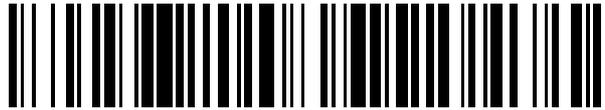


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 730**

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/EP2013/055357**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135863**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13709442 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2825688**

54 Título: **Procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor**

30 Prioridad:

**15.03.2012 EP 12159659**

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

**26.10.2016**

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 2 587 730 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos usando disoluciones de decapado libres de cromo hexavalente. Las disoluciones de decapado se basan en disoluciones de permanganato. Después del tratamiento con las disoluciones de decapado, los artículos se pueden metalizar por medio de procedimientos conocidos.

**Antecedentes de la invención**

10 Los artículos fabricados a partir de plástico no conductor eléctricamente se pueden metalizar por un procedimiento de metalización sin corriente eléctrica o, alternativamente, por un procedimiento de electrodeposición directa. En ambos procedimientos, el artículo primero se limpia y decapa, luego se trata con un metal noble, y finalmente se metaliza. El decapado se realiza normalmente por medio de ácido cromosulfúrico. El decapado sirve para hacer que la superficie del artículo sea receptiva a la metalización posterior, de tal manera que las superficies de los artículos se humecten bien con las respectivas disoluciones en las posteriores etapas de tratamiento y en última estancia que el metal depositado tenga una adherencia suficientemente firme sobre la superficie.

15 Para el decapado, la superficie de los artículos, por ejemplo artículos fabricados a partir de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero ABS, por sus siglas en inglés), se decapa con ácido cromosulfúrico, a fin de formar micro-cavernas de superficie en las que se deposita el metal y posteriormente se adhiera firmemente en las mismas. Después del decapado, el plástico se activa para la metalización sin corriente eléctrica por medio de un activador que comprende un metal noble, y luego se metaliza sin corriente eléctrica. Posteriormente, también se puede aplicar electrolíticamente una capa más gruesa de metal. En el caso del procedimiento de electrodeposición directa, que no necesita una metalización sin corriente eléctrica, la superficie decapada se trata típicamente con una disolución de paladio coloidal. Posteriormente, la superficie se pone en contacto con una disolución alcalina que comprende iones de cobre complejados con un agente formador de complejos para aumentar la conductividad. Esta etapa conduce a la formación de una capa de cobre y por lo tanto a una capa de metal sobre la superficie del artículo con una conductividad elevada. Después de esto, el artículo se puede metalizar electrolíticamente directamente (Documento de Patente de Número EP 1 054 081 B1). Sin embargo, las disoluciones de decapado a base de ácido cromosulfúrico son tóxicas y por eso se deben reemplazar siempre que sea posible.

20 La literatura describe intentos para sustituir las disoluciones de decapado a base de ácido cromosulfúrico con aquellas que comprenden sales de permanganato. Hace tiempo que se ha establecido el uso de permanganatos en un medio alcalino para la metalización de placas de circuito como un soporte de circuitos electrónicos. Ya que el estado hexavalente (manganato) que surge en la oxidación es soluble en agua y tiene suficiente estabilidad bajo condiciones alcalinas, el manganato, de manera similar al cromo trivalente, este se puede oxidar electrolíticamente de nuevo al agente oxidante original, en este caso al permanganato. El Documento de Patente de Número DE 196 11 137 A1 describe el uso del permanganato también para la metalización de otros plásticos como materiales de placa de circuito. Para la metalización de plásticos de ABS, se ha encontrado que una disolución alcalina de permanganato no es adecuada ya que de esta manera no era posible obtener una fuerza de adhesión suficiente y fiable entre la capa del metal y el sustrato de plástico. Esta fuerza de adhesión se determina en la "prueba de pelado". Debe tener al menos un valor de 0,4 N/mm.

25 El Documento de Patente de Número EP 1 0010 52 describe una disolución ácida de permanganato que se dice es adecuada para su uso en la electrodeposición de plásticos. Las disoluciones descritas en dicho documento difieren en varios aspectos de la presente invención, por ejemplo porque usan concentraciones muy altas de ácido y concentraciones muy bajas de permanganato (por ejemplo, 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,05 M KMnO<sub>4</sub>). El Documento de Patente de Número EP 1 0010 52 no informa de las fuerzas de adhesión alcanzables por este tratamiento de decapado. Los experimentos internos han mostrado que las fuerzas de adhesión están por debajo de un valor de 0,4 N/mm. Además, las disoluciones descritas en el Documento de Patente de Número EP 1 0010 52 son inestables. Por lo tanto, no se puede lograr una calidad constante de la metalización.

30 Como una alternativa al ácido cromosulfúrico, el Documento de Patente de Número WO 2009/023628 A2 propone disoluciones fuertemente ácidas que comprenden una sal de permanganato de metal alcalino. La disolución contiene aproximadamente 20 g/l de sal de permanganato de metal alcalino en 40 – 85% en peso de ácido fosfórico. Estas disoluciones forman especies coloidales de manganeso (IV) que son difíciles de eliminar. Según el Documento de Patente de Número WO 2009/023628 A2, el efecto de los coloides incluso después de un breve periodo de tiempo es que ya no es posible el revestimiento de una calidad adecuada. Para resolver el problema, el Documento de Patente de Número WO 2009/023628 A2 propone el uso de fuentes de manganeso (VII) que no contienen iones de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos. Sin embargo, la preparación de tales fuentes de manganeso (VII) es costosa e inconveniente. Por lo tanto aún se usa el ácido cromosulfúrico tóxico para el tratamiento de decapado de plásticos.

5 En la electrodeposición convencional de sustratos de plástico, en la que primero se deposita sin corriente eléctrica externa una primera capa de metal, a veces es suficiente menos de  $1 \text{ mg/m}^2$  de paladio sobre la superficie del plástico para iniciar la deposición del metal sin corriente externa. En la electrodeposición directa, que no necesita de la metalización sin corriente eléctrica, se requieren al menos de  $30 \text{ mg/m}^2$  a  $50 \text{ mg/m}^2$  de paladio sobre la superficie de plástico para permitir la metalización electrolítica. Para la electrodeposición directa generalmente es suficiente  $40 \text{ mg/m}^2$  de paladio. Estas cantidades mínimas de paladio sobre superficies de plástico sólo han sido alcanzables hasta la fecha cuando las superficies de plástico se habían decapado con ácido cromosulfúrico tóxico antes de la metalización.

**Descripción de los dibujos**

10 Figura 1: Influencia del tratamiento de las superficies de plástico con diferentes tratamientos de decapado sobre la cobertura de la superficie de plástico con paladio.

Figura 2: Influencia del tiempo de tratamiento de las superficies de plástico con disoluciones de compuestos de glicol sobre las fuerzas de adhesión de las capas de metal aplicadas posteriormente, sobre las cantidades de dióxido de manganeso depositado y sobre las cantidades de paladio unido.

15 Figura 3A: Influencia de la temperatura de una etapa de decapado alcalino sobre la fuerza de adhesión si la etapa se ejecuta después de una etapa de decapado ácido en el procedimiento de metalización según la invención.

Figura 3B: Influencia del tiempo de tratamiento de una etapa de decapado alcalino sobre la fuerza de adhesión y sobre la cantidad de paladio unido si la etapa se ejecuta después de una etapa de decapado ácido en el procedimiento de metalización según la invención.

20 **Descripción de la invención**

Por lo tanto, la presente invención se basa en el problema de que hasta la fecha no ha sido posible lograr la metalización de artículos fabricados a partir de plástico no conductor eléctricamente de una manera ambientalmente segura con una suficiente fiabilidad en el procedimiento y fuerza de adhesión de las capas de metal aplicadas posteriormente. Además, hasta la fecha no ha sido posible obtener la metalización fuertemente adhesiva y de una gran área de artículos fabricados a partir de plástico no conductor eléctricamente por electrodeposición directa si el plástico no se había decapado con ácido cromosulfúrico antes de la metalización.

25 Es por lo tanto un objeto de la presente invención encontrar disoluciones de decapado para superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos, que no sean tóxicas pero que proporcionen una suficiente fuerza de adhesión de las capas de metal aplicadas sobre la superficie de plástico. Es un objeto adicional de la presente invención encontrar disoluciones de decapado para superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos que no sean tóxicas y que permitan la electrodeposición directa de las superficies de plástico no conductor eléctricamente.

Estos objetos se logran por el siguiente procedimiento según la invención:

35 Procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos, que comprende las etapas de procedimiento de:

- A) tratar la superficie de plástico con disoluciones de decapado;
- B) tratar la superficie de plástico con una disolución de un coloide o de un compuesto de un metal; y
- C) metalizar la superficie de plástico con una disolución de metalización;

40 caracterizado porque las disoluciones de decapado comprenden al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado, y porque cada una de las disoluciones de decapado comprenden una fuente de iones permanganato.

45 Artículos, en el contexto de esta invención, se entienden que significan artículos que se han fabricado a partir de al menos un plástico no conductor eléctricamente o que se han cubierto con al menos una capa de al menos un plástico no conductor eléctricamente. Así, los artículos tienen superficies de al menos un plástico no conductor eléctricamente. Superficies de plástico, en el contexto de esta invención, se entienden que significan las mencionadas superficies de los artículos.

Las etapas del procedimiento de la presente invención se llevan a cabo en la secuencia especificada, pero no necesariamente en sucesión inmediata. Es posible para las etapas adicionales del procedimiento y adicionalmente para las etapas de enjuagado en cada caso, preferiblemente con agua, que éstas se lleven a cabo entre las etapas.

50 El decapado de la invención de las superficies de plástico con disoluciones de decapado que comprenden al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado (etapa A) del procedimiento) logra fuerzas de adhesión mucho más altas de la capa de metal o las capas de metal a aplicar a las superficies de

plástico que las obtenidas por tratamientos ya conocidos, por ejemplo con ácido cromosulfúrico, o con conocidas disoluciones ácidas o alcalinas de permanganato empleadas de forma individual.

5 Además, el decapado de la invención de la superficie de plástico con disoluciones de decapado que comprenden al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado (etapa A) del procedimiento) conduce a una mucho mayor cobertura de las superficies de plástico con un metal durante la activación de las superficies de plástico con una disolución de un coloide o de un compuesto de un metal. Como resultado, no sólo es posible posteriormente la metalización de las superficies de plástico sin corriente externa, sino también la electrodeposición directa de las superficies de plástico, lo que significa que las superficies de plástico no se metalizan sin corriente externa, sino que se metalizan directamente por un procedimiento electrolítico. Estos efectos no se observan en los tratamientos de decapado conocidos, por ejemplo con ácido cromosulfúrico, o con disoluciones ácidas o alcalinas de permanganato conocidas empleadas de forma individual.

10 Las superficies de plástico se han fabricado a partir de al menos un plástico no conductor eléctricamente. En una realización de la presente invención, el al menos un plástico no conductor eléctricamente se selecciona del 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 un polímero adicional.

15 En una realización preferida de la invención, el plástico no conductor eléctricamente es un copolímero de ABS o una mezcla de un copolímero de ABS con al menos un polímero adicional. El al menos un polímero adicional es más preferiblemente policarbonato (PC), lo que significa que las mezclas de ABS/PC son particularmente preferidas.

20 En una realización de la invención, la etapa A) del procedimiento puede estar precedida por el desarrollo de la siguiente etapa adicional del procedimiento:

tratamiento del bastidor con una disolución que comprende una fuente de iones yodato.

25 El tratamiento del bastidor con una disolución que comprende una fuente de iones yodato también se denomina en lo sucesivo en la presente invención como protección del bastidor. La protección del bastidor puede tener lugar en varios momentos durante el procedimiento según la invención. En un momento antes de la etapa A) del procedimiento, los artículos todavía no están fijados al bastidor. Así, el bastidor se trata solo, sin los artículos, con la disolución que comprende una fuente de iones yodato.

En una realización adicional de la invención, la etapa A) del procedimiento puede estar precedida por el desarrollo de la siguiente etapa adicional del procedimiento:

fijación del artículo o de los artículos al bastidor.

30 Esta etapa adicional del procedimiento se denomina en lo sucesivo en la presente invención como etapa de fijación. La fijación de los artículos a los bastidores permite el tratamiento simultáneo de un gran número de artículos con las disoluciones sucesivas de las etapas individuales del procedimiento, y el establecimiento de una conexión de contacto eléctrico durante las últimas etapas para la deposición electrolítica de una o más capas de metal. El tratamiento de los artículos por el procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente en un procedimiento de inmersión convencional, por inmersión de los artículos de forma sucesiva en disoluciones en recipientes en los que tiene lugar el respectivo tratamiento. En este caso, los artículos se pueden sumergir en las disoluciones ya sean fijados a los bastidores o introducidos en bidones. Alternativamente, los artículos también se pueden tratar en los denominados sistemas de cinta transportadora, colocándolos, por ejemplo sobre bandejas y su transporte continuo a través de los sistemas en la dirección horizontal. Se prefiere la fijación a los bastidores. Los bastidores están generalmente revestidos con plástico. El plástico es generalmente poli(cloruro de vinilo) (PVC, por sus siglas en inglés).

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

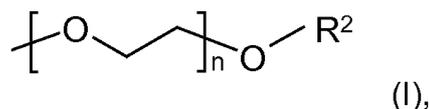
45 En una realización adicional de la invención, la etapa A) del procedimiento está precedida por el desarrollo de la siguiente etapa adicional del procedimiento:

tratar la superficie de plástico en una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de glicol.

Esta etapa adicional del procedimiento se denomina en lo sucesivo en la presente invención como etapa de pretratamiento. Esta etapa de pretratamiento aumenta la fuerza de adhesión entre el plástico y la capa de metal.

50 Si la etapa A) del procedimiento, había sido precedida adicionalmente por la realización de la etapa de fijación, la etapa de pretratamiento se lleva a cabo entre la etapa de fijación y la etapa A) del procedimiento.

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



en donde

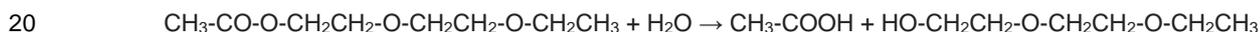
n es un número entero de 1 a 4; y

5  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

10 Según la fórmula general (I), los compuestos de glicol incluyen a los glicoles por sí mismos y a los derivados de glicol. Los derivados de glicol incluyen a los éteres de glicol, los ésteres de glicol y los ésteres de éteres de glicol. Los compuestos de glicol son disolventes.

15 Compuestos de glicol preferidos son etilenglicol, dietilenglicol, acetato de etilenglicol monometil éter, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monopropil éter, acetato de etilenglicol, acetato de dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monometil éter, acetato de dietilenglicol monopropil éter, butilglicol, etilenglicol monobutil éter, diacetato de etilenglicol y mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son acetato de dietilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol, diacetato de etilenglicol, butilglicol y mezclas de los mismos.

En el caso del uso de ésteres de glicol y de ésteres de éteres de glicol, es aconsejable mantener el pH de la disolución acuosa del compuesto de glicol en el intervalo neutro por medidas adecuadas, con el fin en la medida de lo posible de suprimir la hidrólisis que da lugar al alcohol y al ácido carboxílico. Un ejemplo es la hidrólisis del acetato de dietilenglicol monoetil éter:



25 La concentración de agua de la disolución que comprende un compuesto de glicol tiene igualmente una influencia sobre la hidrólisis de los ésteres de glicol y de los ésteres de éteres de glicol. Sin embargo, la disolución tiene que contener agua por dos razones: en primer lugar para obtener una disolución de tratamiento no combustible y en segundo lugar para ser capaz de ajustar la fuerza del ataque sobre la superficie de plástico. Un disolvente puro, es decir 100% de un compuesto de glicol, disolvería la mayoría de los polímeros sin reticular o, al menos dejaría una superficie inaceptable. Por eso, se ha encontrado que es muy ventajoso tamponar la disolución de un éster de glicol o de un éster de éteres de glicol y así mantenerla dentro del intervalo de pH neutro, lo que significa la recuperación de los protones obtenidos por la hidrólisis del disolvente. Se ha encontrado que una mezcla tampón de fosfato es suficientemente adecuada para este propósito. Los fosfatos de potasio fácilmente solubles permiten concentraciones suficientemente altas con buena capacidad tampón a concentraciones de disolvente de hasta un 40% en volumen.

30 El tiempo de tratamiento óptimo para la superficie de plástico depende del plástico usado, de la temperatura, y de la naturaleza y concentración del compuesto de glicol. Los parámetros del tratamiento tienen una influencia sobre la adhesión entre la superficie de plástico tratada y la capa de metal aplicada en las etapas posteriores del procedimiento. Temperaturas o concentraciones más altas de los compuestos de glicol también influyen en la textura de la superficie de plástico. En cualquier caso, para la posterior etapa A) de decapado debería ser posible eliminar de nuevo el disolvente de la matriz de plástico, porque de lo contrario se verían afectadas las etapas posteriores en el procedimiento, más particularmente la activación en la etapa B) del procedimiento. El tiempo de tratamiento en la etapa de pretratamiento es entre 1 y 30 minutos, preferiblemente entre 5 y 20 minutos y más preferiblemente entre 7 y 15 minutos.

40 En el Ejemplo 8, para una mezcla de ABS/PC, se examinó la influencia del tiempo de tratamiento (tiempo de residencia) de las superficies de plástico con una disolución de glicol sobre la fuerza de adhesión de la capa de metal aplicada posteriormente. Los resultados se muestran en forma de gráfico en la Figura 2. El término "valores normalizados" en la Figura 2 significa: para las fuerzas de adhesión, se representaron gráficamente las mediciones originales. Para los valores del manganeso, se representaron gráficamente los valores que se habían normalizado a la medición más alta de manganeso. Para los valores de paladio, se representaron gráficamente los valores que se habían normalizado correspondientemente a la medición más alta de paladio. Todas las mediciones originales se resumen en la Tabla 10.2.

50 Sin el tratamiento con compuestos de glicol (tiempo de residencia 0 min en la Figura 2), no fue posible depositar metal alguno por electrodeposición directa sobre la superficie de plástico. Después del tratamiento con compuestos de glicol durante sólo 4 minutos, por el contrario, ya se logró una buena fuerza de adhesión de 0,8 N/mm, y esta aumenta con un tiempo de tratamiento más largo hasta que se alcanza un óptimo.

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

5 El tratamiento de las superficies de plástico en la etapa del pretratamiento se puede llevar a cabo en una disolución acuosa que comprende un compuesto de glicol o en una disolución acuosa que comprende dos o más compuestos diferentes de glicol. La concentración total de los compuestos de glicol en la disolución acuosa es del 5% en volumen al 50% en volumen, preferiblemente del 10% en volumen al 40% en volumen y más preferiblemente del 20% en volumen al 40% en volumen. Si dicha disolución contiene un compuesto de glicol, la concentración total se corresponde con la concentración de este único compuesto de glicol. Si dicha disolución contiene dos o más  
10 compuestos de glicol diferentes, la concentración total se corresponde con la suma total de las concentraciones de todos los compuestos de glicol presentes. En el contexto de la disolución que contiene al menos un compuesto de glicol, los valores de la concentración para el compuesto de glicol/compuestos de glicol en % se entienden siempre que significan una concentración en % en volumen.

15 Por ejemplo, para el tratamiento de superficies de plástico de ABS, se ha encontrado que es ventajosa una disolución del 15% en volumen de acetato de dietilenglicol monoetil éter en una mezcla con un 10% en volumen de butilglicol a 45°C. El primer disolvente en la misma sirve para generar la fuerza de adhesión, mientras que el segundo, sirve como un tensioactivo no iónico, aumenta la capacidad de humectación y ayuda a eliminar cualquier suciedad presente de la superficie de plástico.

20 Para el tratamiento de mezclas de ABS/PC, por ejemplo Bayblend T45 o Bayblend T65PG, se ha encontrado que una disolución del 40% en volumen de acetato de dietilenglicol monoetil éter en agua a temperatura ambiente es más ventajosa, ya que permite una mayor fuerza de adhesión de las capas de metal aplicadas en el caso de estos plásticos (véase el Ejemplo 8).

25 En una realización adicional de la invención, la protección del bastidor se puede llevar a cabo entre la etapa de fijación y la etapa del pretratamiento. En una realización adicional de la invención, la protección del bastidor se puede llevar a cabo entre la etapa del pretratamiento y la etapa A) del procedimiento. En estos casos, los artículos ya se han fijado al bastidor. Así, el bastidor se trata conjuntamente con los artículos con la disolución que comprende una fuente de iones yodato. Con independencia de que la protección del bastidor se lleve a cabo de manera individual o junto con los artículos, esto conduce a la protección de la carcasa de plástico de los bastidores frente a la deposición del metal, mientras que los artículos que están fijos a los bastidores durante la etapa de fijación se  
30 están metalizando. La protección del bastidor asegura que la carcasa de plástico de los bastidores no se metalice en las últimas etapas B) a C) del procedimiento, lo que significa que los bastidores permanecen libres de metal. Este efecto es particularmente pronunciado sobre una carcasa de PVC de los bastidores.

35 El tratamiento de decapado de la invención en la etapa A) del procedimiento se lleva a cabo con disoluciones de decapado que comprenden al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado. La disolución ácida de decapado comprende:

1. una fuente de iones permanganato y
2. un ácido.

La disolución alcalina de decapado comprende:

1. una fuente de iones permanganato y
- 40 2. una fuente de iones hidróxido.

45 Así, las disoluciones ácidas y alcalinas de decapado contienen una fuente de iones permanganato. La fuente de iones permanganato se selecciona de permanganatos de metales alcalinos. Los permanganatos de metales alcalinos se seleccionan del grupo que comprende permanganato de potasio y permanganato de sodio. La fuente de iones permanganato se selecciona de forma independiente para las disoluciones ácidas y alcalinas de decapado, lo que significa que las dos disoluciones de decapado pueden contener la misma fuente de iones permanganato o las dos disoluciones de decapado pueden contener diferentes fuentes de iones permanganato.

50 La fuente de iones permanganato está presente en las disoluciones ácidas y alcalinas de decapado en una concentración entre 30 g/l y 250 g/l, preferiblemente entre 30 g/l y 180 g/l, más preferiblemente entre 90 g/l y 180 g/l, más preferiblemente entre 90 g/l y 110 g/l y aún más preferiblemente entre 70 g/l y 100 g/l. Debido a su solubilidad, el permanganato de potasio puede estar presente en una disolución de decapado en una concentración de hasta 70 g/l. El permanganato de sodio puede estar presente en una disolución de decapado en una concentración de hasta 250 g/l. El límite inferior de la concentración para cada una de estas dos sales es típicamente 30 g/l. En la disolución ácida de decapado, el contenido de la fuente de iones permanganato es preferiblemente entre 90 g/l y 180 g/l. En la disolución alcalina de decapado, el contenido de la fuente de iones permanganato es preferiblemente entre 30 g/l y  
55 100 g/l. La concentración de la fuente de iones permanganato para las disoluciones ácida y alcalina de decapado se selecciona independientemente, lo que significa que las dos disoluciones de decapado pueden contener la misma

concentración de la fuente de iones permanganato o las dos disoluciones de decapado pueden contener diferentes concentraciones de la fuente de iones permanganato.

5 Los ácidos que se usan en la disolución ácida de decapado son preferiblemente ácidos inorgánicos. El ácido inorgánico en la disolución ácida de decapado en la etapa A) del procedimiento se selecciona del grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. La concentración de ácido no debe ser demasiado alta, ya que de otro modo la disolución ácida de decapado no es estable. La concentración de ácido es entre 0,02 y 0,6 mol/l basada en un ácido monobásico. Es preferiblemente entre 0,06 y 0,45 mol/l, más preferiblemente entre 0,07 y 0,30 mol/l, basada en cada caso en un ácido monobásico. Se da preferencia al uso del ácido sulfúrico en una concentración entre 0,035 y 0,15 mol/l, correspondiente a una concentración de ácido entre 0,07 y 0,30 mol/l basada en un ácido monobásico.

10 En una realización adicional, las disoluciones de decapado sólo contienen una fuente de iones permanganato como se describe anteriormente y un ácido como se describe anteriormente. En esta realización, las disoluciones de decapado no contienen ingredientes adicionales.

15 La disolución ácida de decapado se puede emplear a temperaturas entre 30°C y 90°C, preferiblemente entre 55°C y 75°C. Se ha encontrado que también se pueden lograr fuerzas de adhesión suficientemente altas entre las capas de metal y las superficies de plástico a bajas temperaturas entre 30°C y 55°C. En ese caso, sin embargo, no es posible asegurar que todo el disolvente procedente del tratamiento con el compuesto de glicol en la etapa del pretratamiento se haya eliminado de la superficie de plástico. Esto es particularmente cierto para ABS puro. Así, si se realiza la etapa del pretratamiento en el procedimiento según la invención, las temperaturas seleccionadas en la posterior etapa A) del procedimiento se deben seleccionar a un nivel superior, es decir, dentro del intervalo de 55°C a 90°C, preferiblemente en el intervalo de 55°C a 75°C.

20 El tiempo óptimo de tratamiento con una disolución ácida de decapado depende de la superficie de plástico a tratar y de la temperatura seleccionada de la disolución de decapado. Para superficies de plástico de ABS y de ABS/PC, la mejor fuerza de adhesión entre la superficie de plástico y la posteriormente capa de metal aplicada, y la mejor cobertura de las superficies de plástico con el metal del activador se logran a un tiempo de tratamiento entre 5 y 30 minutos, preferiblemente entre 10 y 25 minutos y más preferiblemente entre 10 y 15 minutos. Un tiempo de tratamiento más largo de 30 minutos generalmente no conduce a mejora adicional en las fuerzas de adhesión o en la cobertura con metal.

25 Una disolución ácida de permanganato es muy reactiva a temperaturas elevadas, por ejemplo a 70°C. La reacción de oxidación con la superficie de plástico luego forma muchas especies de manganeso (IV) que precipitan. Estas especies de manganeso (IV) son predominantemente óxidos de manganeso (IV) o hidratos de óxido y se denominan en lo sucesivo en la presente invención simplemente como dióxido de manganeso.

30 El precipitado de dióxido de manganeso tiene un efecto perjudicial sobre la posterior metalización si el óxido permanece sobre la superficie de plástico. Durante la activación en la etapa B) del procedimiento, se asegura que regiones de la superficie de plástico no estén cubiertas con el coloide de metal o den lugar a una rugosidad inaceptable de la capa de metal a ser aplicada en las últimas etapas del procedimiento.

35 El dióxido de manganeso también cataliza la reacción del permanganato con el agua, y así puede conducir a la inestabilidad de la disolución de decapado. Por lo tanto, la disolución de decapado se debe mantener ventajosamente libre de dióxido de manganeso. Se ha encontrado que, sorprendentemente, la formación de especies de dióxido de manganeso que son difíciles de eliminar se reduce notablemente cuando la concentración del ácido seleccionado en la disolución ácida de decapado es baja y la concentración del permanganato seleccionada es alta.

40 La fuente de iones hidróxido en la disolución alcalina de decapado en la etapa A) del procedimiento se selecciona del grupo de hidróxidos de metales alcalinos que comprende hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio. La fuente de iones hidróxido es preferiblemente hidróxido de sodio. La fuente de iones hidróxido en la disolución alcalina de decapado se selecciona independientemente de la fuente de iones permanganato, lo que significa que la disolución alcalina de decapado puede comprender una fuente de iones hidróxido y una fuente de iones permanganato con el mismo ión de metal alcalino, o la disolución alcalina de decapado puede comprender una fuente de iones hidróxido y una fuente de iones permanganato con diferentes iones de metal alcalino.

45 La concentración de la fuente de iones hidróxido es entre 1 g/l y 100 g/l, preferiblemente entre 5 g/l y 50 g/l y más preferiblemente entre 10 g/l y 30 g/l.

50 La disolución alcalina de decapado se puede emplear a temperaturas entre 20°C y 90°C, preferiblemente entre 30°C y 75°C y más preferiblemente entre 30°C y 60°C. La temperatura de la disolución alcalina de decapado no tiene prácticamente ninguna influencia sobre el grado de cobertura de las superficies de plástico con el metal del activador. Por el contrario, el tratamiento de las superficies de plástico con una disolución alcalina de decapado dentro del intervalo de temperaturas entre 30°C y 60°C conduce a fuerzas de adhesión superiores. La estabilidad de la disolución alcalina de permanganato cae algo a temperaturas elevadas. En general, sin embargo, la disolución

alcalina de permanganato es mucho más estable que la disolución ácida de permanganato. La estabilidad de la disolución alcalina de permanganato no es crítica dentro del intervalo entre 40°C y 60°C.

5 El tiempo óptimo de tratamiento con la disolución alcalina de decapado depende igualmente de la superficie de plástico a tratar y de la temperatura seleccionada de una disolución de decapado. Para superficies de plástico de ABS y de ABS/PC, la mejor fuerza de adhesión entre la superficie de plástico y la capa de metal aplicada posteriormente y la mejor cobertura de la superficie de plástico con el metal del activador se logran a un tiempo de tratamiento con la disolución alcalina de decapado entre 1 y 20 minutos, preferiblemente entre 1 y 15 minutos y más preferiblemente entre 1 y 5 minutos. Un tiempo de tratamiento más largo de 20 minutos generalmente no conduce a ninguna mejora adicional en la cobertura de la superficie de plástico con el metal procedente del activador o en las fuerzas de adhesión.

10 En el Ejemplo 9, para superficies de plástico formadas a partir de una mezcla de ABS/PC se ha examinado a modo de ejemplo la influencia de la temperatura y del tiempo de tratamiento (tiempo de residencia) en la disolución alcalina de permanganato sobre la fuerza de adhesión entre el plástico y la capa de metal aplicada por electrodeposición (por electrodeposición directa) y la cantidad de paladio unido durante la etapa de activación. Las fuerzas de adhesión logradas después de la etapa de decapado en la disolución alcalina de permanganato a diversas temperaturas se muestran en la Figura 3A. Según esto, las mejores fuerzas de adhesión de la capa de metal aplicada por electrodeposición a las mezclas de ABS/PC se logran después de 2 a 5 minutos de tiempo de residencia en la disolución alcalina de permanganato. Teniendo en cuenta las temperaturas de la disolución alcalina de permanganato, las mejores fuerzas de adhesión se logran dentro del intervalo de 30°C y 50°C. Para superficies de plástico formadas a partir de mezclas de ABS/PC, se encuentra que es particularmente ventajoso el tratamiento con disolución alcalina de permanganato a aproximadamente 50°C con un tiempo de tratamiento entre uno y cinco minutos.

15 La Figura 3B muestra las fuerzas de adhesión y las cantidades de paladio unido a las superficies logradas en el Ejemplo 9 después de un tratamiento con una disolución alcalina de permanganato a 50°C. Para una mayor claridad, las cantidades de paladio encontradas se dividieron por un factor de 50 para la representación gráfica. A partir de un tiempo de residencia de aproximadamente un minuto en una disolución alcalina de permanganato, ya se había alcanzado el máximo en la cantidad de paladio unido; tiempos de residencia más largos en la disolución alcalina de permanganato no conducen a ningún cambio significativo en la cantidad de paladio unido sobre la superficie de plástico. Así, el tratamiento con disolución alcalina de permanganato a aproximadamente 50°C durante entre 1 y 5 minutos también es muy adecuado con respecto a la cantidad de paladio unido para superficies de plástico formadas a partir de mezclas de ABS/PC.

20 En la etapa A) del procedimiento, las disoluciones de decapado se pueden usar en una secuencia diferente. En una realización particularmente preferida de la presente invención, primero se usa la disolución ácida de decapado y luego la disolución alcalina de decapado en la etapa A) del procedimiento, de tal manera que la etapa A) del procedimiento comprende las siguientes etapas:

25 A i) tratar la superficie de plástico con una disolución ácida de decapado, y

A ii) tratar la superficie de plástico con una disolución alcalina de decapado.

30 En una realización adicional preferida, en la etapa A) del procedimiento, primero se usa la disolución alcalina de decapado y luego la disolución ácida de decapado, de tal manera que la etapa A) del procedimiento comprende las siguientes etapas:

35 A i) tratar la superficie de plástico con una disolución alcalina de decapado, y

A ii) tratar la superficie de plástico con una disolución ácida de decapado.

40 Los Ejemplos 1 y 2 describen los efectos de las dos realizaciones. En el Ejemplo 1, primero se trató un panel de plástico con una disolución ácida de decapado (disolución ácida de permanganato) y luego con una disolución alcalina de decapado (disolución alcalina de permanganato), luego se activó con un coloide de paladio y se proporcionó una capa de cobre por electrodeposición directa. El panel de plástico se cubrió por completo y de manera homogénea con una capa de cobre por medio de electrodeposición directa.

45 En el Ejemplo 2, los paneles de plástico se trataron con una disolución alcalina de decapado y una disolución ácida de decapado en las secuencias antes mencionadas. Posteriormente, los paneles se activaron con un coloide de paladio, se depositaron con níquel sin corriente eléctrica y se depositaron con cobre de manera electrolítica. Los paneles de plástico que se habían decapado con una disolución alcalina de decapado y con una disolución ácida de decapado en las secuencias antes mencionadas se proporcionaron con una capa de cobre. Los paneles que se habían decapado primero con una disolución alcalina y posteriormente con una disolución ácida de decapado se cubrieron igualmente con una capa de cobre, a pesar de que no era del todo completa. La fuerza de adhesión de las capas de metal resultantes sobre los paneles de plástico se determinó según la norma ASTM B 533 1985 Aprobada de nuevo en 2009 por la prueba de pelado como se describe en el Ejemplo 2. Las fuerzas de adhesión obtenidas en las capas de metal depositadas fueron muy superiores a las logradas después del tratamiento con una única

disolución ácida de decapado o con una única disolución alcalina de decapado o con una disolución de ácido cromosulfúrico de la técnica anterior (véase el Ejemplo Comparativo 3). Los paneles de plástico que se habían decapado primero con una disolución ácida de decapado y, posteriormente, con una disolución alcalina de decapado exhibieron fuerzas de adhesión más altas que los paneles de plástico que se habían decapado primero con una disolución alcalina de decapado y posteriormente con una disolución ácida de decapado.

Alternativamente, en la etapa A) del procedimiento, es posible llevar a cabo más de dos etapas para el tratamiento de las superficies de plástico con disoluciones de decapado. Por ejemplo, las dos primeras etapas en la etapa A) del procedimiento pueden comprender cada una el tratamiento de las superficies de plástico con disoluciones ácidas de decapado, y una tercera etapa comprende el tratamiento de las superficies de plástico con una disolución alcalina de decapado. O las dos primeras etapas en la etapa A) del procedimiento comprenden cada una el tratamiento de las superficies de plástico con disoluciones alcalinas de decapado y una tercera etapa comprende el tratamiento de las superficies de plástico con una disolución ácida de decapado. O la etapa A) del procedimiento comprende tres etapas para el tratamiento de las superficies de plástico con disoluciones de decapado, usando disoluciones ácidas y alcalinas de decapado alternativamente en cada caso. La etapa A) del procedimiento también puede comprender más de tres etapas para el tratamiento de las superficies de plástico con disoluciones de decapado. Independientemente del número de etapas y de la secuencia de las mismas que se lleve a cabo en la etapa A) del procedimiento, es importante que la etapa A) del procedimiento siempre comprenda al menos una etapa para el tratamiento de las superficies de plástico con una disolución ácida de decapado y al menos una etapa para tratamiento de las superficies de plástico con una disolución alcalina de decapado. Se da preferencia particular a realizaciones en las que, en la etapa A) del procedimiento, la primera etapa en cada caso consiste en el tratamiento de las superficies de plástico con una disolución ácida de decapado y la última etapa en cada caso consiste en el tratamiento de las superficies de plástico con una disolución alcalina de decapado.

Con el fin de optimizar la fiabilidad del procedimiento, es ventajoso el análisis regular, generalmente a diario, de los componentes de las disoluciones de decapado. Esto incluye la titulación del ácido o de la base para obtener la concentración del ácido original o la concentración de los iones de hidróxido, y la determinación fotométrica de la concentración del permanganato. Esto último se puede efectuar con un simple fotómetro. La luz procedente de los diodos emisores de luz verde (longitud de onda  $\lambda = 520$  nm) se corresponde con bastante precisión al máximo de absorción para el permanganato. Los consumos luego se tienen que añadir a los correspondientes datos analíticos. Los experimentos han mostrado que, en la etapa para el tratamiento de las superficies de plástico con una disolución ácida de decapado en la etapa A) del procedimiento a la temperatura de operación recomendada dentro de un tiempo de reacción de 10 minutos, se forman aproximadamente de  $0,7 \text{ g/m}^2$  a  $1,2 \text{ g/m}^2$  de dióxido de manganeso sobre la superficie de los plásticos de ABS. En comparación con las pérdidas resultantes del arrastre de la disolución de permanganato por los artículos, este consumo en la reacción con la superficie es despreciable.

Las disoluciones de decapado de la invención no contienen cromo o compuestos de cromo; las disoluciones de decapado no contienen iones de cromo (III) ni iones de cromo (VI). Así, las disoluciones de decapado de la invención están libres de cromo o de compuestos de cromo; las disoluciones de decapado están libres de iones de cromo (III) y de iones de cromo (VI).

El decapado de la invención de la superficie de plástico con disoluciones de decapado que comprenden al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado (etapa A) del procedimiento) logra fuerzas de adhesión mucho más altas de la capa de metal o de las capas de metal a aplicar sobre las superficies de plástico que los tratamientos ya conocidos, por ejemplo con ácido cromosulfúrico, o con conocidas disoluciones ácidas o alcalinas de permanganato empleadas de forma individual.

Para el tratamiento de las superficies de plástico con una disolución ácida de decapado, se usa una disolución de decapado cuya concentración de ácido es baja y cuya concentración de permanganato es alta. Así, es posible ajustar la formación de las especies de dióxido de manganeso de tal manera que se garantiza la estabilidad de la disolución de decapado y aun así se logra una clara contribución a una mayor fuerza de adhesión. El tratamiento individual o único de las superficies de plástico con disoluciones alcalinas de permanganato, como se usa rutinariamente en la industria de las placas de circuito como disolución de decapado, no es adecuado para el objeto presente, ya que no proporciona suficiente fuerza de adhesión entre la superficie de plástico y la capa de metal.

La etapa A) del procedimiento de la invención comprende el tratamiento de la superficie de plástico con disoluciones de decapado que comprenden al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado, y así constituye una combinación de etapas para el tratamiento de superficies de plástico con diferentes disoluciones de decapado. La combinación de etapas de la invención para el tratamiento de superficies de plástico con al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado logra fuerzas de adhesión mucho más altas de la capa de metal o de las capas de metal a aplicar sobre las superficies de plástico que las logradas con los tratamientos ya conocidos, por ejemplo con ácido cromosulfúrico, o con conocidas disoluciones ácidas o alcalinas de permanganato empleadas de forma individual.

Como ya se ha descrito, en el Ejemplo 2, se han determinado las fuerzas de adhesión para capas de metal sobre superficies de plástico, produciéndose las capas por dos realizaciones preferidas del procedimiento de metalización según la invención. En el Ejemplo 3, los paneles de plástico de ABS/PC se decaparon de diferentes maneras: un

grupo de los paneles de plástico con una disolución ácida de decapado de la presente invención, un grupo con una disolución alcalina de decapado de la presente invención y un grupo con ácido cromosulfúrico (conocido de la técnica anterior). Posteriormente, todos los paneles se activaron con coloide de paladio, luego se depositaron con níquel sin corriente eléctrica, luego se depositaron con cobre electrolíticamente, y se determinó la fuerza de adhesión de las capas de metal sobre los paneles de plástico, como se describe en el Ejemplo 2. Los valores de la fuerza de adhesión obtenidos en los Ejemplos 2 y 3 para los paneles de plástico metalizados sin corriente externa se resumen en la Tabla 1.

Las mejores fuerzas de adhesión se obtuvieron para paneles de plástico que se habían decapado primero con una disolución ácida de decapado y luego con una disolución alcalina de decapado (tratamiento de decapado I. en la Tabla 1). Después del decapado de los paneles en la secuencia inversa (primero disolución alcalina de decapado, luego disolución ácida de decapado, tratamiento de decapado II. en la Tabla 1), se lograron fuerzas de adhesión por debajo de las que se habían obtenido después de una única etapa de decapado ácido (disolución ácida de decapado, tratamiento de decapado III. en la Tabla). Sin embargo, las fuerzas de adhesión después del tratamiento de decapado II. son muy superiores a las obtenidas de después del decapado con una etapa individual de decapado alcalino (tratamiento de decapado IV. en la Tabla 1) o después del decapado con ácido cromosulfúrico (tratamiento de decapado V. en la Tabla 1). La comparación de los tratamientos de decapado I., III. y IV. muestra que la primera etapa de decapado ácido en el tratamiento de decapado de la invención I. ya contribuye en una gran proporción a la mejora en la fuerza de adhesión. La etapa de decapado alcalino ejecutada posteriormente, sin embargo, conduce a un aumento adicional distinto en la fuerza de adhesión. Este efecto era sorprendente ya que una etapa de decapado alcalino ejecutada de forma individual (tratamiento de decapado IV.) no conduce a ninguna fuerza de adhesión significativa (ver Tabla 1). Aunque las menores fuerzas de adhesión se obtuvieron después del decapado con el tratamiento de decapado II. (primero disolución alcalina de decapado, luego disolución ácida de decapado) que después del decapado con el tratamiento de decapado I. de la invención (primero ácido, luego alcalino), el tratamiento de decapado II. de la invención no logra fuerzas de adhesión mucho mejores que las del conocido tratamiento de decapado IV. (sólo disolución alcalina de decapado) o que las del conocido tratamiento de decapado V. (ácido cromosulfúrico), lo que era igualmente sorprendente.

Tabla 1: Fuerzas de adhesión de capas de metal aplicadas sin corriente externa sobre superficies de plástico después de varios tratamientos de decapado. \*Burbujas entre la capa de metal y la superficie de plástico.

Tratamiento de decapado	Disoluciones de decapado	Medida de la fuerza de adhesión 1 / N/mm	Medida de la fuerza de adhesión 2 / N/mm	Media de la fuerza de adhesión / N/mm
I.	1. disolución ácida de permanganato 2. disolución alcalina de permanganato	1,41	1,24	1,32
II.	1. disolución alcalina de permanganato 2. disolución ácida de permanganato	1,01	0,95	0,98
III.	disolución ácida de permanganato	1,09	1,32	1,21
IV.	disolución alcalina de permanganato	0*	0,25	---
V.	ácido cromosulfúrico	0,45	0,70	0,58

En el Ejemplo 5, los paneles de plástico fabricados a partir de una mezcla de ABS/PC se trataron con los tratamientos de decapado I., III., IV. y V., se activaron con un coloide de paladio, luego se proporcionaron con una capa de cobre por electrodeposición directa, y luego se determinó la fuerza de adhesión de la capa de cobre aplicada como se describe en el Ejemplo 2. Los valores de la fuerza de adhesión obtenidos en el Ejemplo 5 para los paneles de plástico metalizados por electrodeposición directa se resumen en la Tabla 8.2.

Las fuerzas de adhesión obtenidas después de la electrodeposición directa en el Ejemplo 5 para todos los tratamientos de decapado eran menores que las fuerzas de adhesión obtenidas para las capas de metal aplicadas por metalización sin corriente externa en los Ejemplos 2 y 3. Es un efecto conocido que las fuerzas de adhesión de las capas de metal sobre superficies de plástico después de la metalización directa son generalmente menores que las fuerzas de adhesión para una metalización sin corriente externa. Este efecto también se observa aquí. Las fuerzas de adhesión en el Ejemplo 5, en términos cualitativos, muestran el mismo comportamiento que en los Ejemplos 2 y 3. Las mejores fuerzas de adhesión se obtuvieron para paneles de plástico que se habían decapado con el tratamiento de decapado I. de la invención (primero disolución ácida de decapado, luego disolución alcalina

- de decapado) (Tabla 8.2). La comparación de los tratamientos de decapado I., III. y IV., incluso en el caso de la electrodeposición directa, muestra la interacción de una primera etapa de decapado ácido y una posterior etapa de decapado alcalino ya descritas para los Ejemplos 2 y 3 en el tratamiento de decapado I. de la invención, esto resulta en la particularmente buena fuerza de adhesión de la capa de metal aplicada. La combinación de la etapa de decapado ácido con una etapa de decapado alcalino (tratamiento de decapado I. de la invención) conduce a una fuerza de adhesión mayor que la de un tratamiento ácido de decapado III. ejecutado de forma individual. La combinación de la etapa de decapado ácido con una etapa de decapado alcalino (tratamiento de decapado I. de la invención) además conduce a fuerzas de adhesión mucho mejores que con el conocido tratamiento de decapado IV. (sólo disolución alcalina de decapado) o con el conocido tratamiento de decapado V. (ácido cromosulfúrico).
- 5 El procedimiento según la invención proporciona fuerzas de adhesión de al menos 0,8 N/mm cuando las capas de metal se aplican a las superficies de plástico con la ayuda de metalización sin corriente externa. Si las capas de metal se aplican a las superficies de plástico por electrodeposición directa, el procedimiento según la invención proporciona fuerzas de adhesión de al menos 0,6 N/mm. Así, las fuerzas de adhesión logradas por el procedimiento según la invención están muy por encima del valor mínimo requerido de 0,4 N/mm.
- 10 Además, el decapado de la invención de la superficie de plástico con disoluciones de decapado que comprende al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado (etapa A) del procedimiento) conduce a una mucho mayor cobertura de las superficies de plástico con un metal durante la activación de las superficies de plástico con una disolución de un coloide o de un compuesto de un metal. Este efecto es particularmente pronunciado cuando la activación se lleva a cabo con un coloide de metal. Así, en primer lugar, no sólo es posible posteriormente la metalización de las superficies de plástico sin corriente externa, sino que también es posible la electrodeposición directa de las superficies de plástico, lo que significa que las superficies de plástico no se metalizan sin corriente externa, sino que se metalizan directamente por un procedimiento electrolítico. En segundo lugar, esto hace que sea posible reducir la concentración del metal en el coloide de metal o en la disolución de un compuesto de un metal. A pesar de la menor concentración del metal en la disolución de un coloide o de un compuesto de un metal, es posible posteriormente la metalización de las superficies de plástico sin corriente externa o bien la electrodeposición directa de las superficies de plástico. Estos efectos no se observan en el caso de los tratamientos de decapado conocidos, por ejemplo con ácido cromosulfúrico, o con conocidas disoluciones ácidas o alcalinas de permanganato empleadas de forma individual.
- 15 En el Ejemplo 4, los paneles de plástico fabricados a partir de ABS y de una mezcla de ABS/PC se decaparon por los tratamientos de decapado I. (primero disolución ácida de decapado, luego disolución alcalina de decapado), III. (sólo disolución ácida de decapado) y V. (ácido cromosulfúrico), y se activaron con disoluciones de un activador coloidal con diferentes concentraciones de paladio. Después de la activación, el paladio unido sobre la superficie de los paneles se disolvió en un volumen definido de agua regia, y se determinó la concentración del paladio en la misma por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés).
- 20 El principio de la medición por ICP-OES implica atomizar una muestra presente en disolución e inducir los iones presentes para emitir luz por medio de un plasma acoplado inductivamente. La luz emitida se divide en sus longitudes de onda y se mide la intensidad de las mismas por medio de un espectrómetro. Los iones presentes se pueden identificar y cuantificar sobre la base de sus líneas de emisión. La ICP-OES se conoce por los expertos en la técnica para la determinación de iones de metal en disoluciones. El desarrollo de las mediciones de la ICP-OES se describe en el Ejemplo 4. Los valores del paladio unido a la superficie para diferentes paneles de plástico y diferentes tratamientos de decapado se resumen en la Tabla 7, y se muestran en forma de gráfico en la Figura 1. En la Figura 1, los siguientes términos tienen los siguientes significados:
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- ABS: copolímero de ABS
- BB: Bayblend T45, una mezcla de ABS/PC
- Permanganato, 1 etapa: Tratamiento con disolución ácida de permanganato correspondiente al tratamiento de decapado III.
- Permanganato, 2 etapas: Primero tratamiento con disolución ácida de permanganato, luego con una disolución alcalina de permanganato correspondiente al tratamiento de decapado I.
- Para los paneles de plástico fabricados a partir de una mezcla de ABS/PC que se habían decapado con una combinación de tratamiento inicial con una disolución ácida de decapado y posteriormente con una disolución alcalina de decapado (tratamiento de decapado I. de la invención, véanse la Tabla 7 y la Figura 1), para todas las concentraciones de paladio en el activador, se obtuvo una mucho mayor carga de paladio de la superficie de plástico que para los paneles de ABS/PC que se habían decapado por una etapa individual de decapado ácido (tratamiento de decapado III., disolución ácida de decapado) o con ácido cromosulfúrico (tratamiento de decapado V.).
- Para los paneles de plástico fabricados a partir de ABS que se habían decapado por una combinación de tratamiento inicial con una disolución ácida de decapado y posteriormente con una disolución alcalina de decapado (tratamiento de decapado I. de la invención, véanse la Tabla 7 y la Figura 1), se obtuvo una mucho mayor carga de

paladio de la superficie de plástico a concentraciones de paladio de 100 ppm a 200 ppm en el activador que para los paneles de ABS que se habían decapado por una única etapa de decapado ácido (tratamiento de decapado III., disolución ácida de decapado) o con ácido cromosulfúrico (tratamiento de decapado V.).

5 Así, el decapado combinado con una disolución alcalina de decapado y una ácida conduce sorprendentemente al efecto de que se deposita mucho más paladio desde el activador sobre las superficies de plástico. Por lo tanto, el decapado combinado con una disolución alcalina de decapado y una ácida permite en primer lugar la activación de las superficies de plástico para una posterior metalización sin corriente externa. En segundo lugar, también es posible una metalización electrolítica de forma directa posterior (electrodeposición directa) a través del decapado combinado con una disolución alcalina de decapado y una ácida. Como se ha descrito al principio, la  
10 electrodeposición directa requiere generalmente una más alta cobertura de las superficies de plástico con el metal, es decir, por ejemplo, paladio, que la metalización de las superficies de plástico sin corriente externa. La posibilidad de poder llevar a cabo con éxito la metalización de las superficies de plástico por electrodeposición directa después del tratamiento de decapado de la invención con una disolución alcalina de permanganato y una ácida se abre así por el efecto del tratamiento de decapado de la invención, a saber, por la mayor cobertura del metal procedente del  
15 activador.

Después del decapado combinado con una disolución alcalina de permanganato y una ácida, las superficies de los diferentes plásticos se trataron con activadores que tenían diferentes concentraciones de paladio. Se observó y probó el efecto ventajoso observado en la más alta cobertura de paladio de las superficies de plástico dentro del intervalo de concentraciones de 50 ppm o por encima de 50 ppm a 200 ppm de paladio en el activador. Así, la  
20 concentración de paladio en el activador se puede bajar a un intervalo entre 50 ppm y 100 ppm. A pesar de esta baja concentración de paladio en el activador, es posible posteriormente la metalización de las superficies de plástico sin corriente externa o incluso la electrodeposición directa de las superficies de plástico.

En el Ejemplo 6, se midió de forma adicional la absorción de paladio sobre las superficies de los paneles de una mezcla de ABS/PC, después de diferentes tratamientos de decapado. Los paneles de ABS/PC se decaparon por el  
25 tratamiento de decapado I. (primero disolución ácida de decapado y luego disolución alcalina de decapado) y por el tratamiento de decapado IV. (sólo disolución alcalina de decapado), luego se trataron con un activador de paladio coloidal, luego el paladio unido sobre la superficie de los paneles de plástico decapados de manera diferente se eliminó de nuevo con agua regia y se determinó la concentración de paladio en la disolución resultante como se describe en el Ejemplo 4. Los resultados logrados se presentan en el Ejemplo 6.

30 Sobre los paneles que se habían decapado por el tratamiento de decapado I. de la invención, se encontró considerablemente más paladio unido a la superficie que sobre los paneles que se habían tratado por el tratamiento de decapado IV. Estos resultados se pueden comparar con los del Ejemplo 4 para la cobertura de paladio de los paneles de ABS/PC después del decapado por el tratamiento de decapado I. de la invención y del tratamiento de decapado III. (sólo disolución ácida de decapado).

35 En el Ejemplo 4, se encontraron cantidades mucho más altas de paladio por unidad de superficie sobre los paneles de ABS/PC para todas las concentraciones de paladio en el activador cuando los paneles se habían tratado por el tratamiento de decapado de la invención I. que cuando los paneles se habían tratado por una etapa individual de decapado ácido en el tratamiento de decapado III. Esto da lugar a un efecto similar al de las fuerzas de adhesión logradas, que ya se han discutido. Ni una etapa individual de decapado ácido o una etapa individual de decapado  
40 alcalino pueden conducir a una mayor cobertura de metal de las superficies de plástico desde el activador. Sólo la combinación de una etapa de decapado ácido con una etapa de decapado alcalino da lugar al efecto ventajoso de la mucha más alta cobertura de metal de las superficies de plástico después de la activación. Se ha encontrado que una primera etapa de decapado ácido en el tratamiento de decapado de la invención I. produce una alta contribución a la cobertura de paladio. Sin embargo, una etapa de decapado alcalino ejecutada posteriormente conduce a un aumento distinto y adicional en la cobertura de paladio. Este efecto fue sorprendente ya que una etapa de decapado  
45 alcalino ejecutada de forma individual (tratamiento de decapado IV.) no conduce a ninguna cobertura de paladio significativa de las superficies de plástico (véase los valores en el Ejemplo 6).

En una realización adicional, los artículos, después del tratamiento con permanganato en la etapa A) del procedimiento, se limpian por enjuague del exceso de la disolución de permanganato. El enjuague se efectúa en una  
50 o más, preferiblemente tres, etapas de enjuague con agua.

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

A iii) tratar la superficie de plástico en una disolución que comprende un agente reductor para el dióxido de manganeso.

55 La etapa A iii) adicional del procedimiento también se conoce como tratamiento de reducción. Este tratamiento de reducción reduce al dióxido de manganeso que se adhiere a las superficies de plástico a iones de manganeso (II) solubles en agua. El tratamiento de reducción se lleva a cabo después del tratamiento con permanganato en la etapa A) del procedimiento y, opcionalmente, después del enjuague. Para este propósito, se usa una disolución

ácida de un agente reductor. El agente reductor se selecciona del grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y peróxido de hidrógeno. Se da preferencia a una disolución ácida de peróxido de hidrógeno, porque el peróxido de hidrógeno no es tóxico ni formador de complejos. El contenido de peróxido de hidrógeno en la disolución del tratamiento de reducción (disolución de reducción) es entre 25 ml/l y 35 ml/l de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% (% en peso), preferiblemente 30 ml/l de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% (% en peso).

El ácido usado en la disolución de reducción es un ácido inorgánico, preferiblemente ácido sulfúrico. La concentración de ácido es de 0,4 mol/l a 5,0 mol/l, preferiblemente 1,0 mol/l a 3,0 mol/l, más preferiblemente 1,0 mol/l a 2,0 mol/l, basado en cada caso en un ácido monobásico. En el caso de usar ácido sulfúrico, se da preferencia particular a concentraciones de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% a 100 g/l de ácido sulfúrico del 96%, correspondiente a una concentración de ácido de 1,0 mol/l a 2,0 mol/l basado en un ácido monobásico.

El tratamiento de reducción elimina el precipitado de dióxido de manganeso que interrumpe la metalización de los artículos. Como resultado, el tratamiento de reducción de la etapa A iii) del procedimiento promueve la cobertura homogénea y continua de los artículos con la capa de metal deseado y promueve la fuerza de adhesión y la suavidad de la capa de metal aplicada a los artículos.

El tratamiento de reducción en la etapa A iii) del procedimiento tiene igualmente un efecto ventajoso sobre la metalización de la carcasa de plástico del bastidor. Se suprime la cobertura no deseada de la carcasa de plástico con paladio durante la etapa B) del procedimiento. Este efecto es particularmente pronunciado cuando la disolución de reducción comprende un ácido inorgánico fuerte, preferiblemente ácido sulfúrico. Se prefiere peróxido de hidrógeno sobre sulfato o cloruro de hidroxilamonio en la disolución de reducción porque también suprime mejor la metalización del bastidor.

El tratamiento de reducción en la etapa A iii) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 30°C y 50°C, preferiblemente de 40°C a 45°C. El tratamiento de reducción se lleva a cabo durante un período entre 1 y 10 minutos, preferiblemente entre 3 y 6 minutos. Con el fin de lograr una protección suficiente de los bastidores antes de la activación, es ventajoso aumentar el tiempo de tratamiento en la disolución de reducción de a 3 a 10 minutos, preferiblemente de 3 a 6 minutos.

El agente reductor de peróxido de hidrógeno usado se tiene que reponer de vez en cuando. El consumo de peróxido de hidrógeno se puede calcular a partir de la cantidad de dióxido de manganeso unido a las superficies de plástico. En la práctica, es suficiente observar la evolución del gas en el curso de la reacción de reducción durante la etapa A iii) del procedimiento y medir la cantidad original de peróxido de hidrógeno, por ejemplo 30 ml/l de una disolución al 30%, cuando disminuye el desprendimiento del gas. A la temperatura elevada de operación de la disolución de reducción, por ejemplo a 40°C, la reacción es rápida y se completa después de un minuto como máximo.

Además, se ha encontrado que, sorprendentemente, en el caso de la deposición de una cantidad cada vez mayor de dióxido de manganeso sobre la superficie de plástico en la etapa A) del procedimiento (decapado), la cobertura de la superficie de plástico con coloide de metal en la activación posterior (etapa B) del procedimiento) aumenta cuando se elimina el dióxido de manganeso depositado de la superficie de plástico, intermedio, en la etapa A iii) del procedimiento (tratamiento de reducción). Como se describe en la sección sobre la etapa A) del procedimiento (decapado), concentraciones más altas de ácido sulfúrico en la disolución ácida de decapado conducen a la deposición ventajosa de una cantidad cada vez mayor de dióxido de manganeso sobre la superficie de plástico. Al mismo tiempo, concentraciones más altas de ácido sulfúrico en la disolución ácida de decapado, sin embargo, también tienen el efecto adverso de que la cantidad creciente de dióxido de manganeso perjudica claramente la estabilidad de la disolución ácida de decapado, y se tiene que eliminar de nuevo en una mayor extensión los depósitos de dióxido de manganeso de la superficie de plástico después del decapado (etapa A) del procedimiento). Así, el nivel de la concentración de ácido sulfúrico en la disolución ácida de decapado conduce a efectos opuestos que tienen efectos tanto positivos como negativos sobre la calidad de la capa de metal, a aplicar en última instancia a la superficie de plástico. Así, el intervalo especificado para la concentración de ácido inorgánico en la sección relativa a la etapa A) del procedimiento (decapado), y en particular para el ácido sulfúrico en la disolución ácida de decapado, es la ventana de concentración dentro de la cual se suprimen muy sustancialmente los efectos adversos, mientras que en la mayor medida posible se apoyan los efectos ventajosos.

La combinación del decapado de las superficies de plástico en una disolución ácida de decapado y en una disolución alcalina de decapado conduce a un aumento adicional en la cantidad de dióxido de manganeso depositado sobre las superficies de plástico. Esto se muestra en el Ejemplo 7 para paneles de plástico fabricados a partir de ABS y de una mezcla de ABS/PC. La cantidad de dióxido de manganeso depositado sobre los paneles de plástico se determinó de nuevo con ayuda de la ICP-OES, como se describe en los Ejemplos 4 y 7. La cantidad de dióxido de manganeso depositado es mucho mayor después del tratamiento de decapado I. de la invención (primero disolución ácida de decapado, luego disolución alcalina de decapado) que después de una etapa ácida de decapado individual (tratamiento de decapado III.).

En el Ejemplo 8 se muestra el efecto que, en el caso de la deposición de una cantidad cada vez mayor de dióxido de manganeso sobre la superficie de plástico en la etapa A) del procedimiento (decapado), en la posterior activación

- (etapa B) del procedimiento), la cobertura de la superficie de plástico con el metal procedente del activador aumenta cuando se elimina el dióxido de manganeso depositado de la superficie de plástico, entre tanto, en la etapa A iii) del procedimiento (tratamiento de reducción). En el Ejemplo 8, se examina la influencia del tiempo de residencia de las superficies de plástico en las disoluciones de compuestos de glicol sobre las fuerzas de adhesión, y sobre las cantidades de dióxido de manganeso depositado y sobre las cantidades de paladio unido. Los resultados del Ejemplo 8 se muestran en forma de gráfico en la Figura 2. El término "valores normalizados" en la Figura 2 ya se ha explicado anteriormente. Todas las medidas originales se resumen en la Tabla 10.2. La cantidad de manganeso que se encuentra sobre la superficie de plástico es una medida de la cantidad de dióxido de manganeso unido durante el decapado.
- De la Figura 2 se puede deducir que con el aumento del tiempo de residencia de las superficies de plástico en las disoluciones de glicol, también se incrementa la cantidad de dióxido de manganeso depositado sobre la superficie de plástico. Las respectivas cantidades de magnesio depositado sobre la superficie de plástico también se atribuyen a las cantidades de paladio unido sobre las superficies de plástico a partir de un activador de paladio. La Figura 2 muestra claramente que con el aumento de la cantidad de dióxido de manganeso depositado, también aumentan las cantidades de paladio unido a las superficies de plástico.
- Para el uso a escala industrial de la metalización de las superficies de plástico, los artículos generalmente se fijan a bastidores. Estos son sistemas de soporte metálico que permiten el tratamiento simultáneo de un gran número de artículos con las sucesivas disoluciones de las etapas individuales del procedimiento y con las últimas etapas para la deposición electrolítica de una o más capas de metal. Los bastidores están generalmente revestidos con plástico. Por lo tanto, los bastidores, en principio, constituyen del mismo modo un sustrato para los procedimientos de metalización sobre superficies de plástico.
- Sin embargo, la metalización adicional de los bastidores no es deseable ya que se tienen que eliminar de nuevo las capas de metal de los bastidores después del revestimiento de los artículos. Esto significa un costo adicional y el inconveniente por las molestias de la eliminación, en combinación con un consumo adicional de productos químicos. Además, la productividad de la planta de metalización en este caso es menor, ya que los bastidores se tienen que desmetalizar primero antes de volver a llenarlos con artículos.
- En el caso del uso de un reactivo de decapado que contiene ácido crómico, este problema se reduce mucho. Durante el decapado, el ácido crómico también penetra en la carcasa de plástico de los bastidores y se difunde de nuevo desde la misma durante las etapas posteriores del procedimiento, evitando así la metalización del bastidor. Si la intención es reemplazar el ácido cromosulfúrico tóxico para el tratamiento de decapado de plásticos con etapas de procedimiento ambientalmente más seguras, también es ventajoso evitar la metalización no deseada de los bastidores.
- En una realización adicional de la invención, la protección del bastidor se puede llevar a cabo entre la etapa A) del procedimiento y la etapa B) del procedimiento, preferiblemente entre las etapas A iii) y A iv) del procedimiento.
- Independientemente del tiempo de protección del bastidor entre los tiempos descritos en el procedimiento según la invención, este conduce a la protección de la carcasa de plástico de los bastidores de la deposición del metal, mientras que se metalizan los artículos que están fijados a los bastidores durante la etapa de fijación.
- El tratamiento con iones yodato es particularmente ventajoso cuando la etapa B ii) del procedimiento, en una realización de la invención, consiste en la metalización sin corriente eléctrica de los artículos en una disolución de metalización.
- La protección del bastidor con una disolución que comprende una fuente de iones yodato se ejecuta a una temperatura de 20°C a 70°C, más preferiblemente de 45°C a 55°C. Preferiblemente, la etapa del procedimiento de protección del bastidor se lleva a cabo por tratamiento del bastidor con una disolución que comprende iones yodato. Fuentes adecuadas de iones yodato son 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 los hidratos de los mismos. La concentración de los yodatos de metal es entre 5 g/l y 50 g/l, preferiblemente de 15 g/l a 25 g/l. La duración del tratamiento del bastidor con iones yodato es entre 1 y 20 minutos, preferiblemente entre 2 y 15 minutos y más preferiblemente entre 5 y 10 minutos. La disolución que comprende una fuente de iones yodato puede comprender además un ácido. Se da preferencia a los ácidos inorgánicos seleccionados del grupo que comprende ácido sulfúrico y ácido fosfórico, preferiblemente ácido sulfúrico. La concentración de ácido es de 0,02 mol/l a 2,0 mol/l, preferiblemente de 0,06 mol/l a 1,5 mol/l, más preferiblemente de 0,1 mol/l a 1,0 mol/l, basada en cada caso en un ácido monobásico. En el caso del uso de ácido sulfúrico, se da preferencia particular 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 basada en un ácido monobásico.
- El procedimiento de la presente invención comprende además la etapa B) del procedimiento, en la que se trata una superficie de plástico con una disolución de un coloide de metal o de un compuesto de un metal.

El metal del coloide de metal o del compuesto de metal se selecciona del grupo que comprende los metales del grupo de transición I de la tabla periódica de los elementos (PTE, por sus siglas en inglés) y del grupo de transición VIII de la PTE.

5 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.

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

15 En una realización preferida de la invención, la disolución del coloide de metal en la etapa B) del procedimiento es una disolución de activador con un coloide de paladio/estaño. Esta disolución coloidal se obtiene a partir 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, preferiblemente ácido clorhídrico. La disolución coloidal se forma a través de la reducción del cloruro de paladio a paladio con la ayuda del cloruro de estaño (II). La conversión del cloruro de paladio al coloide es completa; por lo tanto, la disolución coloidal ya no contiene ningún cloruro de paladio.

20 Si, en las etapas posteriores del procedimiento, las superficies de plástico se metalizan sin corriente eléctrica, la concentración del paladio en la disolución del coloide es 5 mg/l - 100 mg/l, preferiblemente 20 mg/l - 50 mg/l y más preferiblemente 30 mg/l - 45 mg/l, basada en Pd<sup>2+</sup>.

25 Si las superficies de plástico en las etapas posteriores del procedimiento se metalizan por medio de electrodeposición directa, la concentración de paladio en la disolución del coloide es 50 mg/l - 200 mg/l, preferiblemente 75 mg/l - 150 mg/l, más preferiblemente 100 mg/l - 150 mg/l, y más preferiblemente 80 mg/l - 120 mg/l, basada en Pd<sup>2+</sup>.

30 La concentración de cloruro de estaño (II) es 0,5 g/l - 10 g/l, preferiblemente 1 g/l - 5 g/l y más preferiblemente 2 g/l - 4 g/l, basada en Sn<sup>2+</sup>. La concentración de ácido clorhídrico es 100 ml/l - 300 ml/l (37% en peso de HCl). Además, una disolución coloidal de paladio/estaño comprende adicionalmente iones de estaño (IV), que se forman a través de la oxidación de los iones de estaño (II). La temperatura de la disolución coloidal durante la etapa B) del procedimiento es 20°C - 50°C y preferiblemente 35°C - 45°C. El tiempo de tratamiento con la disolución del activador es 0,5 min - 10 min, preferiblemente 2 min - 5 min y más preferiblemente 3 min - 5 min.

35 En una realización adicional de la invención, en la etapa B) del procedimiento, se usa la disolución de un compuesto de un metal en lugar del coloide de metal. La disolución de un compuesto de metal usada es una disolución que comprende un ácido y una sal de metal. El metal en la sal de metal consiste en uno o más de los metales mencionados anteriormente de los grupos de transición I y VIII de la PTE. La sal de metal puede ser una sal de paladio, preferiblemente cloruro de paladio, sulfato de paladio o acetato de paladio, o una sal de plata, preferiblemente acetato de plata. El ácido es preferiblemente 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 B) del procedimiento está presente en una concentración de 40 mg/l a 80 mg/l, basada en el metal. La disolución del compuesto de metal se puede emplear a una temperatura de 25°C a 70°C, preferiblemente a 25°C. El tiempo de tratamiento con la disolución de un compuesto de metal es 0,5 min - 10 min, preferiblemente 2 min - 6 min y más preferiblemente 3 min - 5 min.

Entre las etapas A) y B) del procedimiento, se puede llevar a cabo la siguiente etapa del procedimiento:

A iv) tratar la superficie de plástico en una disolución ácida acuosa.

45 Se da preferencia a la realización de la etapa A iv) del procedimiento entre las etapas A iii) y B) del procedimiento. Si, en el procedimiento según la invención, la etapa A iii) del procedimiento era seguida por la protección de los bastidores, la etapa A iv) del procedimiento se lleva a cabo más preferiblemente entre la protección de los bastidores y la etapa B) del procedimiento.

50 El tratamiento de las superficies de plástico en la etapa A iv) del procedimiento también se conoce como inmersión preliminar, y la disolución ácida acuosa usada como una disolución de inmersión preliminar. La disolución de inmersión preliminar tiene la misma composición que la disolución coloidal en la etapa B) del procedimiento, sin la presencia del metal en el coloide y del coloide protector del mismo. La disolución de inmersión preliminar, en el caso del uso de una disolución coloidal de paladio/estaño en la etapa B), comprende exclusivamente ácido clorhídrico si la disolución coloidal comprende asimismo ácido clorhídrico. Para la inmersión preliminar, es suficiente una breve inmersión en la disolución de inmersión preliminar a temperatura ambiente. Sin enjuagar las superficies de plástico, estas se tratan directamente de forma adicional con la disolución coloidal de la etapa B) del procedimiento después del tratamiento en la disolución de inmersión preliminar.

La etapa A iv) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente cuando la etapa B) del procedimiento implica el tratamiento de una superficie de plástico con una disolución de un coloide de metal. La etapa A iv) del procedimiento también se puede llevar a cabo cuando la etapa B) del procedimiento implica el tratamiento de una superficie de plástico con una disolución de un compuesto de un metal.

- 5 Después del tratamiento de las superficies de plástico con el coloide de metal o con el compuesto de metal en la etapa B) del procedimiento, estas se pueden enjuagar.

En una realización adicional de la invención, las superficies de plástico se metalizan sin corriente eléctrica en las etapas posteriores del procedimiento. En esta realización, entre las etapas B) y C) del procedimiento, se llevan a cabo las siguientes etapas adicionales del procedimiento:

- 10 B i) tratar la superficie de plástico en una disolución ácida acuosa y

B ii) metalizar sin corriente eléctrica la superficie de plástico en una disolución de metalización.

La realización se muestra esquemáticamente en la Tabla 2.

Tabla 2: Realización de metalización de plásticos

Etapa del procedimiento	Constituyentes	Tiempo	Temperatura
A) Decapado: A i) A ii)	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	5 - 15 min	70°C
	30 g/l de NaMnO <sub>4</sub> , 20 g/l de NaOH	10 - 25 min	30 - 90°C
A iii) Reducción	100 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, al 30% en peso	1 min	45°C
A iv) Inmersión preliminar	Ácido clorhídrico, aproximadamente al 10% en peso.	1 min	20°C
B) Activación	Coloide de paladio/estaño en disolución de ácido clorhídrico, 5 mg/l - 100 mg/l Pd	3 - 6 min	20 - 45°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico (5%)	2 - 6 min	40 - 50°C
B ii) Deposición de metal sin corriente eléctrica	Deposición de níquel o de cobre químicamente reductiva	6 - 20 min	30 - 50°C
C) Deposición de metal	Por ejemplo, deposición electroquímica de cobre o de níquel	15 - 70 min	20 - 35°C

- 15 Estas etapas adicionales B i) y B ii) del procedimiento se emplean cuando los artículos han de ser metalizados por un procedimiento de metalización sin corriente eléctrica, es decir, se va a aplicar una primera capa de metal a las superficies de plástico por un procedimiento sin corriente eléctrica.

Si la activación en la etapa B) del procedimiento se ha llevado a cabo con un coloide de metal, las superficies de plástico se tratan en la etapa B i) del procedimiento con una disolución del acelerador con el fin de eliminar los constituyentes del coloide en la disolución coloidal, por ejemplo, un coloide protector, de las superficies de plástico.

- 20 Si el coloide en la disolución coloidal en la etapa B) del procedimiento es un coloide de paladio/estaño, la disolución del acelerador usada es preferiblemente una disolución 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 disolución del acelerador ayuda a eliminar los compuestos de estaño que sirvieron como coloide protector.

- 25 Alternativamente, en la etapa B i) del procedimiento, se lleva a cabo un tratamiento reductor cuando, en la etapa B) del procedimiento, se ha usado una disolución de un compuesto de metal en lugar de un coloide de metal para la activación. La disolución reductora usada para este propósito comprende entonces, si la disolución del compuesto de metal era una disolución de ácido clorhídrico de cloruro de paladio o una disolución ácida de una sal de plata, ácido clorhídrico y cloruro de estaño (II). La disolución del reductor también puede comprender otro agente reductor, tal como NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> o bien un borano o borohidruro, tal como un borano de metal alcalino o un borano de metal alcalinotérreo o dimetilaminoborano. Se da preferencia al uso de NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> en la disolución del reductor.

Después de la aceleración o del tratamiento con la disolución del reductor en la etapa B i) del procedimiento, se pueden enjuagar primero las superficies de plástico.

- 35 La etapa B i) del procedimiento y opcionalmente una o más etapas del enjuagado siguen a la etapa B ii) del procedimiento en la que las superficies de plástico se metalizan sin corriente eléctrica. La deposición de níquel sin corriente eléctrica se lleva a cabo, por ejemplo, usando un baño convencional de níquel que comprende, entre otras

cosas, sulfato de níquel, un hipofosfito, por ejemplo hipofosfito de sodio, como agente reductor, y también agentes orgánicos formadores de complejos y reguladores del pH (por ejemplo, un tampón). El agente reductor usado puede ser igualmente dimetilaminoborano o una mezcla de hipofosfito y dimetilaminoborano.

5 Como una alternativa la deposición de níquel, es posible la deposición de cobre sin corriente eléctrica de la superficie de plástico. Para la deposición de cobre, es posible usar un baño de cobre sin corriente eléctrica que comprende típicamente una sal de cobre, por ejemplo sulfato de cobre, cloruro de cobre, cobre-EDTA o hipofosfito de cobre, y también un agente reductor, tal como formaldehído o una sal de hipofosfito, por ejemplo una sal de metal alcalino o de amonio, o ácido hipofosforoso, y adicionalmente uno o más agentes formadores de complejos tales como ácido tartárico, y también un regulador del pH tal como hidróxido de sodio.

10 Así, la superficie transformada en conductora se puede posteriormente metalizar electrolíticamente de forma adicional con el fin de obtener una superficie funcional o decorativa.

En una realización adicional de la invención, las superficies de plástico se metalizan por medio de electrodeposición directa, lo que significa que las superficies de plástico no se metalizan sin corriente eléctrica, sino directamente por un procedimiento de metalización electrolítica. En esta realización, la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas B) y C) del procedimiento:

15

B i) tratar las superficies de plástico en una disolución de conversión.

La realización se muestra esquemáticamente en la Tabla 3.

Tabla 3: Realizaciones adicionales de metalización de plástico

Etapa del procedimiento	Constituyentes	Tiempo de residencia	Temperatura
A) Decapado: A i) A ii)	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	5 - 15 min	70°C
	100 g/l de NaMnO <sub>4</sub> , 10 g/l de NaOH	10 - 25 min	30 - 90°C
A iii) Reducción	100 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, al 30% en peso	1 min	45°C
A iv) Inmersión preliminar	Ácido clorhídrico, aproximadamente al 10% en peso.	1 min	20°C
B) Activación	Coloide de paladio/estaño en disolución de ácido clorhídrico, 50 mg/l - 200 mg/l Pd	3 - 6 min	20 - 45°C
B i) Conversión	Disolución alcalina que comprende iones de cobre	1 min	>55°C
C) Deposición electrolítica de metal	Por ejemplo, deposición electroquímica de cobre o de níquel	15 - 70 min	20 - 35°C

20 El efecto del tratamiento de las superficies de plástico en una disolución de conversión es que se forma una capa eléctricamente conductora suficiente para una metalización electrolítica directa sobre las superficies de plástico sin una metalización sin corriente eléctrica previa. Si el coloide en la disolución coloidal en la etapa B) del procedimiento es un coloide de paladio/estaño, la disolución de conversión usada es preferiblemente una disolución alcalina de iones de cobre complejados por un agente formador de complejos. Por ejemplo, la disolución de conversión puede comprender un agente orgánico formador de complejos, tal como ácido tartárico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o etanolamina y/o una sal del mismo, y una sal de cobre, tal como sulfato de cobre.

25

Después del tratamiento con la disolución de conversión en la etapa B i) del procedimiento, se pueden enjuagar primero las superficies de plástico.

Así, la superficie de plástico que se haya transformado en conductora posteriormente se puede metalizar electrolíticamente de forma adicional con el fin de obtener una superficie funcional o decorativa.

30 La etapa C) del procedimiento según la invención es la metalización de la superficie de plástico con una disolución de metalización. La metalización en la etapa C) del procedimiento se puede efectuar electrolíticamente. Para la metalización electrolítica, es posible usar cualesquiera baños de deposición del metal deseado, por ejemplo para la deposición de níquel, cobre, plata, oro, estaño, zinc, hierro, plomo o aleaciones de los mismos. Tales baños de deposición son familiares para los expertos en la técnica. Un baño de níquel Watts se usa normalmente como un baño de níquel brillante, este 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 estado de oxidación bajo, por ejemplo, sulfuros orgánicos o disulfuros, como aditivos.

35

El efecto de la metalización de la superficie de plástico en la etapa C) del procedimiento es que la superficie de plástico se reviste con metal, seleccionándose el metal de los metales mencionados anteriormente para los baños de deposición.

5 En una realización adicional de la invención, después de la etapa C) del procedimiento, se lleva a cabo la siguiente etapa adicional del procedimiento:

C i) almacenar la superficie de plástico metalizada a temperatura elevada.

10 Como en todos los procedimientos de electrodeposición en los que se reviste un no conductor por medios químicos en húmedo con un metal, la fuerza de adhesión entre el sustrato de plástico y el metal aumenta en el primer período después de la aplicación de la capa de metal. A temperatura ambiente, este procedimiento se completa después de aproximadamente tres días. Esto se puede acelerar considerablemente por el almacenamiento a temperatura elevada. El procedimiento se completa después de aproximadamente una hora a 80°C. Se supone que la inicialmente baja fuerza de adhesión está causada por una delgada capa de agua que se encuentra en el límite entre el metal y el sustrato no conductor, y que impide la formación de las fuerzas electrostáticas.

15 Se ha encontrado que el decapado de la invención con una disolución ácida de permanganato y una alcalina (etapa A) del procedimiento) da lugar a una estructura de la superficie de plástico que permite una mayor área de contacto del plástico con la capa de metal que, por ejemplo, con un tratamiento previo convencional con ácido cromosulfúrico. Esto es también la razón por la que se logran fuerzas de adhesión más altas en comparación con el tratamiento con ácido cromosulfúrico (véanse los Ejemplos 2, 3 y 5). La superficie más lisa, sin embargo, a veces da incluso menor fuerza de adhesión inicial directamente después de la metalización que en el caso del uso de ácido cromosulfúrico. Especialmente en el caso de la electrodeposición de níquel y muy en particular cuando las capas de metal depositadas tienen altas tensiones internas, o cuando los coeficientes de expansión térmica del metal y del plástico son muy diferentes y el material compuesto se expone a temperaturas que oscilan de forma rápida, puede no ser suficiente la fuerza de adhesión inicial.

25 En ese caso, es ventajoso el tratamiento de las superficies de plástico metalizadas a temperatura elevada. Tal etapa puede implicar tratar un artículo metalizado realizado de plástico de ABS a temperatura elevada en el intervalo de 50°C a 80°C durante un período de entre 5 minutos y 60 minutos, preferiblemente a una temperatura de 70°C, en un baño de agua, con el fin de que el agua se pueda distribuir en la interfase metal-plástico en la matriz de plástico. El efecto del tratamiento o del almacenamiento de las superficies de plástico metalizadas a temperatura elevada es que se mejora aún más, la relativamente inicial baja fuerza de adherencia, de manera que, después de que la etapa C) del procedimiento, se logra una fuerza de adhesión de la capa de metal aplicada a la superficie de plástico que está dentro del intervalo deseado de al menos o mayor de 0,6 N/mm.

35 Así, el procedimiento según la invención permite con una buena fiabilidad del procedimiento y una excelente fuerza de adhesión de las capas de metal aplicadas posteriormente, el logro de la metalización de las superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos. En este contexto, no solamente se metalizan las superficies de plástico planas con una alta fuerza de adhesión por el procedimiento según la invención; sino que también se proporcionaran superficies de plástico conformadas de manera no homogénea con un revestimiento homogéneo y fuertemente adherido de metal.

40 Además, el decapado de la invención de la superficie de plástico con disoluciones de decapado que comprenden al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado (etapa A) del procedimiento) conduce a una mucho mayor cobertura de las superficies de plástico con un metal durante la activación de las superficies de plástico con una disolución de un coloide o de un compuesto de un metal.

### Ejemplos de trabajo

Los ejemplos de trabajo descritos a continuación están destinados a ilustrar la invención con detalle.

Ejemplo 1: Ejemplo de la invención

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

50 El panel se trató en una disolución ácida de permanganato (100 g/l de NaMnO<sub>4</sub>, 10 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96%), que se había calentado a 70°C durante 10 minutos. Después de esto, el panel se trató en una disolución alcalina de permanganato (30 g/l de NaMnO<sub>4</sub> y 20 g/l de NaOH) durante 10 minutos (tratamiento de decapado I., etapa A) del procedimiento).

55 Después de esto, el panel tenía una superficie homogénea de color marrón. La reducción con una disolución de reducción compuesta de 25 ml de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml de peróxido de hidrógeno al 30% a 40°C eliminó el dióxido de manganeso del panel (etapa A iii) del procedimiento).

Después del posterior enjuague y de una breve inmersión preliminar en una disolución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36%) (etapa A iv) del procedimiento), el panel se activó en un activador coloidal a base de un coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 125 mg/l de paladio) a 40°C durante 5 minutos (etapa B) del procedimiento).

- 5 Después de esto, el panel se enjuagó y luego se sumergió en una disolución de conversión a base de iones de cobre (Futuron Ultra CuLink de Atotech, etapa B i) del procedimiento) a 60°C durante un minuto. Después del enjuagado, el panel se depositó con cobre introduciéndolo en un baño de electrodeposición de cobre (Cupracid HT, de Atotech, etapa C) del procedimiento) a temperatura ambiente y aplicando aproximadamente 2,5 A de corriente.

El panel se depositó por completo y de manera homogénea con cobre después de 2 minutos.

- 10 La secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 1 se resume en la Tabla 4.

Ejemplo 2: Ejemplo de la invención

Se trataron previamente dos paneles de Bayblend T45PG (10 cm x 5 cm, mezcla ABS/PC) en una disolución de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo, como se describe en el Ejemplo 1, y luego se enjuagaron con agua corriente durante aproximadamente un minuto.

- 15 Los dos paneles se designaron como P1 y P2. El panel P1 se trató en una disolución ácida de permanganato (100 g/l de NaMnO<sub>4</sub>, 10 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96%), que se había calentado a 70°C durante 10 minutos. El panel P2 se trató en la disolución alcalina de permanganato (30 g/l de NaMnO<sub>4</sub> y 20 g/l de NaOH) que se había mantenido a 50°C durante 10 minutos. Después de esto, el panel P1 se trató en la disolución alcalina de permanganato descrita durante 10 minutos (tratamiento de decapado I., etapa A) del procedimiento) y el panel P2 en la disolución ácida de permanganato descrita durante 10 minutos (tratamiento de decapado II., etapa A) del procedimiento).

Posteriormente, los dos paneles, como se describe en el Ejemplo 1, se trataron con una disolución de reducción y se sumergieron preliminarmente. Posteriormente, los paneles se activaron en un activador coloidal en base a un coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 23 ppm de paladio) a 40°C durante 5 minutos (etapa B) del procedimiento).

- 25 Después de esto, los paneles se enjuagaron y luego se eliminaron las cáscaras protectoras de las partículas de paladio a 40°C durante 5 minutos (acelerador Adhemax ACC1 de Atotech, etapa B i) del procedimiento). Los paneles se metalizaron posteriormente con níquel sin corriente externa durante 10 minutos (Adhemax LFS, de Atotech, etapa B ii) del procedimiento) a 45°C. Mientras que después de esto el panel P1 tenía una capa homogénea de níquel de color gris claro mate, en el panel P2 había algunos sitios sin revestir sobre los que no se había depositado níquel.

Después de esto, ambos paneles se enjuagaron y se depositaron con cobre a 3,5 A/dm<sup>2</sup> a temperatura ambiente durante una hora (Cupracid HT, de Atotech, etapa C) del procedimiento). Después del enjuagado, los paneles se almacenaron a 80°C durante una hora (etapa C i) del procedimiento). Posteriormente, se determinó la fuerza de adhesión de las capas de metal aplicadas usando un cuchillo para cortar una tira de los paneles de plástico metalizado de un ancho de 1 cm y midiendo con precisión la anchura de la misma. Posteriormente, se usó un medidor de tracción (de Instron) para arrancar la capa de metal del plástico, y se registró la fuerza necesaria (según la norma ASTM B 533 1985 Aprobada de nuevo en 2009). El panel P1 tenía una fuerza de adhesión de la capa de cobre de 1,41 N/mm y 1,24 N/mm (media: 1,32 N/mm), y el panel P2 1,01 N/mm y 0,95 N/mm (media: 0,98 N/mm).

La secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 2 se resume en la Tabla 5.

- 40 Tabla 4: Secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 1

Etapa del procedimiento	Química	Tiempo	Temperatura
Pretratamiento	40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo en agua, tampón de fosfato de potasio, pH = 7	7 min	25°C
A) Decapado:			
Decapado ácido	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	10 min	70°C
Decapado alcalino	30 g/l de NaMnO <sub>4</sub> y 20 g/l de NaOH	10 min	50°C
A iii) Reducción	25 ml/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, al 30% en peso	1 min	40°C
A iv) Inmersión preliminar	300 ml/l de ácido clorhídrico al 36%	1 min	20°C
B) Activación	Coloide de paladio, 125 ppm de paladio	5 min	40°C

## ES 2 587 730 T3

Etapa del procedimiento	Química	Tiempo	Temperatura
B i) Conversión	Disolución de conversión a base de iones de cobre, Futuron Ultra CuLink, de Atotech	1 min	60°C
C) Deposición electrolítica de metal	Deposición electroquímica de cobre, Cupracid HT, de Atotech, 2,5 A/dm <sup>2</sup>	70 min	21°C

Tabla 5: Secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 2

Etapa del procedimiento	Química	Tiempo	Temperatura
Pretratamiento	40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo en agua, tampón de fosfato de potasio, pH = 7	7 min	25°C
A) Decapado:			
Decapado ácido	100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%	10 min	70°C
Decapado alcalino	30 g/l de NaMnO <sub>4</sub> y 20 g/l de NaOH	10 min	50°C
A iii) Reducción	25 ml/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, al 30% en peso	1 min	40°C
A iv) Inmersión preliminar	300 ml/l de ácido clorhídrico al 36%	1 min	20°C
B) Activación	Coloide de paladio, 23 ppm de paladio	5 min	40°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico al 96%	5 min	40°C
B ii) Deposición sin corriente eléctrica de metal	Deposición reductiva químicamente de níquel, Adhemax LFS, de Atotech	10 min	40°C
C) Deposición electrolítica de metal	Deposición electroquímica de cobre, Cupracid HT, de Atotech, 3,5 A/dm <sup>2</sup>	60 min	21°C
C i) Almacenamiento	---	60 min	80°C

### Ejemplo 3: Experimento comparativo

Se trataron previamente cuatro paneles de Bayblend T45 (5,2 x 14,9 x 0,3 cm, mezcla ABS/PC) en una disolución de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo durante 10 minutos y se enjuagaron como se describe en el Ejemplo 1.

- 5 Tratamiento de decapado III.: Dos de los paneles tratados previamente se trataron luego con una disolución ácida de permanganato caliente (70°C) que comprendía 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96% (concentración final: 0,1 mol/l de ácido sulfúrico).

- 10 Tratamiento de decapado IV.: Los otros dos paneles tratados previamente se trataron con una disolución alcalina de permanganato que consistía en 30 g/l de permanganato de sodio y 20 g/l de hidróxido de sodio. El tratamiento de decapado se llevó a cabo a 70°C durante 10 minutos.

- 15 Tratamiento de decapado V.: Dos paneles no tratados previamente además se trataron con una disolución de ácido cromosulfúrico que consistía en 380 g/l de óxido de cromo (VI) y 380 g/l de ácido sulfúrico al 96%. El tratamiento de decapado se llevó a cabo a 70°C durante 10 minutos. Después de esto, todos los paneles se enjuagaron con agua durante un minuto y los paneles procedentes del tratamiento de decapado III. y IV. se limpiaron para liberarlos del dióxido de manganeso depositado en una disolución de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30% (etapa A iii) del procedimiento).

- 20 Posteriormente, todos los paneles se trataron como se especifica en el Ejemplo 2, es decir, se enjuagaron, brevemente se sumergieron preliminarmente (etapa A iv) del procedimiento), se activaron en un coloide de paladio (25 ppm de paladio) a 45°C durante tres minutos (etapa B) del procedimiento) y se enjuagaron de nuevo, se eliminaron las carcasas de protección de las partículas de paladio a 50°C (etapa B i) del procedimiento), se efectuó la deposición con níquel sin corriente externa (etapa B ii) del procedimiento), seguido por enjuagado, y deposición con cobre durante 70 minutos (etapa C) del procedimiento) y almacenamiento a 80°C durante 30 minutos (etapa C i) del procedimiento). Posteriormente, se determinó la fuerza de adhesión de la capa de metal sobre los paneles de plástico como se describe en el Ejemplo 2.

- 25 Para los paneles que se habían decapado por el tratamiento de decapado III. (sólo disolución ácida de permanganato), se encontraron fuerzas de adhesión entre 1,09 N/mm y 1,32 N/mm, para los paneles que se habían decapado por el tratamiento de decapado IV. (sólo disolución alcalina de permanganato), se encontraron fuerzas de

adhesión entre 0 N/mm (burbujas entre la capa de metal y la superficie de plástico) y 0,25 N/mm, y, para los paneles que se habían decapado por el tratamiento de decapado V. (ácido cromosulfúrico), se encontraron fuerzas de adhesión entre 0,45 N/mm y 0,70 N/mm. En comparación, para los paneles que se habían decapados por el tratamiento de decapado I. de la invención (primero disolución ácida de permanganato, luego disolución alcalina de permanganato), se encontraron mejores fuerzas de adhesión entre 1,41 N/mm y 1,24 N/mm (véase el Ejemplo 2).

La secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 3 se resume en la Tabla 6.

Tabla 6: Secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 3

Etapa del procedimiento	Química	Tiempo	Temperatura
Pretratamiento	40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo en agua, tampón de fosfato de potasio, pH = 7, para los tratamientos de decapado III., y IV.	10 min	20°C
A) Decapado:	Diferentes tratamientos de decapado	---	---
A iii) Reducción	50 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, al 30% en peso, para los tratamientos de decapado III., y IV.	1 min	45°C
A iv) Inmersión preliminar	300 ml/l de ácido clorhídrico al 36%	1 min	20°C
B) Activación	Coloide de paladio, 25 ppm de paladio	3 min	45°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico al 5%	5 min	50°C
B ii) Deposición sin corriente eléctrica de metal	Deposición reductiva químicamente de níquel, Adhemax LFS, de Atotech	10 min	45°C
C) Deposición electrolítica de metal	Deposición electroquímica de cobre, Cupracid HT, de Atotech, 3,5 A/dm <sup>2</sup>	70 min	21°C

Ejemplo 4: Experimento comparativo

Se trataron dos conjuntos de paneles de plásticos Novodur P2MC (ABS) y Bayblend T45 (mezcla de ABS/PC) de tamaño 10,4 cm x 14,9 cm x 3 mm durante 10 minutos en una disolución 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 mantenida en un termostato a 45°C.

Tratamiento de decapado III.: después del cuidadoso enjuagado, los paneles sólo se decaparon con ácido como se describe en el Ejemplo 3 durante 10 minutos.

Tratamiento de decapado I.: Uno de los dos conjuntos de paneles se trató posteriormente de forma adicional en una disolución alcalina de permanganato que consistía en 30 g/l de permanganato de sodio y 20 g/l de hidróxido de sodio en una segunda etapa de decapado durante 10 minutos a 50°C.

Tratamiento de decapado V.: Un tercer conjunto de paneles fabricados a partir de plástico y con las dimensiones como las descritas al principio se trató en una disolución de ácido cromosulfúrico, y luego se enjuagó como se describe en el Ejemplo 3.

Los paneles que se habían tratado por los tratamientos de decapado I. y III., luego se limpiaron en una disolución de reducción de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, y luego se enjuagaron como se describe en el Ejemplo 2.

Todos los paneles procedentes de todos los tratamientos de decapado posteriormente se sumergieron preliminarmente en una disolución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36% y se trataron con disoluciones de un activador coloidal de diferentes concentraciones de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, para las concentraciones de paladio véase la Tabla 7) a 40°C durante 5 minutos. En el curso de esto, las palcas no se movieron en la disolución del activador con el fin de obtener valores comparables. El movimiento entre una disolución de paladio y un sustrato de plástico tiene una gran influencia sobre la cantidad lograda de paladio unido a la superficie. Un buen movimiento habría conducido a duplicar casi las cantidades de paladio adherido, pero habría sido difícil de reproducir. Los paneles luego se enjuagaron y se secaron.

Los paneles secos se colocaron horizontalmente en un plato de cristalización adecuado y se cubrieron exactamente con 25 ml de agua regia diluida 1:1 con agua. Después de un tiempo de reacción de un minuto, se recogió el líquido de cada panel y se determinó la concentración del paladio en el mismo por ICP-OES.

Las mediciones de ICP-OES se llevaron a cabo con el espectrómetro de emisión atómica Vista MPX de Varian. Para este propósito, se calibró el espectrómetro de emisión atómica con disoluciones patrón de 0,10 mg/l; 0,25 mg/l; 0,50

## ES 2 587 730 T3

mg/l; 2,0 mg/l y 5,0 mg/l de paladio en HNO<sub>3</sub> al 1%. Las muestras se recogieron en HNO<sub>3</sub> al 1% y se analizaron directamente. Los ajustes del instrumento fueron los siguientes:

Longitudes de onda para paladio: 340.458 nm y 360.955 nm

Repeticiones de las mediciones: 3

5 Presión del gas del nebulizador: 200 kPa

Caudal del gas auxiliar: 1,5 l/min

Caudal del gas del plasma: 16,5 l/min

Potencia de RF del generador de alta frecuencia: 1.250 vatios

10 Las mediciones se evaluaron con el software ICP Experts que se acompaña con los instrumentos y da como salida directamente valores de concentración en mg/l. La concentración de paladio encontrada luego se convirtió a la cantidad de paladio por unidad de superficie. Los valores obtenidos para el paladio unido a las superficies de plástico se resumen en la Tabla 7 y se muestran en forma de gráfico en la Figura 1. Los resultados se discuten en la descripción.

15 **Tabla 7: Cobertura de la superficie de los paneles de plástico con paladio después de diferentes tratamientos de decapado y activación con coloide de diferentes concentraciones de paladio.**

Decapado	Paneles	Concentración del Pd en el activador / ppm	Cobertura del Pd sobre la superficie de los paneles / mg/m <sup>2</sup>
Tratamiento de decapado III. Permanganato ácido	Novodur P2MC	50	17,2
		100	28,8
		150	31,5
		200	33,2
	Bayblend T45	50	16,4
		100	23,2
		150	26,8
		200	31,1
Tratamiento de decapado I. Permanganato ácido y permanganato alcalino	Novodur P2MC	50	20,8
		100	38,5
		150	47,8
		200	53,2
	Bayblend T45	50	19,2
		100	31,8
		150	38,9
		200	39,9
Tratamiento de decapado V.: Ácido cromosulfúrico	Novodur P2MC	50	26,0
		100	29,1
		150	35,2
		200	39,4
	Bayblend T45	50	13,4
		100	20,0
		150	22,8
		200	31,0

Ejemplo 5: Experimento comparativo

Comparación de las fuerzas de adhesión de las capas de metal sobre los paneles de ABS/PC que se habían aplicado por electrodeposición directa después de diferentes tratamientos de decapado.

5 Paneles de Bayblend T45PG (5,2 cm x 14,9 cm x 0,3 cm, mezcla de ABS/PC) que se destinaban a los tratamientos de decapado I., III. y IV. se trataron en una disolución de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo (etapa de pretratamiento) y se enjuagaron como se describe en el Ejemplo 1.

Tratamiento de decapado III.: Cuatro de los paneles luego se decaparon sólo con ácido como se describe en el Ejemplo 3 durante 10 minutos.

10 Tratamiento de decapado I. (tratamiento de decapado de la invención): Dos de los paneles que ya se habían sometido a un tratamiento de decapado III. (disolución ácida de permanganato) se trataron posteriormente adicionalmente con una disolución alcalina de permanganato como se describe en el Ejemplo 4 durante 2 minutos.

Tratamiento de decapado IV.: Los dos últimos paneles que se habían tratado previamente con una disolución de glicol se trataron con una disolución alcalina de permanganato como se describe en el Ejemplo 3 a 50°C.

15 Tratamiento de decapado V.: Dos paneles que no se habían tratado previamente con una disolución de glicol se decaparon con una disolución de ácido cromosulfúrico como se describe en el Ejemplo 3.

Después de esto, todos los paneles se enjuagaron con agua durante un minuto y los paneles procedentes de los tratamientos de decapado I., III. y IV. se limpiaron en una disolución de reducción para eliminar el dióxido de manganeso depositado (etapa A iii) del procedimiento), tal como se especifica en el Ejemplo 3.

20 Posteriormente, todos los paneles se trataron como se especifica en el Ejemplo 1, es decir, se enjuagaron y brevemente se sumergieron preliminarmente (etapa A iv) del procedimiento) y se activaron en un coloide de paladio (140 mg/l de paladio) a 45°C (etapa B) del procedimiento), como se describe en el Ejemplo 1.

Para obtener una capa eléctricamente conductora del coloide de paladio depositado, los paneles se sumergieron en una disolución de conversión a base de iones de cobre (Futuron Plus CuLink de Atotech, etapa B i) del procedimiento) durante 3 minutos.

25 Después del enjuagado, todos los paneles se depositaron con cobre introduciéndolos en un baño de electrodeposición de cobre (Cupracid HT, de Atotech, etapa C) del procedimiento) a 25°C durante 70 minutos y aplicando 3 A/dm<sup>2</sup> de corriente.

30 Después que las placas se habían almacenado a 70°C durante 60 minutos y se habían enfriado, se determinaron las fuerzas de adhesión de las capas de cobre en los paneles de plástico como se describe en el Ejemplo 2. La Tabla 8.2 muestra los valores resultantes para las fuerzas de adhesión.

La secuencia de las etapas del procedimiento con los diferentes tratamientos de decapado se resume en la Tabla 8.1. No se enumeran las etapas de enjuagado usadas después de cada etapa del procedimiento.

35 Tabla 8.1: Electrodeposición directa de paneles de ABS/PC después de diferentes tratamientos de decapado. \* Si el tratamiento de decapado se lleva a cabo en ácido cromosulfúrico, se omite el pretratamiento en acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo.

Etapa del procedimiento	Tiempo de residencia	Temperatura
40% en vol. de acetato de 2-(2-etoxi-etoxi) etilo	7 min	25°C
Uno de los tratamientos de decapado:		
I.: disolución ácida de permanganato y disolución alcalina de permanganato o,	10 min 2 min	70°C 50°C
III.: disolución ácida de permanganato, o	10 min	70°C
IV.: disolución alcalina de permanganato, o	10 min	50°C
V.: 380 g/l de CrO <sub>3</sub> , 380 g/l de ácido sulfúrico al 96%*	10 min	70°C
Eliminación del dióxido de manganeso	1 min	40°C
Activación	5 min	45°C
Conversión (Futuron Plus CuLink)	3 min	60°C
Deposición con cobre (Cupracid HT, 3 A/dm <sup>2</sup> )	70 min	25°C
Almacenamiento	60 min	70°C

Tabla 8.2: Fuerzas de adhesión de las capas de metal después de la electrodeposición directa de paneles de ABS/PC después de diferentes tratamientos de decapado.

Tratamiento de decapado	Disoluciones de decapado	Fuerza de adhesión [N/mm]	
		Mediciones individuales	Media
I.	disolución ácida y alcalina de permanganato	0,78 / 0,75 / 0,90 / 0,84	0,82
III.	disolución ácida de permanganato	0,72 / 0,74 / 0,70 / 0,82	0,75
IV.	disolución alcalina de permanganato	0,12 / 0,16 / 0,11 / 0,12	0,13
V.	ácido cromosulfúrico	0,52 / 0,53 / 0,55 / 0,59	0,55

Las fuerzas de adhesión más altas se logran para paneles de ABS/PC que se habían tratado con la combinación de una etapa de decapado ácida de permanganato y posteriormente con una alcalina.

5 Ejemplo 6: Experimento comparativo

Comparación de la captación de paladio por ABS/PC después de diferentes tratamientos de decapado

Este estudio se llevó a cabo usando paneles de una mezcla de ABS/PC (Bayblend T45PG). Los paneles eran 10 cm x 7,5 cm x 3 mm de tamaño.

10 Los paneles se trataron previamente en una disolución de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo (etapa de pretratamiento) durante 10 minutos y se enjuagaron durante aproximadamente un minuto, como se describe en el Ejemplo 1.

15 Tratamiento de decapado I. (tratamiento de decapado de la invención): Dos paneles, después del pretratamiento, se trataron primero con una disolución ácida de permanganato caliente (70°C) que comprendía 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96% (concentración final: 0,1 mol/l de ácido sulfúrico) durante 10 minutos. Después de esto, los paneles se trataron con una disolución alcalina de permanganato que consistía en 30 g/l de permanganato de sodio y 20 g/l de hidróxido de sodio a 50°C durante 2 minutos.

Tratamiento de decapado IV.: Dos paneles tratados previamente adicionalmente se trataron a 50°C con una disolución alcalina de permanganato como se describe en el Ejemplo 3.

Después de esto, todos los paneles se enjuagaron con agua durante un minuto y se trataron a 45°C en una disolución de reducción (etapa A iii) del procedimiento), como se especifica en el Ejemplo 3.

20 Posteriormente, todos los paneles se enjuagaron y brevemente se sumergieron preliminarmente como se describe en el Ejemplo 4. Posteriormente, los paneles se activaron en un activador coloidal a base de un coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 140 mg/l de paladio) a 45°C durante 5 minutos (etapa B) del procedimiento).

El procedimiento para la determinación del paladio unido a la superficie fue como se describe en el Ejemplo 4.

25 Para el tratamiento de decapado I. (primero disolución ácida de permanganato, luego disolución alcalina de permanganato), se encontró una cantidad de paladio de 42,5 mg/m<sup>2</sup> sobre las superficies de los paneles de ABS/PC, y, para el tratamiento de decapado IV. (sólo disolución alcalina de permanganato) 8,2 mg/m<sup>2</sup> de paladio.

El efecto del tratamiento de decapado de la invención es que se une considerablemente más paladio sobre las superficies de plástico que cuando las superficies se habían tratado solamente con una disolución alcalina de decapado.

30 Ejemplo 7

Se trataron dos paneles de cada uno de los plásticos Novodur P2MC (ABS) y Bayblend T45 (mezcla de ABS/PC) de tamaño 10 cm x 7,5 cm x 3 mm en una disolución de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo como se describe en el Ejemplo 1 durante 10 minutos.

35 Tratamiento de decapado III.: Después del enjuagado cuidadoso, todos los paneles se trataron en disolución ácida de permanganato como se describe en el Ejemplo 3 durante 10 minutos.

Tratamiento de decapado I.: Uno de cada uno de los paneles de ABS y de los paneles de ABS/PC, que se habían tratado por el tratamiento de decapado III. se trataron posteriormente adicionalmente en una disolución alcalina de permanganato como se describe en el Ejemplo 4.

40 Después de esto, todos los paneles se secaron, y se eliminó el dióxido de manganeso que se adhiere sobre las superficies de los paneles con la ayuda de 25 ml por panel de una disolución de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 30

ml/l de peróxido de hidrógeno al 30%. En las disoluciones resultantes, se determinaron las concentraciones de manganeso por medio de ICP-OES como se describe en el Ejemplo 4 y se convierten al área del panel respectivo. Las longitudes de onda para el manganeso usadas para la ICP-OES fueron: 257.610 nm y 259.372 nm. Los valores obtenidos para el manganeso que se adhiere sobre las superficies de plástico se resumen en la Tabla 9.

5 Tabla 9: Cantidad de manganeso sobre superficies de plástico después de diferentes tratamientos de decapado

Paneles	Tratamiento de decapado	Mn / g/m <sup>2</sup>
ABS	sólo permanganato ácido (III.)	0,895
	primero permanganato ácido, luego permanganato alcalino (I.)	1,044
ABS / PC	sólo permanganato ácido (III.)	0,695
	primero permanganato ácido, luego permanganato alcalino (I.)	0,793

10 La cantidad de manganeso encontrado sobre la superficie de plástico es una medida de la cantidad de dióxido de manganeso unido durante el decapado. La combinación del decapado de las superficies de plástico en una disolución ácida de permanganato y en una disolución alcalina de permanganato conduce a un aumento adicional de la cantidad de dióxido de manganeso depositado sobre las superficies de plástico en comparación con las superficies de plástico que se habían decapado por una única etapa de decapado ácido (tratamiento de decapado III.).

Ejemplo 8:

Influencia del tiempo de residencia en disoluciones de compuestos de glicol sobre las fuerzas de adhesión, y sobre las cantidades depositadas de dióxido de manganeso y paladio

15 Se trataron paneles de Bayblend T45PG (mezcla de ABS/PC) en una disolución al 40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo a 25°C durante diferentes periodos (para tiempos de residencia véase la Tabla 10.2).

Tratamiento de decapado I.: Posteriormente, las placas se decaparon en una primera etapa con una disolución ácida de permanganato y luego con una disolución alcalina de permanganato, como se describe en el Ejemplo 6.

20 Se eliminó el dióxido de manganeso depositado con una disolución de 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30% en ácido sulfúrico al 5%. Para un conjunto de paneles con diferentes tiempos de residencia en la disolución de glicol, la cantidad de manganeso depositado se determinó por medio de la ICP-OES como se describe en los Ejemplos 4 y 7. Los valores obtenidos para el manganeso que se adhiere a las superficies de plástico se resumen en la Tabla 10.2 y se muestran en la Figura 2. La cantidad de manganeso encontrado sobre la superficie de plástico es una medida de la cantidad de dióxido de manganeso unido durante el decapado.

25 Después del enjuagado posterior y de una breve inmersión en una disolución de 300 ml/l de ácido clorhídrico al 36% (etapa A iv) del procedimiento), se activaron el resto de los paneles en un activador coloidal a base de un coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 140 mg/l de paladio) a 45°C durante 5 minutos (etapa B) del procedimiento). Para un conjunto adicional de paneles con diferentes tiempos de residencia en la disolución de glicol, se eliminó el paladio unido a las superficies de plástico y se determinó la cantidad de paladio por ICP-OES como se describe en el Ejemplo 4. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 10.2 y se muestran en forma de gráfico en la Figura 2. Después de esto, se enjuagaron el resto de los paneles y luego se sumergieron a 60°C en una disolución de conversión (etapa B i) del procedimiento), se enjuagaron y luego se depositaron con cobre como se describe en el Ejemplo 5.

35 Después del almacenamiento a 70°C durante una hora, se determinaron las fuerzas de adhesión en la prueba de pelado como se describe en el Ejemplo 2. Las fuerzas de adhesión de la capa de metal se resumen en la Tabla 10.2 y se muestran en la Figura 2.

La secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 8 se resume en la Tabla 10.1.

Tabla 10.1: Secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 8

Etapas del procedimiento	Tiempo de residencia	Temperatura
40% en vol. de acetato de 2-(2-etoxi-etoxi) etilo	2 a 7 min	25°C
Disolución ácida de permanganato	10 min	70°C
Disolución alcalina de permanganato	2 min	50°C

Etapas del procedimiento	Tiempo de residencia	Temperatura
Eliminación del dióxido de manganeso	1 min	40°C
Activación	5 min	45°C
Conversión (Futuron Plus CuLink)	3 min	60°C
Deposición de cobre (Cupracid HT, 3 A/dm <sup>2</sup> )	70 min	25°C
Almacenamiento	60 min	70°C

Tabla 10.2: Fuerzas de adhesión, cantidades de Mn y Pd depositados como una función del tiempo de residencia de las superficies de plástico en la disolución de glicol para el pretratamiento, \*: no es posible deposición de cobre

Tiempo de residencia [min]	Mn [mg/m <sup>2</sup> ]	Pd [mg/m <sup>2</sup> ]	Fuerza de adhesión [N/mm]	
			Valores individuales	Valores medios
0	112,7	15,2	--- *	---
2	268,0	29,9	0,48 / 0,60	0,54
4	347,2	37,5	0,77 / 0,87	0,82
6	366,3	42,8	0,95 / 1,03	0,99
8	417,3	49,1	1,00 / 1,10	1,05
10	423,4	43,3	0,93 / 0,91	0,92

El tiempo de residencia de las superficies de plástico en la disolución de los compuestos de glicol (etapa de pretratamiento) tiene una influencia sobre la fuerza de adhesión de las capas de metal aplicadas. Sin el tratamiento con compuestos de glicol (tiempo de residencia 0 min en la Figura 2), no era posible depositar metal alguno por electrodeposición directa sobre la superficie de plástico. Después de un tratamiento con compuestos de glicol durante sólo 4 minutos, por el contrario, ya se logró una buena fuerza de adhesión de 0,8 N/mm, y esta aumenta aún más con un tiempo de tratamiento más largo.

Ejemplo 9:

- 10 Influencia del tiempo de tratamiento y de la temperatura en la disolución alcalina de permanganato sobre superficies de plástico

Se trataron paneles de Bayblend T45PG (14,9 cm x 5,1 cm x 3 mm, área de la superficie: 1,64 dm<sup>2</sup>, mezcla de ABS/PC) en una disolución de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo (etapa de pretratamiento) y se enjuagaron como se describe en Ejemplo 1.

- 15 Tratamiento de decapado I.: Los paneles se trataron primero en una disolución ácida de permanganato (100 g/l de NaMnO<sub>4</sub>, 10 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96%), que se había calentado a 70°C durante 10 minutos. Posteriormente, los paneles se introdujeron en una disolución alcalina de 30 g/l de permanganato de sodio y 20 g/l de hidróxido de sodio que se empleó en cada caso a 30°C, 50°C y 70°C para diferentes duraciones (para los tiempos de residencia véase la Tabla 1 1).

- 20 Por reducción con una disolución de reducción a 45°C, se eliminó el dióxido de manganeso de los paneles dentro de 30 segundos (etapa A iii) del procedimiento), como se describe en el Ejemplo 3.

Posteriormente, todos los paneles se trataron como se especifica en el Ejemplo 1, es decir, se enjuagaron, brevemente se sumergieron preliminarmente, se activaron en un coloide de paladio (140 mg/l de paladio) a 45°C, se enjuagaron de nuevo, se sumergieron en una disolución de conversión a base de iones de cobre (Futuron Plus CuLink de Atotech, etapa B i) del procedimiento) durante 3 minutos, y se depositaron con cobre por aplicación de 3,5 A/dm<sup>2</sup> de corriente en un baño de electrodeposición de cobre durante 70 minutos.

- 25 Entre todas las etapas del procedimiento, los sustratos de plástico se enjuagaron con agua corriente.
- Posteriormente, los paneles depositados con cobre se almacenaron a 70°C durante una hora y luego se determinó la fuerza de adhesión de la capa de cobre al sustrato de plástico con un medidor de tracción Instron, como se describe en el Ejemplo 2.
- 30

Para cada uno de estos paneles, se trató un panel adicional en paralelo pero se saca del procedimiento después de la activación, y se determinó la cantidad de paladio unido sobre las superficies por ICP-OES como se describe en el

Ejemplo 4. La Tabla 11 y las Figuras 3A y 3B muestran los resultados obtenidos para la fuerza de adhesión y la cantidad de paladio. Los resultados logrados se discuten en la descripción.

Tabla 11: Cantidad de paladio unido a las superficies y fuerzas de adhesión sobre paneles de plástico según el tiempo de residencia de diferente duración y la temperatura en la disolución alcalina de permanganato

Temperatura	Tiempo de residencia	Paladio	Fuerza de adhesión [N/mm <sup>2</sup> ]
[°C]	[min]	[mg/m <sup>2</sup> ]	Lado frontal / reverso
30	0	25,6	0,69 / 0,52
	1	33,5	0,86 / 0,65
	5	41,3	0,84 / 0,91
	10	38,7	0,80 / 0,73
	15	37,2	0,69 / 0,77
50	0	28,5	0,57 / 0,71
	1	42,8	0,83 / 0,85
	2	38,7 (41,2)*	0,82 / 0,94
	5	41,3	0,72 / 0,72
	7	38,4	0,65 / 0,65
	10	39,8 (44,8)	0,41 / 0,51 (0,56 / 0,59)
	15	42,2	0,31 / 0,28
70	0	29,4	0,33 / 0,31
	2	37,0	0,65 / 0,70
	5	41,8	0,64 / 0,57
	10	44,8	0,45 / 0,46
	15	38,3	0,37 / 0,31

\*: Los valores entre paréntesis son mediciones repetidas

5 Ejemplo 10: Ejemplo comparativo

Comparación de las fuerzas de adhesión de las capas de metal después de diferentes tratamientos de decapado

Se trataron previamente cuatro paneles de Bayblend T45PG (10 cm x 5 cm, mezcla de ABS/PC) en una disolución de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo, como se describe en el Ejemplo 1, y luego se enjuagaron con agua corriente durante aproximadamente un minuto.

10 Tratamiento de decapado I: Un panel tratado previamente se decapó según el tratamiento de decapado I (primero disolución ácida de decapado de permanganato, luego disolución alcalina de decapado de permanganato, decapado de la invención) como se describe en el Ejemplo 2.

Tratamiento de decapado VI: Un panel adicional tratado previamente se decapó en primer lugar con una disolución de 10 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96% que no contenía permanganato que se había calentado a 70°C durante 10 minutos.  
 15 Después, el panel se decapó con la disolución alcalina de permanganato (30 g/l de NaMnO<sub>4</sub> y 20 g/l de NaOH) que se había mantenido a 50°C durante 10 minutos.

Tratamiento de decapado II: Un panel adicional tratado previamente se decapó según el tratamiento de decapado II (primero disolución alcalina de decapado de permanganato, luego disolución ácida de decapado de permanganato, decapado de la invención) como se describe en el Ejemplo 2.

20 Tratamiento de decapado VII: El último panel tratado previamente se decapó en primer lugar con la disolución alcalina de permanganato (30 g/l de NaMnO<sub>4</sub> y 20 g/l de NaOH) que se había mantenido a 50°C durante 10 minutos. Después, el panel se decapó con una disolución de 10 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 96% que no contenía permanganato que se había calentado a 70°C durante 10 minutos.

25 Posteriormente, los cuatro paneles, como se describe en el Ejemplo 2, se trataron con una disolución de reducción y se sumergieron preliminarmente. Posteriormente, los paneles se activaron en un activador coloidal a base de un

coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Atotech, 50 ppm de paladio) a 35°C durante 5 minutos (etapa B) del procedimiento).

Después de esto, los paneles se enjuagaron y luego se eliminaron las cáscaras de protección de las partículas de paladio a 50°C durante 5 minutos (acelerador Adhemax ACC1 de Atotech, etapa B i) del procedimiento).  
 5 Posteriormente los paneles se electrodepositaron sin corriente eléctrica con níquel, se enjuagaron, se electrodepositaron con cobre, se enjuagaron de nuevo, se almacenaron a 80°C y se determinó la fuerza de adhesión de las capas de metal depositado como se describe en el Ejemplo 2. La Tabla 12 resume los resultados obtenidos para la fuerza de adhesión. La secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 10 se resume en la Tabla 13.

10 Tabla 12: Fuerzas de adhesión de las capas de metal después de diferentes tratamientos de decapado

Tratamiento de decapado	Disoluciones de decapado	Fuerza de adhesión [N/mm]	
		Mediciones individuales	Media
I.	disolución ácida de permanganato y disolución alcalina de permanganato	1,44 / 1,38 / 1,38	1,40
VI.	disolución ácida y disolución alcalina de permanganato	0,10 / 0,12 / 0,11 / 0,11	0,11
II.	disolución alcalina de permanganato y disolución ácida de permanganato	0,58 / 0,62 / 0,71 / 1,16	0,77
VII.	disolución alcalina de permanganato y disolución ácida	0,07 / 0,14 / 0,10 / 0,10	0,10

Tabla 13: Secuencia de las etapas del procedimiento en el Ejemplo 10

Etapas del procedimiento	Química	Tiempo	Temperatura
Pretratamiento	40% de acetato de 2-(2-etoxietoxi) etilo en agua, tampón de fosfato de potasio, pH = 7	7 min	25°C
A), Decapado:	Diferentes tratamientos de decapado	---	---
A iii) Reducción	25 ml/l de ácido sulfúrico al 96%, 30 ml/l de peróxido de hidrógeno, al 30% en peso	1 min	45°C
A iv) Inmersión preliminar	300 ml/l de ácido clorhídrico al 36%	1 min	20°C
B) Activación	Coloide de paladio, 50 ppm de paladio	5 min	35°C
B i) Aceleración	Ácido sulfúrico al 5%	5 min	50°C
B ii) Deposición sin corriente eléctrica de metal	Deposición reductiva químicamente de níquel, Adhemax LFS, de Atotech	10 min	40°C
C) Deposición electrolítica de metal	Deposición electroquímica de cobre, Cupracid HT, de Atotech, 3,5 A/dm <sup>2</sup>	60 min	21°C
C i) Almacenamiento	---	60 min	80°C

Los resultados muestran que para obtener una alta fuerza de adhesión de las capas de metal depositado sobre sustratos de plástico todas las disoluciones de decapado, la disolución alcalina y la ácida de decapado, necesitan contener iones permanganato.

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos, que comprende las etapas de procedimiento de:

A) tratar la superficie de plástico con disoluciones de decapado;

5 B) tratar la superficie de plástico con una disolución de un coloide o de un compuesto de un metal; y

C) metalizar la superficie de plástico con una disolución de metalización;

caracterizado porque las disoluciones de decapado comprenden al menos una disolución ácida de decapado y al menos una disolución alcalina de decapado, y porque cada una de las disoluciones de decapado comprenden una fuente de iones permanganato.

10 2. Procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la etapa A) del procedimiento comprende las siguientes etapas:

A i) tratar la superficie de plástico con una disolución ácida de decapado, y

A ii) tratar la superficie de plástico con una disolución alcalina de decapado.

15 3. Procedimiento según la Reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la etapa A) del procedimiento está precedida por el desarrollo de la siguiente etapa adicional del procedimiento:

etapa de pretratamiento: tratar la superficie de plástico en una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de glicol.

4. Procedimiento según la Reivindicación 3, caracterizado porque el al menos un compuesto de glicol se selecciona de compuestos de la fórmula general (I)



donde

n es un número entero de 1 a 4; y

25  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>, -CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

5.- Procedimiento según la Reivindicación 4, caracterizado porque la fuente de iones permanganato en las disoluciones de decapado en la etapa A) del procedimiento se selecciona independientemente del grupo de permanganatos de metales alcalinos que comprende permanganato de potasio y permanganato de sodio.

30 6.- Procedimiento según la Reivindicación 4 o 5, caracterizado porque la fuente de iones permanganato en las disoluciones de decapado en la etapa A) del procedimiento está presente independientemente en una concentración entre 30 g/l y 250 g/l.

7.- Procedimiento según la Reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la disolución ácida de decapado en la etapa A) del procedimiento comprende además un ácido inorgánico.

35 8.- Procedimiento según la Reivindicación 7, caracterizado porque el ácido inorgánico está presente en la disolución ácida de decapado en la etapa A) del procedimiento en una concentración de 0,02 - 0,6 mol/l basada en un ácido monobásico.

9.- Procedimiento según la Reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la disolución alcalina de decapado en la etapa A) del procedimiento comprende, además, una fuente de iones hidróxido.

40 10.- Procedimiento según la Reivindicación 9, caracterizado porque la fuente de ión hidróxido está presente en la disolución alcalina de decapado en la etapa A) del procedimiento en una concentración entre 1 g/l y 100 g/l.

45 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie de plástico se ha fabricado a partir de al menos un plástico no conductor eléctricamente y el al menos un plástico no conductor eléctricamente 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 un polímero adicional.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:

A iii) tratar la superficie de plástico en una disolución que comprende un agente reductor para el dióxido de manganeso.

5 13.- Procedimiento según la Reivindicación 12, caracterizado porque el agente reductor para el dióxido de manganeso se selecciona del grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y peróxido de hidrógeno.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre el las etapas B) y C) del procedimiento:

10 B i) tratar las superficies de plástico en una disolución de conversión.

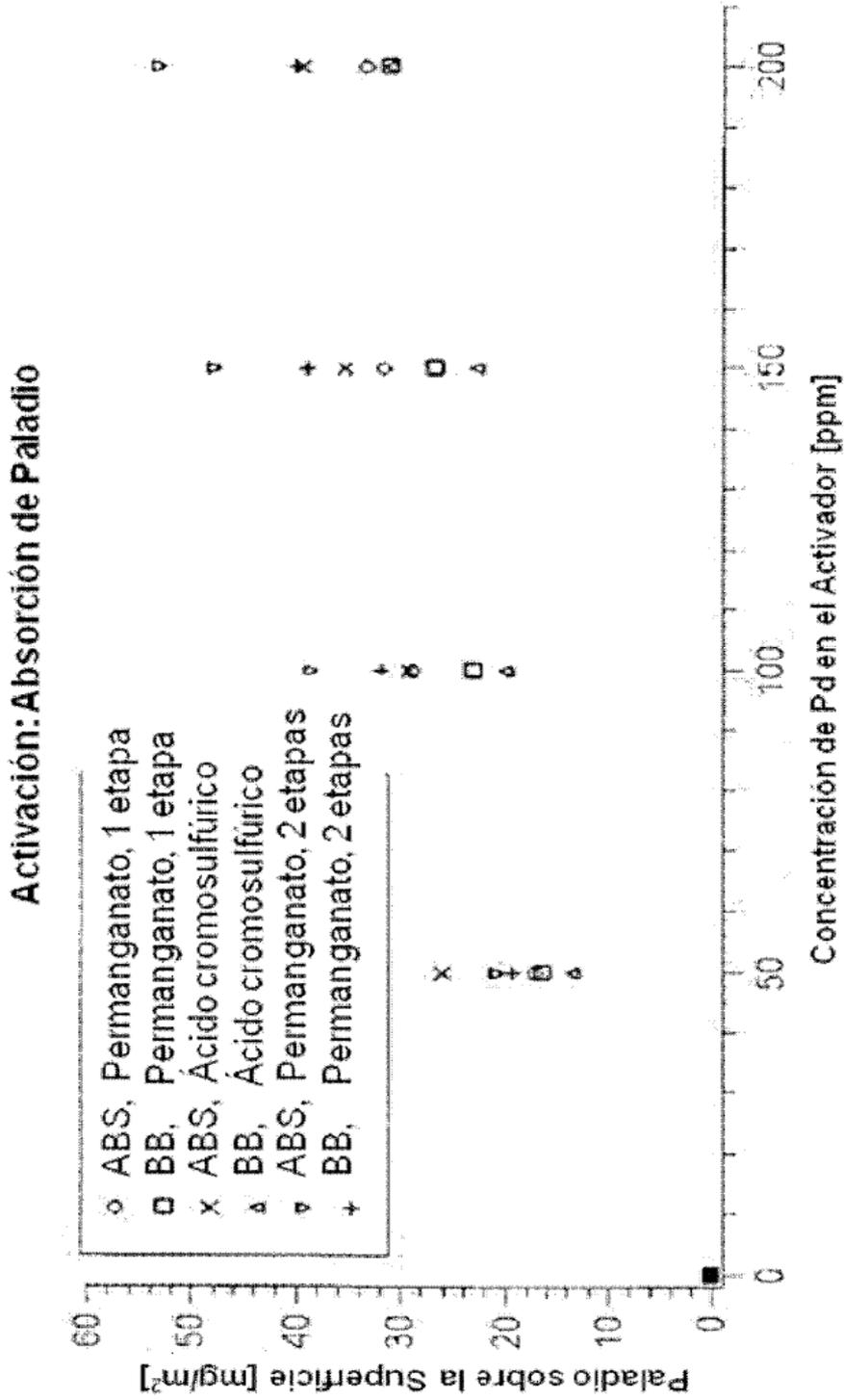


Figura 1

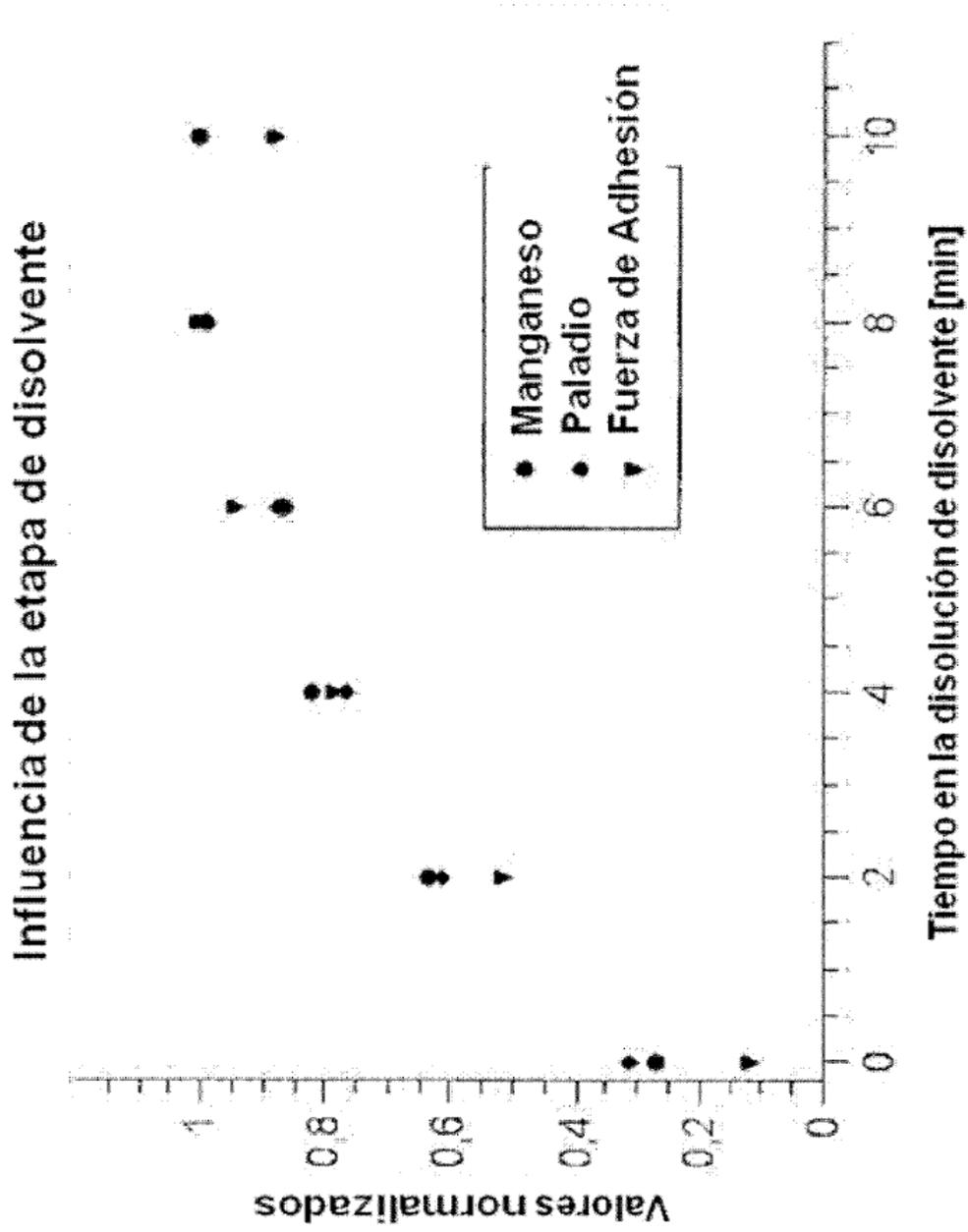


Figura 2

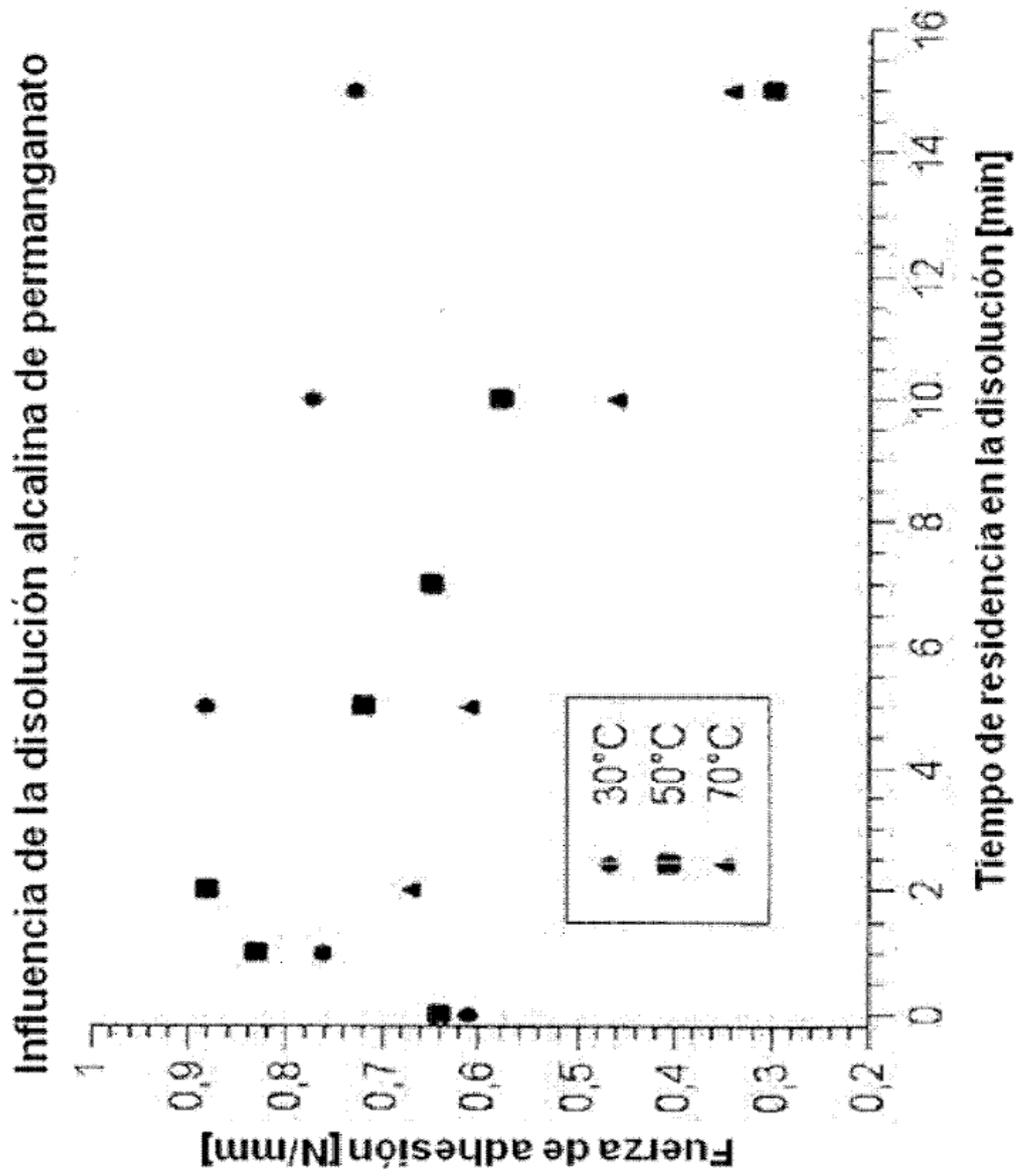


Figura 3A

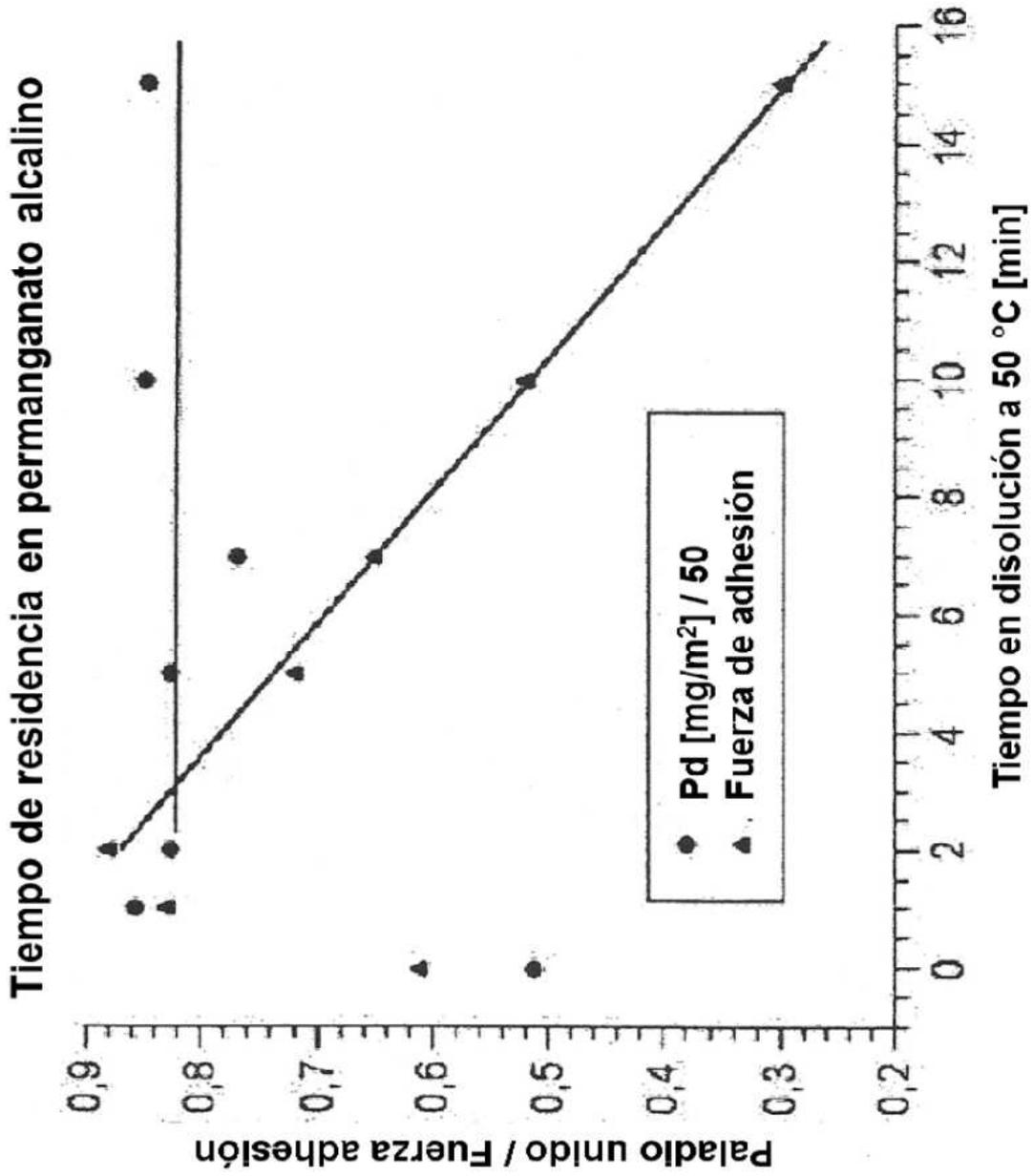


Figura 3B