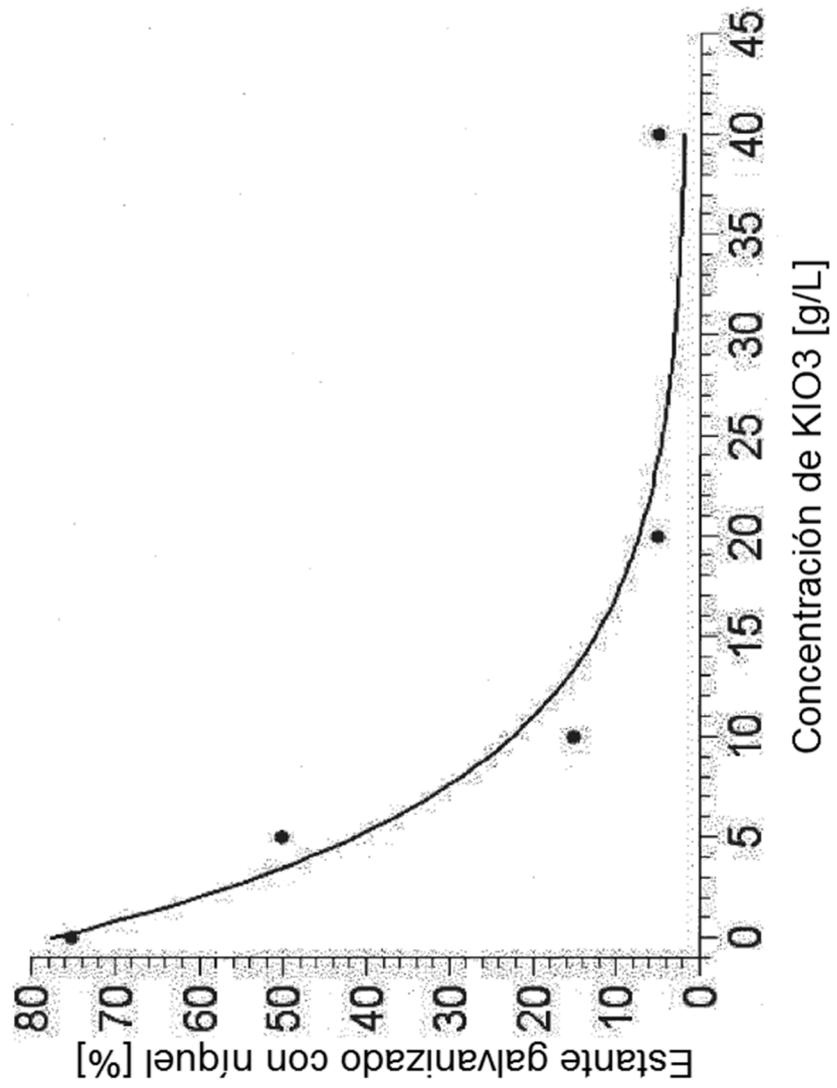


Figura 2A

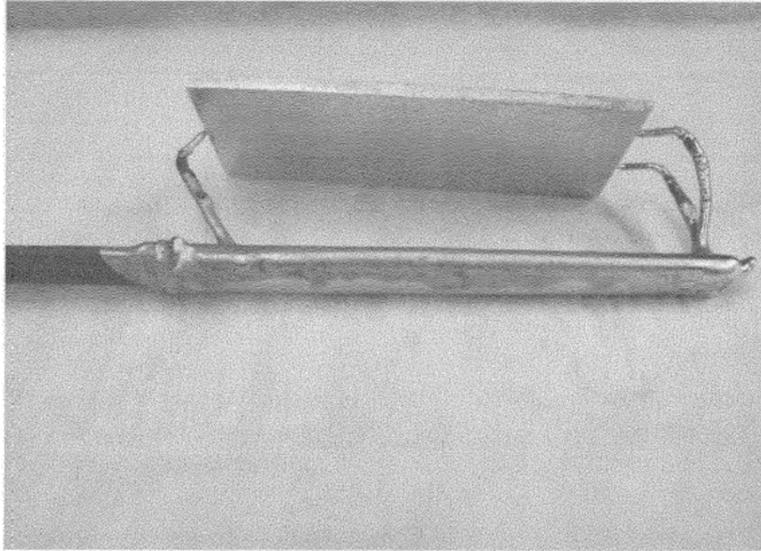


Figura 2B

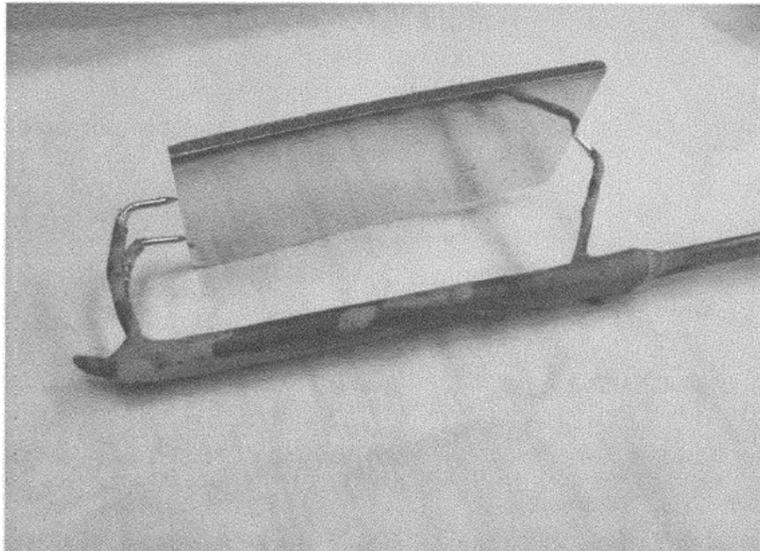


Figura 3

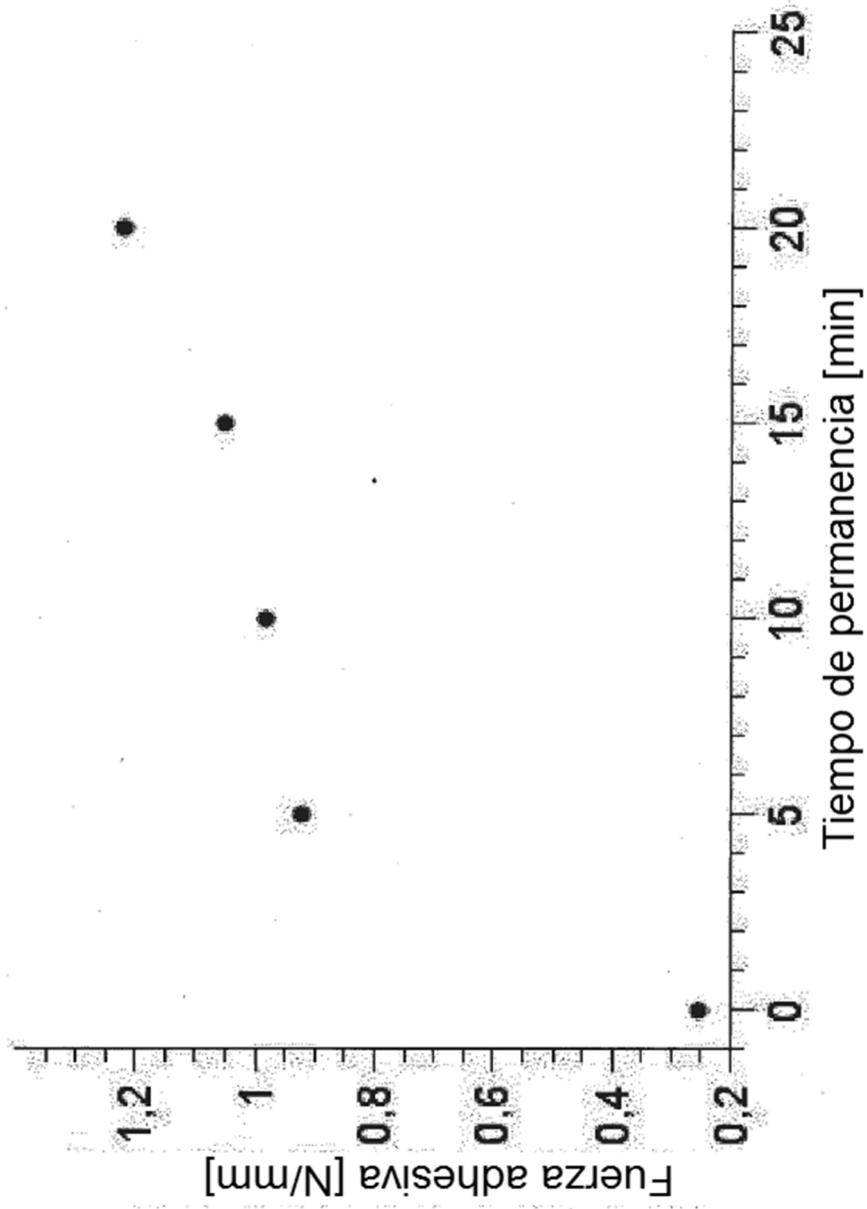


Figura 4

