

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 532**

51 Int. Cl.:

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/20 (2006.01)

C23C 18/30 (2006.01)

C23C 18/36 (2006.01)

C23C 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2010 PCT/US2010/030313**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010 WO10147695**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2010 E 10789891 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2443272**

54 Título: **Deposición selectiva de metal sobre sustratos de plástico**

30 Prioridad:

19.06.2009 US 488158

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

13.09.2018

73 Titular/es:

MACDERMID ACUMEN, INC. (100.0%)

245 Freight Street

Waterbury, CT 06702, US

72 Inventor/es:

HAMILTON, ROBERT y

WOJTASZEK, MARK

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 681 532 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

Deposición selectiva de metal sobre sustratos de plástico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a la deposición selectiva de metal sobre sustratos de plástico.

10 **Antecedentes de la invención**

10 Los artículos moldeados de una sola pieza se usan, por ejemplo, para formar placas de circuitos impresos. En muchos casos, para formar dos partes del artículo se usan dos etapas de moldeo separadas. Por ejemplo, el moldeo por doble inyección es un medio para producir dispositivos que tienen dos partes, con cada parte fabricada a partir de un polímero moldeado por inyección diferente. El proceso también se usa para producir
15 artículos de plástico moldeados de dos colores y para combinar plásticos duros y blandos en una pieza moldeada.

Un proceso de moldeo por doble inyección habitual incluye las siguientes etapas:

- 20 1. Primera inyección en el molde;
2. Primera inyección en el sobremolde con el segundo polímero;
3. Ataque químico y activación de las zonas expuestas; y
4. Revestimiento con níquel no electrolítico y/o cobre no electrolítico para depositar el material de revestimiento.

25 Además de tener las propiedades de uso final requeridas para el producto, los dos polímeros seleccionados para su uso deben ser compatibles en el proceso de moldeo por doble inyección y también deben proporcionar superficies adecuadas para el revestimiento. Para revestir uno de los polímeros y no el otro, generalmente se ha encontrado que es necesario activar de forma selectiva el polímero a revestir después del proceso de moldeo o usar un polímero que tenga un catalizador depositado sobre el mismo, es decir, un polímero que contenga un cierto porcentaje de paladio, tal como se describe por ejemplo en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 7.189.120 de Zaderej. Otros ejemplos procesos de moldeo por doble inyección (o por múltiples inyecciones) se describen en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 5.407.622 de Cleveland *et al.*, y en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.601.296 de Dailey *et al.* Además otros procesos que se han sugerido incluyen (i) embeber un catalizador en todo el plástico y a continuación exponerlo y activarlo de forma selectiva por medio de ablación con láser selectiva, (ii) el uso de moldeo por inyección doble donde una inyección contiene venenos catalíticos para evitar el revestimiento en esa zona y, (iii) moldeo por doble inyección (o múltiples inyecciones), donde el plástico en la inyección revestible puede sufrir ataque químico con facilidad para formar una superficie favorable para la catálisis y el revestimiento y la inyección que no se puede revestir no sufre ataque químico con facilidad.
35

40 Los materiales de plástico habituales que pueden contribuir a la catálisis y al revestimiento incluyen resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliolefinas, cloruro de polivinilo, resinas de policarbonato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (PC/ABS), y resinas de fenol formaldehído, entre otros.

45 El proceso para formar un revestimiento no electrolítico (revestimiento metálico en el ciclo de los plásticos) por lo general implica las etapas de (1) ataque químico del sustrato; (2) neutralización de la superficie que sufre ataque químico; (3) catálisis de la superficie neutralizada en una solución que contiene cloruro de paladio, cloruro estannoso y ácido clorhídrico, o una solución ácida de paladio iónico, seguido por (4) inmersión en una solución aceleradora, que es cualquiera de un ácido o una base; y (4) formación de un revestimiento metálico en el sustrato activado. La superficie del sustrato generalmente sufre ataque químico mediante inmersión del sustrato en un agente de ataque
50 químico, que por lo general es una solución mixta de ácido crómico y ácido sulfúrico. El revestimiento metálico se puede depositar sobre el sustrato activado por inmersión del sustrato en un baño de revestimiento químico que contiene iones de níquel o cobre y depositando el metal sobre el mismo desde el baño por medio de la reducción química de los iones metálicos (es decir, un revestimiento no electrolítico). El revestimiento metálico resultante es útil para la electrodeposición posterior debido a su conductividad eléctrica. Generalmente también es deseable lavar el sustrato con agua después de cada una de las etapas mencionadas anteriormente.
55

Este método tiene dos inconvenientes principales:

- 60 (1) Los materiales convencionales y de coste más bajo para este proceso son acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (PC/ABS) y policarbonato (PC). Cada uno de estos materiales sufre ataque químico con mezclas de ácido crómico y sulfúrico para dejar en cierta medida una ventana de operación estrecha para obtener el revestimiento completo cuando se desee y ningún revestimiento cuando no se desee al mismo tiempo; y
- 65 (2) Debido a la inclusión de ácido crómico, la solución de ataque químico es muy inaceptable de acuerdo con perspectivas de medio ambiente, salud y seguridad.

Por lo tanto, podría ser deseable proporcionar un medio de revestimiento sobre plásticos de forma selectiva, incluyendo resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno y acrilonitrilo-butadieno estireno/policarbonato que no requiera el uso de un agente de ataque químico con ácido crómico.

- 5 La modificación superficial de polímeros, tal como sulfonación, se ha usado para mejorar las propiedades del polímero cambiando las superficies hidrófobas a superficies hidrófilas. La sulfonación se ha conseguido usando varios métodos incluyendo tratamiento con trióxido de azufre en fase de vapor, ácido sulfúrico concentrado caliente, y ácido sulfúrico fumante, entre otros. La sulfonación altera la estructura química de un sustrato polimérico mediante la introducción de grupos sulfónicos en su región superficial. El proceso de tratamiento de la región superficial con gas trióxido de azufre y diversos agentes de neutralización para modificar la estructura molecular de la región superficial del plástico puede ser eficaz en una amplia diversidad de polímeros. La sulfonación se ha sugerido para su uso en la activación de la superficie de un artículo de plástico moldeado para aceptar un material de revestimiento de silano sobre el mismo, como se discute por ejemplo en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 5.958.509 de Neumann *et al.* En el proceso de sulfonación, el SO₃ se une a los átomos de carbono presentes en los polímeros y forma C-SO₃H. Se trata de un proceso que generalmente se describe como el átomo de azufre (S) que se une al átomo de carbono (C) en la estructura principal de carbono del polímero. Esencialmente todos los plásticos y películas disponibles en el mercado contienen un CH o un enlace NH y se pueden tratar mediante sulfonación, aunque los inventores de la presente invención han encontrado que la sulfonación evoluciona a diferentes tasas dependiendo de la resina polimérica en particular que se está sulfonando. Para materiales que contienen NH, aparece NSO₃H, en oposición a C-SO₃H.

La presente invención se refiere generalmente a la sulfonación de artículos moldeados que tienen una primera parte que puede recibir un revestimiento no electrolítico en la misma y una segunda parte que sustancialmente inhibe un revestimiento no electrolítico en la misma. De forma más particular, la presente invención se refiere a procesos para formar piezas en bruto moldeadas para placas de circuitos impresos y artículos moldeados y para revestimiento de partes de los artículos que se preparan con dos etapas de moldeo separadas para formar partes de los artículos que se pueden revestir y que no se pueden revestir.

Sumario de la invención

30 Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para metalizado selectivo de un artículo moldeado que minimiza o elimina la adherencia metálica a la parte que no se puede revestir del artículo moldeado.

35 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un artículo de plástico que se puede revestir sin el uso de una etapa de ataque químico con ácido crómico/ácido sulfúrico.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para un revestimiento no electrolítico que incluye una etapa de sulfonación para revestir de forma selectiva el artículo de plástico moldeado.

40 Con este fin la presente invención se refiere generalmente a un método para revestir de forma selectiva un artículo de plástico que comprende una primera parte de resina polimérica y una segunda parte de resina polimérica, donde dicha primera parte de resina polimérica no se puede hacer revestible por sulfonación y dicha segunda parte de resina polimérica se puede hacer revestible por sulfonación, método que comprende las etapas de:

- 45 a) sulfonación del artículo de plástico, donde la segunda parte de resina polimérica se puede hacer revestible por sulfonación;
b) activación del artículo de plástico sulfonado para aceptar un revestimiento no electrolítico sobre el mismo
c) revestimiento del artículo sulfonado y activado en un baño de revestimiento no electrolítico;

50 donde el agente activante comprende un catalizador coloidal metálico y, donde dicho catalizador coloidal metálico comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en paladio, platino, oro y plata, donde la primera parte de resina polimérica comprende un compuesto de veneno catalítico para prevenir un revestimiento no electrolítico sobre el mismo; por lo cual el artículo de plástico se reviste de forma selectiva de modo que la primera parte de resina polimérica no tenga revestimiento sobre la misma y la segunda parte de resina polimérica se reviste de forma no electrolítica.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

60 La presente invención se refiere generalmente al uso de una etapa de sulfonación sobre un artículo de plástico para hacer que las partes del artículo de plástico se puedan revestir. La sulfonación hace que ciertos polímeros sean polares de modo que se pueda hacer que los catalizadores metálicos valiosos en la etapa de catálisis se adhieran a la superficie del polímero.

65 Los inventores de la presente invención han encontrado que dado que la sulfonación de diferentes resinas de polímero se produce a diferentes tasas en las mismas condiciones, existe un cierto grado de selectividad de sulfonación en un artículo preparado a partir de múltiples resinas poliméricas. En particular, los inventores de la

presente invención han encontrado que aunque ABS y PC/ABS se pueden sulfonar lo suficiente para fines de revestimiento muy fácilmente, es relativamente muy difícil y lento sulfonar el policarbonato. Por lo tanto, la presente invención se refiere al uso de la sulfonación para hacer que partes de un artículo de plástico moldeado con una doble inyección o con múltiples inyecciones se puedan revestir mientras que las partes restantes no se pueden revestir de modo que el artículo se puede revestir de forma selectiva en un patrón deseado.

Los artículos formados mediante moldeado por doble inyección, cuando una inyección es de PC/ABS y la otra inyecciones de PC se pueden someter a un proceso de sulfonación suficiente como para hacer que la parte de PC/ABS se pueda revestir pero no la inyección de PC. A continuación estas partes se procesan mediante diversas etapas de procesamiento de revestimiento no electrolítico, por ejemplo, una solución de catalizador metálico valioso, seguida por una solución reductora de catalizador, seguido por revestimiento de cobre no electrolítico o níquel no electrolítico. El metal no electrolítico se puede depositar de manera fácil y fiable sobre la superficie de la resina polimérica de PC/ABS o ABS, pero no se produce deposición en las zonas de policarbonato.

Para prevenir el revestimiento de cualquier metal no electrolítico metal sobre las partes que no se pueden revestir, un compuesto de veneno catalítico se incluye en la resina que no se puede revestir para retrasar la tendencia de la química de revestimiento no electrolítico aplicada posteriormente para crear una deposición revestida sobre esa parte que contiene el compuesto de veneno catalítico. La parte de plástico moldeada con doble inyección se procesa a continuación mediante una línea de proceso de revestimiento sobre plástico convencional que usa activación coloidal, aceleración, y a continuación se somete a química de revestimiento de cobre no electrolítico o níquel no electrolítico. Como se ha discutido anteriormente, con el uso de la etapa de sulfonación de la presente invención, la etapa de ataque químico con ácido crómico/ácido sulfúrico y una etapa de neutralización posterior se pueden eliminar. En la práctica de la invención también se pueden usar otros procesos de revestimiento sobre plástico conocidos en la técnica. El proceso de la invención se refiere a un método para revestir de forma selectiva un artículo de plástico que comprende una primera parte de resina polimérica y una segunda parte de resina polimérica, donde dicha primera parte de resina polimérica no se puede hacer revestible por sulfonación y dicha segunda parte de resina polimérica se puede hacer revestible por sulfonación, método que comprende las etapas de:

- a) sulfonación del artículo de plástico, donde la segunda parte de resina polimérica se puede hacer revestible por sulfonación;
- b) activación del artículo de plástico sulfonado para aceptar un revestimiento no electrolítico sobre el mismo
- c) revestimiento del artículo sulfonado y activado en un baño de revestimiento no electrolítico;

donde el agente activante comprende un catalizador coloidal metálico y, donde dicho catalizador coloidal metálico comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en paladio, platino, oro y plata, donde la primera parte de resina polimérica comprende un compuesto de veneno catalítico para prevenir un revestimiento no electrolítico sobre el mismo;

por lo cual el artículo de plástico se reviste de forma selectiva de modo que la primera parte de resina polimérica no tenga revestimiento sobre la misma y la segunda parte de resina polimérica se reviste de forma no electrolítica.

El uso de sulfonación como se describe en el presente documento permite que un artículo de resina de doble o de múltiple inyección de resina mixta, se pueda revestir de forma selectiva dentro de una amplia ventana del proceso sin el uso de ácido crómico. La sulfonación se puede conseguir mediante la exposición del artículo a ácido sulfúrico fumante o trióxido de azufre en fase de vapor, a modo de ejemplo y no de limitación. En una realización de la invención, es preferente el trióxido de azufre en fase de vapor. La etapa de sulfonación por lo general se consigue acondicionando el artículo de plástico en una atmósfera de azufre a una concentración y periodo de tiempo suficiente como para sulfonar la segunda parte de resina polimérica del artículo. La concentración del agente de sulfonación en la atmósfera de azufre por lo general está en el intervalo de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 25 % en peso, dependiendo del agente de azufre específico usado. Además, el periodo de tiempo para la sulfonación por lo general está en el intervalo de 1 segundo a 90 segundos o de 1 min a 90 min. El proceso de moldeado por doble inyección forma una primera y segunda "inyecciones" respectivamente desde uno y a continuación el otro de un polímero que no se puede revestir y un polímero que se puede revestir que en conjunto comprenden la parte de plástico. Las dos partes se fuerzan, bajo presión en un molde o moldes cerrados y los materiales solidifican dentro de la cavidad del molde. El material moldeado retiene la forma del molde, y la parte moldeada acabada a continuación se extrae de la calidad del molde. Por ejemplo, en la formación del artículo moldeado para metalización adherente, tal como una placa de circuito impreso con un patrón de circuito, el proceso de moldeado por doble inyección forma el patrón del circuito con la primera inyección y forma la estructura del soporte alrededor del patrón del circuito con la segunda inyección. En la práctica de la invención también se pueden usar otros procesos de moldeado por doble inyección y de múltiples inyecciones.

Después de haberse procesado a través de las etapas de sulfonación y la línea de revestimiento sobre plástico (activación y revestimiento no electrolítico), solo una porción de la parte moldeada llega a ser receptiva para un revestimiento no electrolítico mientras que la otra parte no lo hace. El proceso innovador que se describe en el presente documento también elimina la necesidad de etapa de ataque químico con ácido crómico/ácido sulfúrico inaceptable.

El resultado es una parte de plástico moldeada que presenta una mejora de la calidad del revestimiento y una reducción de los restos de revestimiento y también resuelve un problema de la industria con respecto al revestimiento externo de piezas moldeadas por doble inyección.

5 Como se ha discutido anteriormente, la pieza moldeada por doble inyección comprende una parte revestida y una parte no revestida. Las personas con experiencia en la materia también podrían conocer otras combinaciones adecuadas de resinas en la parte de revestimiento y la parte sin revestimiento.

10 Para preparar la parte de plástico que se puede revestir para un revestimiento no electrolítico sobre la misma, la parte de plástico se procesa mediante uno de varios títulos habituales de revestimiento no electrolítico (revestimiento metálico sobre ciclos de plástico). En la presente invención se conocen y se pueden usar diversos ciclos de revestimiento no electrolítico (revestimiento metálico sobre plástico). A continuación se presentan varios de estos ciclos y se proporcionan a modo de ejemplo y no de limitación.

15 En una realización, después de la sulfonación de la resina, el ciclo de revestimiento no electrolítico incluye las siguientes etapas:

- 1) Activación coloidal;
- 2) Aceleración; y
- 20 3) Revestimiento no electrolítico de níquel o cobre.

Entre cada una de las etapas del proceso por lo general se producen aclarados con agua fría.

25 En otra realización, después de la sulfonación, el ciclo de revestimiento no electrolítico incluye las siguientes etapas:

- 1) Activación de paladio iónico (ácido o alcalino);
- 2) Reductor iónico, mezcla de hipofosfito, dimetilaminoborano (DMAB) o borohidruro en agua; y
- 3) Revestimiento no electrolítico de níquel o cobre.

30 Además en otra realización, después de la sulfonación, el ciclo de revestimiento no electrolítico incluye las siguientes etapas:

- 1) Activación de paladio iónico;
- 2) Reductor de paladio iónico; y
- 35 3) Revestimiento no electrolítico de níquel o cobre.

Otros procesos de revestimiento no electrolítico conocidos en la técnica también podrían ser adecuados para su uso en la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para revestir de forma selectiva un artículo de plástico que comprende una primera parte de resina polimérica y una segunda parte de resina polimérica, donde dicha primera parte de resina polimérica no se puede hacer revestible por sulfonación y dicha segunda parte de resina polimérica se puede hacer revestible por sulfonación, método que comprende las etapas de:
- a) poner en contacto el artículo de plástico con un agente de sulfonación, de modo que la segunda parte de resina polimérica se pueda hacer revestible por sulfonación;
 - b) poner en contacto el artículo de plástico sulfonado con un agente activante con el fin de aceptar un revestimiento no electrolítico sobre el mismo;
 - c) revestir el artículo de plástico sulfonado y activado en un baño de revestimiento no electrolítico;
- donde el agente activante comprende un catalizador coloidal metálico y, donde dicho catalizador coloidal metálico comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en paladio, platino, oro y plata, donde la primera parte de resina polimérica comprende un compuesto de veneno catalítico para prevenir un revestimiento no electrolítico sobre el mismo; por lo cual el artículo de plástico se reviste de forma selectiva de modo que la primera parte de resina polimérica no tenga revestimiento sobre la misma y la segunda parte de resina polimérica se revista de forma no electrolítica.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la primera parte de resina polimérica comprende resina de policarbonato.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde la segunda parte de resina polimérica comprende resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o resina de ABS/policarbonato.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el baño de revestimiento no electrolítico comprende cobre no electrolítico o níquel no electrolítico.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el artículo de plástico se forma mediante moldeado por doble inyección en que la primera parte de resina polimérica y la segunda parte de resina polimérica se fuerzan bajo presión en un molde o moldes cerrados y los materiales solidifican dentro de la cavidad del molde.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el artículo de plástico se reviste de forma selectiva sin usar una etapa de ataque químico con ácido crómico/ácido sulfúrico.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente de sulfonación comprende ácido sulfúrico fumante o trióxido de azufre en fase de vapor.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el agente de sulfonación comprende trióxido de azufre en fase de vapor.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el artículo de plástico se pone en contacto con el agente de sulfonación entre 1 y 90 segundos.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el artículo de plástico se pone en contacto con el agente de sulfonación entre 1 y 90 minutos.