

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 409**

51 Int. Cl.:

C23C 18/24	(2006.01) H01L 21/306	(2006.01)
C09K 13/04	(2006.01)	
C23C 18/16	(2006.01)	
C08J 7/14	(2006.01)	
C25B 1/28	(2006.01)	
C23C 18/20	(2006.01)	
C23F 1/14	(2006.01)	
C23F 3/02	(2006.01)	
C23C 18/30	(2006.01)	
H01L 21/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2014** **PCT/JP2014/077580**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015** **WO15060196**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2014** **E 14855525 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018** **EP 2937446**

54 Título: **Composición para el tratamiento por grabado químico de un material de resina**

30 Prioridad:

22.10.2013 JP 2013219456
10.12.2013 JP 2013255121
28.02.2014 JP 2014038620

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2018

73 Titular/es:

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.
(100.0%)
4-7-10, Doshomachi, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-0045, JP

72 Inventor/es:

NAGAMINE, SHINGO;
KITA, KOJI y
OTSUKA, KUNIAKI

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 685 409 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

Composición para el tratamiento por grabado químico de un material de resina

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición para el tratamiento de grabado químico que es un pretratamiento del tratamiento de galvanización no electrolítica ("electroless") de un material de resina, tal como un sustrato de resina o un artículo de resina moldeada.

10 Antecedentes de la técnica

En los últimos años se han utilizado artículos de resina moldeada como componentes de automóvil para reducir su peso. Para conseguir este objetivo se han utilizado resinas, tales como las resinas ABC, las resinas PC/ABS, las resinas PPE y las resinas de poliamida y con frecuencia los artículos de resina moldeada se han recubierto con cobre, níquel o similar con el fin de obtener una sensación de alta calidad y una apariencia agradable. Además, se utiliza un método de galvanización con cobre o similar de un sustrato de resina como método para formar un circuito conductor al proporcionar conductividad al sustrato de resina.

Un método común para galvanizar un material de resina, tal como un sustrato de resina o un artículo de resina moldeada, comprende desgrasar y grabar por ataque químico el artículo moldeado, opcionalmente seguido de la neutralización y preinmersión, y después aplicar un catalizador de galvanización no electrolítica utilizando una solución coloidal que contiene un compuesto de estaño y un compuesto de paladio, opcionalmente seguido de activación (tratamiento con un acelerador), a fin de llevar a cabo secuencialmente una galvanización no electrolítica y una galvanoplastia.

En el presente caso, se utilizado ampliamente una mezcla de ácido crómico que contiene una solución mixta de trióxido de cromo y ácido sulfúrico como agente de tratamiento de grabado químico. Sin embargo, las mezclas de ácido crómico, que contienen el tóxico cromo hexavalente, afectan negativamente al medio ambiente de trabajo. Además, la gestión segura del residuo líquido requiere la reducción del cromo hexavalente a ion de cromo trivalente, seguido de la neutralización y precipitación, requiriendo de esta manera un tratamiento complicado para la gestión del residuo líquido. Por lo tanto, considerando la seguridad del lugar de trabajo y los efectos negativos del residuo líquido sobre el medio ambiente, resulta preferente evitar la utilización de soluciones de grabado químico que contienen ácido crómico.

Las soluciones de grabado químico que contienen una sal permanganato como ingrediente activo son conocidas como soluciones de grabado químico que pueden utilizarse en sustitución de las mezclas de ácido crómico. Por ejemplo, la literatura de patente nº 1 listada posteriormente da a conocer una solución ácida de grabado químico que contiene una sal permanganato. La literatura de patente nº 1 enseña además que pueden utilizarse diversos ácidos inorgánicos y orgánicos para ajustar el pH de la solución de grabado químico y que el ácido sulfúrico se utiliza para ajustar el pH a 1 o menos en los Ejemplos. La literatura de patente nº 2 da a conocer un agente de tratamiento de grabado químico que contiene una sal permanganato y un ácido inorgánico. Sin embargo, dichas soluciones ácidas simples de grabado químico que contienen una sal permanganato y un ácido inorgánico presentan una estabilidad pobre del baño y la sal permanganato se descompone fácilmente, generando sedimento, reduciendo de esta manera mucho el rendimiento de grabado químico en el uso a corto plazo.

La literatura de patente nº 3 da a conocer una solución de grabado químico que contiene una sal permanganato y un ácido peryódico o una sal del mismo y que presenta un pH de 2 o menos y que dicha solución de grabado químico mejora la estabilidad del baño. Sin embargo, en el tratamiento de grabado químico de un material de resina utilizando la solución de grabado químico, un ácido yódico, que es un producto secundario, reduce el ion permanganato, que es un ingrediente activo, modificando de esta manera la composición del baño; de esta manera, en ocasiones reduce el rendimiento del grabado químico.

La literatura de patente nº 4 da a conocer un modificador de la superficie plástica que contiene ácido permangánico, ácido fosfórico y ácido nítrico, y opcionalmente ácido perclórico. La literatura de patente nº 4 enseña que la utilización del modificador de la superficie incrementa el nivel de adsorción del catalizador a un sustrato en la etapa de aplicación del catalizador y mejora la deposición de la galvanización; sin embargo, en ningún sitio da a conocer un método para inhibir la descomposición del ácido permangánico.

Tal como se ha indicado anteriormente, se conocen diversas composiciones como soluciones de grabado químico que no contiene cromo hexavalente; sin embargo, el rendimiento de grabado químico de la solución de grabado químico que contiene una sal permanganato resulta fácilmente reducida por el cambio de la composición durante el tiempo y se desea mejorar adicionalmente la estabilidad del baño.

Listado de referencias**Literatura de patentes**

- 5 LTP 1: documento JP2009-228083A
 LTP 2: documento JP2008-31513A
 LTP 3: documento WO2008/132926
 LTP 4: patente nº 4786708

10 Sumario de la invención**Problema técnico**

- 15 La presente invención se ha llevado a cabo a partir del estado de la técnica anterior. Un objetivo principal de la presente invención es proporcionar una nueva composición para el tratamiento de grabado químico, que no comprende cromo hexavalente y que presenta un excelente rendimiento de grabado químico sobre diversos materiales de resina, presentando la composición una buena estabilidad del baño y un control simple del mismo.

Solución al problema

- 20 En el contexto de la presente invención se han realizado exhaustivas investigaciones para conseguir el objetivo anteriormente indicado. Como resultado han encontrado lo siguiente. En una solución acuosa ácida con una concentración de ion permanganato comprendida dentro de un intervalo predeterminado y una concentración de ácido en el baño de 10 moles/l o superior, en el caso de que la concentración del ácido sulfónico orgánico sea de
 25 1,5 moles/l o superior, en el caso de que la concentración molar de ion de manganeso divalente sea aproximadamente 15 veces superior a la concentración molar del ion permanganato, o en el caso de que se añada una sal anhidra de magnesio en una cantidad de entre 0,1 y 1 mol/l, se consigue un buen rendimiento de grabado químico de los materiales de resina y se inhibe la descomposición del ion permanganato, mejorando significativamente la estabilidad del baño, permitiendo mantener un excelente rendimiento del grabado químico
 30 durante un periodo de tiempo prolongado. Como resultado de amplias investigaciones, se ha llevado a cabo la presente invención basándose en dicho resultado.

- Más específicamente, la presente invención proporciona la composición siguiente para el tratamiento de grabado químico de un material de resina, un procedimiento de tratamiento de grabado químico y un procedimiento de galvanización.
 35

- Ítem 1. Una composición para el tratamiento de grabado químico de un material de resina, en la que la composición comprende una solución acuosa que presenta una concentración de ion permanganato de 0,2 moles/l o superior y una concentración total de ácido de 10 moles/l o superior, con un límite superior de 15 moles/l, y
 40 en la que la solución acuosa satisface la condición (3) a continuación:

- (3) fijación de la cantidad añadida de una sal anhidra de magnesio entre 0,1 y 1 mol/l, y opcionalmente una o las dos condiciones siguientes, (1) y (2):
 45 (1) contiene un ácido sulfónico orgánico en una cantidad de 1,5 moles/l o superior, y
 (2) fijación de la concentración molar de ion manganeso divalente en 15 o más veces superior a la concentración molar del ion permanganato.

- Ítem 2. La composición según el Ítem 1, en la que el ion permanganato se forma sometiendo un ion de manganeso divalente a oxidación electrolítico en la solución acuosa.
 50

Ítem 3. La composición según el Ítem 1, en la que el ion permanganato se forma mediante disolución de una sal permanganato en la solución acuosa.

- Ítem 4. La composición según cualquiera de los Ítems 1 a 3, en la que la solución acuosa satisface la condición (1) del Ítem 1, y el ácido sulfónico orgánico es un ácido sulfónico alifático con uno a cinco átomos de carbono.
 55

- Ítem 5. La composición según el Ítem 1, en la que la solución acuosa satisface la condición (2) del Ítem 1 y la solución acuosa se prepara mediante la adición de una sal permanganato a una solución ácida acuosa que contiene un ion manganeso divalente.
 60

Ítem 6. La composición según el Ítem 1, en la que la sal anhidra de magnesio es por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en sulfato de magnesio anhidro, cloruro de magnesio anhidro y nitrato de magnesio anhidro.
 65

Ítem 7. Un procedimiento de tratamiento de grabado químico de un material de resina, que comprende poner en contacto la composición según cualquiera de los Ítems 1 a 6 con una superficie de un material de resina que debe tratarse.

5 Ítem 8. Un procedimiento para galvanizar un material de resina, que comprende grabar por ataque químico el material de resina mediante el procedimiento del Ítem 7, aplicar después un catalizador de galvanización no electrolítica y posteriormente llevar a cabo la galvanización electrolítica.

10 Ítem 9. Un procedimiento para el control de la composición según cualquiera de los Ítems 1 a 6, en el que el procedimiento comprende la condensación de la composición mediante calentamiento en el caso de que se incremente el volumen de la composición.

15 Ítem 10. Un procedimiento para el control de la composición según cualquiera de los Ítems 1 a 6, en el que el procedimiento comprende introducir gas ozono mediante soplado en la composición en el caso de que se reduzca la concentración de ion permanganato en la composición.

20 La composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención es una solución ácida acuosa que presenta una concentración de ion permanganato de aproximadamente 0,2 mmoles/l o superior y una concentración total de ácido de 10 moles/l o superior y de 15 moles/l o inferior.

25 La solución acuosa ácida que presenta dicho intervalo de concentraciones de ion permanganato puede mostrar un excelente rendimiento de grabado químico sobre diversos materiales de resina. En particular, la concentración de ion permanganato en la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención es preferentemente de aproximadamente 1 mmol/l o superior.

30 En una solución ácida acuosa general, un ion permanganato tiende a descomponerse gradualmente; sin embargo, en el caso de que la concentración de ácido total es de 10 moles/l o superior, la descomposición del ion permanganato puede inhibirse mediante la satisfacción de por lo menos una de las condiciones siguientes: fijación de la concentración de ácido sulfónico orgánico en 1,5 moles/l o superior, fijación de una concentración molar de ion manganeso divalente aproximadamente 15 veces o más superior a la concentración molar del ion permanganato o fijación de la cantidad añadida de una sal anhidra de magnesio en 0,1 a 1 mol/l. Como resultado se mejora la estabilidad del baño y puede mostrarse un rendimiento de grabado químico estable. Según la presente invención, la cantidad añadida de la sal anhidra de magnesio es de entre 0,1 y 1 mol/l. Además, la concentración del ácido sulfónico orgánico puede ser de 1,5 moles/l o superior y/o la concentración molar del ion manganeso divalente puede ser aproximadamente 15 veces o más superior a la concentración molar de ion permanganato.

40 En la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, el límite de concentración superior de ion permanganato que puede encontrarse presente establemente en el baño es de aproximadamente 6 mmoles/l y la concentración de ion permanganato que puede encontrarse presente establemente en el baño no se incrementa adicionalmente ni siquiera al incrementar la cantidad añadida al baño de sal permanganato.

45 Sin embargo, en el caso de que se utilice la sal permanganato como material de partida en la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, puede encontrarse presente un ion permanganato en una cantidad superior a 6 mmoles/l en el baño durante la preparación del baño y puede alcanzarse un buen rendimiento de grabado químico incluso bajo dichas condiciones. Sin embargo, en este caso, debido a que el ion permanganato se descompone con el tiempo y, de esta manera, modifica el rendimiento de grabado químico, para mostrar un rendimiento de grabado químico estable, el baño tras la preparación preferentemente se mantiene durante un determinado periodo de tiempo, hasta que se estabiliza la concentración del ion permanganato y después se utiliza para el tratamiento de grabado químico. Por ejemplo, el baño se mantiene preferentemente a una temperatura para el tratamiento de grabado químico, es decir, entre aproximadamente 30°C y 70°C, durante como mínimo aproximadamente una hora, para estabilizar la concentración del ion permanganato en 6 mmoles/l o inferior y después se utiliza para el tratamiento de grabado químico.

55 La concentración de ion permanganato en el baño puede determinarse mediante la utilización de un método de titulación redox con una solución acuosa de ácido ascórbico. En un método de medición específico, se añade gota a gota una solución acuosa de ácido ascórbico 2,0 g/l a 20 ml de una composición diana para el tratamiento de grabado químico y la concentración de ion permanganato puede obtenerse según la fórmula a continuación, basándose en la cantidad que ha sido añadida gota a gota de solución acuosa de ácido ascórbico hasta el momento de cambiar el color de la composición de violeta rojizo a incoloro y transparente.

Concentración de ion permanganato (mmoles/l) = cantidad de adición gota a gota de 2,0 g/l de ácido ascórbico (ml) x 0,227

65 La composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención se explica en detalle posteriormente para el caso en que la concentración de ácido sulfónico orgánico era de 1,5 moles/l o superior, la

concentración de ion de manganeso divalente era 10 veces o más superior a la concentración de ion permanganato y la cantidad de adición de sal anhidra de magnesio es de entre 0,1 y 1 mol/l.

(1) Fijación de la concentración de ácido sulfónico orgánico en 1,5 moles/l o superior

En la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, la descomposición del ion permanganato puede inhibirse mediante la fijación de la concentración de ácido sulfónico orgánico en el agente de tratamiento de grabado químico en aproximadamente 1,5 moles/l o superior, satisfaciendo simultáneamente las condiciones de que la concentración de ion permanganato fuese de aproximadamente 0,2 mmoles/l o superior y la concentración de ácido total fuese de 10 moles/l o superior. Como resultado, pudo obtenerse un buen rendimiento de grabado químico sobre materiales de resina, pudo mejorarse significativamente la estabilidad del baño y puede alcanzarse un excelente rendimiento de grabado químico durante un periodo de tiempo prolongado.

Entre los ejemplos de ácido sulfónico orgánico se incluyen ácidos sulfónicos alifáticos con aproximadamente uno a cinco átomos de carbono, tales como el ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico y ácido pentanosulfónico; ácidos sulfónicos aromáticos, tales como el ácido toluenosulfónico, el ácido piridinsulfónico y el ácido fenolsulfónico, etc. De entre ellos, los ácidos sulfónicos alifáticos resultan particularmente preferentes. Los ácidos sulfónicos orgánicos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la concentración de ácido sulfónico orgánico debe ser de aproximadamente 1,5 moles/l, preferentemente de aproximadamente 2 moles/l y más preferentemente de aproximadamente 4 moles/l.

En la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, la concentración total del componente o componentes ácidos, incluyendo un ácido sulfónico orgánico debe ser de aproximadamente 10 moles/l y preferentemente es de aproximadamente 12 moles/l. Por ejemplo, en el caso de que el ácido sulfónico orgánico solo se utiliza como un componente ácido, la concentración del ácido sulfónico orgánico puede ser de aproximadamente 10 moles/l. En el caso de que se utilice el ácido sulfónico orgánico en combinación con un ácido inorgánico, la concentración del ácido sulfónico orgánico se determina en 1,5 moles/l o superior y la concentración total de ácido sulfónico orgánico y ácido inorgánico puede determinarse en 10 moles/l o superior. El ácido inorgánico no se encuentra particularmente limitado y entre los ejemplos se incluye el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido fosfórico, el ácido fluorhídrico, el ácido bórico, etc. Dichos ácidos inorgánicos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

El límite superior de la concentración total de uno o más componentes ácidos, incluyendo el ácido sulfónico orgánico, no se encuentra particularmente limitado y puede ser el límite de solubilidad de los componentes ácidos que deben utilizarse. Sin embargo, una gran cantidad de componente ácido puede resultar desventajosa en términos de costes. De acuerdo con ello, el límite superior de la concentración total de ácido puede generalmente ser de aproximadamente 15 moles/l.

Entre los ejemplos utilizables del método de preparación de la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención que contiene el ion permanganato en el intervalo de concentración indicado anteriormente se incluye un método para añadir directamente una sal permanganato para formar un ion permanganato en una solución acuosa, un método para someter una solución acuosa que contiene una sal de manganeso divalente a oxidación electrolítico para formar un ion permanganato en una solución acuosa, etc.

En el método de adición directa de una sal permanganato, puede utilizarse como sal permanganato una sal permanganato soluble en agua, tal como permanganato sódico o permanganato potásico. Dichas sales permanganato pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

La cantidad añadida de la sal permanganato es una cantidad tal que aproximadamente 0,2 mmoles/l o más de ion permanganato se encuentra presente establemente en el baño. Tal como se ha indicado anteriormente, en la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, puede encontrarse presente establemente en el baño en forma de ion permanganato hasta aproximadamente 6% molar del elemento manganeso contenido en el baño. De acuerdo con lo anterior, en el caso de que una sal permanganato sola se encuentre contenida como material de partida de manganeso, la cantidad añadida de la sal permanganato puede determinarse en aproximadamente 3,3 mmoles/l o más de manera que se encuentre presente establemente como ion permanganato en el baño aproximadamente 0,2 mmoles/l o más. Para que la concentración de ion permanganato presente establemente sea de aproximadamente 6 mmoles/l, la cantidad añadida de sal permanganato puede determinarse en aproximadamente 100 mmoles/l.

La sal permanganato puede añadirse junto con otra sal soluble de manganeso. En este caso, basándose en el número total de moles de elemento manganeso contenido en la sal permanganato y en otra sal soluble de manganeso, puede encontrarse presente establemente en el baño como sal permanganato un máximo de

aproximadamente 6% molar de elemento manganeso. De acuerdo con ello, la cantidad de sal permanganato se determina de manera que pueda alcanzarse o superarse la concentración diana de ion permanganato y también puede utilizarse otra sal soluble diferente de la sal permanganato. Por ejemplo, para que la concentración de ion permanganato presente establemente en el baño sea de aproximadamente 6 mmol/l, se determina la concentración de sal permanganato añadida al baño en aproximadamente 6 mmol/l o más y puede determinarse la concentración total de elemento manganeso contenida en la sal permanganato y en otra sal soluble de manganeso en aproximadamente 100 mmol/l. Entre los ejemplos utilizables de otra sal soluble de manganeso se incluye el sulfato de manganeso (II), el cloruro de manganeso (II), el carbonato de manganeso (II) y sales de manganeso divalentes solubles en agua similares. Estas sales de manganeso solubles en agua pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

En el método para someter una solución acuosa que contiene sal de manganeso divalente a oxidación electrolítica para formar un ion permanganato, se introduce una solución acuosa que contiene una sal de manganeso divalente y un ácido sulfónico orgánico en el lado de la cámara del ánodo y se introduce un ácido en la cámara del cátodo para llevar a cabo el tratamiento electrolítico mediante la utilización de una celda electrolítica separada en la cámara del ánodo y la cámara del cátodo mediante una membrana separadora, placa cerámica o similar. De esta manera, la sal de manganeso divalente se oxida en la cámara del ánodo formando un ion permanganato.

En dicho método, puede utilizarse sulfato de manganeso (II), cloruro de manganeso (II), carbonato de manganeso (II), etc. como sal divalente de manganeso. Estas sales divalentes de manganeso pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

La concentración de la sal divalente de manganeso en la solución acuosa en el lado de la cámara del ánodo puede determinarse considerando que, tal como se ha indicado anteriormente, la concentración del ion permanganato que puede encontrarse presente establemente en la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención es de aproximadamente 6% molar de la concentración total de elemento manganeso como máximo y el límite superior de la concentración de ion permanganato es de aproximadamente 6 mmol/l. Por ejemplo, aunque la concentración de la sal divalente de manganeso sea de aproximadamente 100 mmol/l o superior, la concentración de ion permanganato que puede encontrarse presente establemente después de la oxidación electrolítica no excede de aproximadamente 6 mmol/l y la oxidación electrolítica tiende a producir sedimento. De acuerdo con lo anterior, la concentración de la sal divalente de manganeso preferentemente es de aproximadamente 100 mmol/l o inferior. El límite inferior de la concentración de la sal divalente de manganeso se determina de manera que el ion permanganato que presenta el intervalo de concentraciones anteriormente indicado pueda encontrarse presente establemente. Específicamente, para que presente establemente aproximadamente 0,2 mmol/l o más de ion permanganato, se determina que la concentración de la sal divalente de manganeso es de aproximadamente 3,3 mmol/l o superior.

El tipo y concentración del ácido orgánico sulfónico en la solución acuosa en el lado de la cámara del ánodo deben ser iguales a los de la composición diana para el tratamiento de grabado químico.

El ácido para la introducción en el lado de la cámara del cátodo no se encuentra particularmente limitado y entre los ejemplos se incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico y ácido bórico; ácidos sulfónicos alifáticos con aproximadamente uno a cinco átomos de carbono, tales como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico y ácido pentanosulfónico, ácidos sulfónicos aromáticos, tal como ácido toluenosulfónico, ácido piridinsulfónico y ácido fenolsulfónico, y similares. La concentración del ácido es generalmente de entre aproximadamente 0,01 y 10 moles/l y dichos ácidos pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

Como ánodo, resulta posible utilizar materiales de electrodo que presentan un potencial de electrodo suficientemente elevado en comparación con Mn^{7+} , tal como Pt, Pt/Ti, Pb y PbO_2 . En este caso, si el potencial del ánodo es inferior a +1,51 V (vs. electrodo estándar de hidrógeno, EEH), que es el potencial de generación de Mn^{2+} a Mn^{7+} , la reacción de generación del ion permanganato no se produce por lo que debe tenerse precaución a este respecto.

Como cátodo, puede utilizarse cualquier material de electrodo con durabilidad y conductividad eléctrica suficiente en solución ácida. Entre los ejemplos utilizables se incluyen SUS, Pt, Pt/Ti, Pb, PbO_2 , Ta, Zr, Fe-Si, etc.

La densidad de corriente del ánodo durante la oxidación electrolítica no se encuentra particularmente limitada; sin embargo, una densidad de corriente del ánodo excesivamente baja reduce la velocidad de generación de ion permanganato, mientras que una densidad de corriente del ánodo excesivamente elevada incrementa la carga sobre el equipo debido al calor de electrólisis. Considerando estos puntos, la densidad de corriente del ánodo preferentemente es de entre aproximadamente 1 y 20 A/dm², y más preferentemente de entre aproximadamente 2 y 10 A/dm².

La temperatura del baño durante la oxidación electrolítica no se encuentra particularmente limitada; sin embargo, una temperatura excesivamente baja reduce la velocidad de generación del ion permanganato, mientras que una temperatura excesivamente elevada incrementa la carga sobre el equipo. Considerando estos puntos, la temperatura del baño durante la oxidación electrolítica preferentemente es de entre aproximadamente 30°C y 70°C, que es una temperatura similar a la temperatura para el tratamiento de grabado químico.

Según el método anteriormente indicado, el tratamiento electrolítico puede llevarse a cabo hasta que se forma el ion permanganato en un intervalo de concentraciones predeterminado.

(2) Fijación de la concentración molar de ion manganeso divalente en un valor aproximadamente 15 veces o más superior a la concentración molar del ion permanganato

En la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, puede inhibirse la descomposición del ion permanganato mediante la fijación de la concentración molar del ion manganeso divalente en un valor aproximadamente 15 veces o más superior a la concentración molar del ion permanganato, fijando simultáneamente la concentración del ion permanganato en aproximadamente 0,2 mmoles/l o más y la concentración de ácido en 10 moles/l o más. En consecuencia, puede mostrarse un buen rendimiento de grabado químico de materiales de resina, puede mejorarse significativamente la estabilidad del baño y puede mostrarse establemente un excelente rendimiento de grabado químico durante un periodo de tiempo prolongado.

Tal como se ha indicado anteriormente, el ion permanganato tiende a descomponerse inmediata o gradualmente en una solución acuosa general de ácido; sin embargo, la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención puede minimizar la descomposición del ion permanganato mediante la inclusión de un ion manganeso divalente, que presenta una concentración molar aproximadamente 15 veces o más superior a la concentración molar del ion permanganato, junto con el ion permanganato en el baño. Además, también se mejora la estabilidad del baño, garantizando un rendimiento de grabado químico estable.

La concentración del ion manganeso divalente puede ser aproximadamente 15 veces superior a la concentración del ion permanganato diana en proporción molar. Por ejemplo, en el caso de que la concentración del ion permanganato en el baño sea de 2 mmoles/l, puede determinarse que la concentración del ion manganeso divalente es de aproximadamente 30 mmoles/l o superior.

Aunque el límite superior de concentración molar del compuesto de manganeso divalente no se encuentra particularmente limitado, no se consiguen efectos ventajosos aunque se añada el compuesto de manganeso divalente en una cantidad que excede en aproximadamente 15 veces la concentración molar del ion permanganato. De acuerdo con ello, la adición de una cantidad en exceso del compuesto de manganeso divalente resulta desventajosa en vista de los costes. En contraste, en el caso de que la concentración de ion manganeso divalente resulte insuficiente, parte del ion permanganato se descompondrá, lo que evita la utilización eficiente del ion permanganato añadido.

Como procedimiento para la preparación de una composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención que contiene un ion permanganato y un ion de manganeso divalente en las concentraciones anteriormente indicadas, por ejemplo, resulta posible aplicar un método para añadir directamente una sal permanganato y una sal de manganeso divalente para formar un ion permanganato y un ion manganeso divalente en una solución acuosa y después añadir un ácido a lo anterior. Los compuestos utilizados para fijar la concentración de ácido orgánico sulfónico en 1,5 moles/l o superior pueden utilizarse como sal de permanganato y sal de manganeso divalente.

Sin embargo, la adición de la sal permanganato a una solución acuosa ácida que no contiene ion manganeso divalente descompondrá la sal permanganato y sólo podrá encontrarse presente hasta aproximadamente 6% molar de la sal permanganato añadida al baño en forma de ion permanganato; la sal permanganato añadida se perderá. En contraste, según el procedimiento en el que en primer lugar se disuelve una sal de manganeso divalente en una solución acuosa ácida para preparar una solución acuosa ácida que contiene una cantidad predeterminada de ion manganeso divalente y después se añade una sal permanganato a la solución acuosa ácida en una cantidad de aproximadamente 1/15 o menos de la concentración molar de ion manganeso divalente, la práctica totalidad de la sal permanganato añadida puede encontrarse presente en el agente de tratamiento en forma de un ion permanganato estable. Este procedimiento resulta preferente debido a que resulta posible minimizar la cantidad de sal permanganato añadida, que es difícil de manipular debido a su elevada oxidabilidad.

(3) Fijación de la cantidad añadida de sal anhidra de magnesio entre 0,1 y 1 mol/l

En la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, la descomposición del ion permanganato se inhibe y se mejora la estabilidad del baño mediante la fijación de la cantidad de la sal anhidra de magnesio entre aproximadamente 0,1 y 1 mol/l, determinando simultáneamente la concentración de ion

permanganato en aproximadamente 0,2 mmoles/l o superior y la concentración de ácido total en 10 moles/l o superior.

Un ion magnesio presenta el efecto de complementar siete moléculas de agua como máximo en el baño, formando un ion hidratado. Por este motivo, la adición de sal anhidra de magnesio reducirá la actividad del agua en el baño, enlenteciendo la reacción de $Mn(VII) \rightarrow Mn(II)$; en consecuencia, puede mejorarse la estabilidad del baño.

Entre los ejemplos utilizables de la sal anhidra de magnesio se incluyen el sulfato anhidro de magnesio, el cloruro anhidro de magnesio, el nitrato anhidro de magnesio, etc. Estas sales anhidras de magnesio pueden utilizarse individualmente o en una combinación.

La cantidad añadida de la sal anhidra de magnesio es de entre 0,1 y 1 mol/l y preferentemente de entre aproximadamente 0,15 y 0,6 moles/l.

Componente ácido

Como componente ácido añadido a la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, pueden utilizarse ácidos inorgánicos y orgánicos libremente seleccionados, individualmente o en una combinación de dos o más. El ácido inorgánico no se encuentra particularmente limitado, y entre los ejemplos se incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, ácido bórico, etc. Estos ácidos inorgánicos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más. El ácido orgánico no se encuentra particularmente limitado y puede utilizarse, por ejemplo, un ácido orgánico sulfónico. Entre los ejemplos del ácido orgánico se incluyen ácidos sulfónicos alifáticos con aproximadamente uno a cinco átomos de carbono, tales como el ácido metanosulfónico, el ácido etanosulfónico, el ácido propanosulfónico y el ácido pentanosulfónico; ácidos sulfónicos aromáticos, tales como el ácido toluenosulfónico, el ácido piridinsulfónico, el ácido fenolsulfónico, etc. Los ácidos orgánicos sulfónicos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

La concentración de ácido total en la composición para el tratamiento de grabado químico puede ser de aproximadamente 10 moles/l o superior. El límite superior de la concentración de ácido total no se encuentra limitada y puede ser el límite superior de solubilidad del componente o componentes ácidos que deben utilizarse; sin embargo, debido a que una gran cantidad de componente ácido resulta desventajosa en vista de los costes, el límite superior de concentración de ácido total en la presente invención es de 15 moles/l.

Procedimiento de grabado químico

Para el tratamiento de grabado químico utilizando la composición de la presente invención, la superficie del material de resina que debe tratarse se pone en contacto con la composición de la presente invención. El método no se encuentra particularmente limitado y puede utilizarse cualquier método que ponga en suficiente contacto la superficie del artículo con la composición de la invención. Por ejemplo, puede utilizarse un método de pulverización de la composición de la presente invención sobre el artículo que debe tratarse. En general, el tratamiento eficiente puede conseguirse mediante inmersión del artículo en la composición de la invención. En el método de inmersión, puede llevarse a cabo la agitación del aire, el flujo de líquido con una bomba o la agitación del artículo, con el fin de promover la reacción de oxidación en la superficie del artículo por la composición.

No existe ninguna limitación específica a la forma, tamaño, etc. del material de resina que debe tratarse. Puede formarse una buena película de galvanización de excelente apariencia y propiedades físicas incluso sobre un artículo grande con una gran superficie. Entre los ejemplos de dichos productos de resina grandes se incluyen piezas y accesorios de automóvil, tales como parrillas de radiador, capós, emblemas de tamaño medio o pequeño y tiradores de puerta; equipos exteriores utilizados en el campo eléctrico o electrónico; accesorios sanitarios utilizados en sitios en los que se suministra agua; productos de consola de juegos, tales como los componentes de *pachinko*, y similares.

No existe limitación específica en el tipo de material de resina. Una película de galvanización no electrolítica particularmente buena puede formarse sobre diversos materiales de resina que hasta ahora se han grabado químico utilizando una mezcla de ácido crómico-ácido sulfúrico. Más específicamente, puede formarse una buena película de galvanización no electrolítica sobre resinas que contienen estireno, tales como resinas de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resinas ABS, por sus siglas en inglés), resinas con un componente de caucho acrílico (resinas AAS, por sus siglas en inglés) en lugar del componente de caucho butadieno de la resina ABS, resinas con un componente de caucho de etileno-propileno (resinas AES, por sus siglas en inglés) en lugar del componente de caucho butadieno de la resina ABS, y similares. Entre los ejemplos de resinas utilizadas preferentemente se incluyen además resinas de aleación de resinas que contienen estireno tal como se ha indicado anteriormente y resinas de policarbonato (PC) (por ejemplo, resinas de aleación que contienen una resina de PC en una proporción de entre aproximadamente 30% y aproximadamente 70% en peso).

También resulta posible utilizar resinas de éter de polifenileno, resinas de óxido de polifenileno y resinas similares que presentan excelente resistencia al calor y propiedades físicas.

Las condiciones para el grabado químico utilizando la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención no se encuentran particularmente limitadas. Las condiciones de grabado químico pueden seleccionarse convenientemente según el grado deseado de grabado químico. Por ejemplo, en el caso de que el grabado químico se lleve a cabo mediante inmersión del artículo que debe tratarse en la composición para el tratamiento de grabado químico, la temperatura de la composición puede ser de entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 70°C y el tiempo de inmersión puede ser de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 30 minutos.

Tal como se ha indicado anteriormente, para mostrar un rendimiento de grabado químico estable, el tratamiento de grabado químico preferentemente se lleva a cabo después de que la composición para el tratamiento de grabado químico que se ha producido se deje reposar a una temperatura de entre aproximadamente 30°C y 70°C, que es una temperatura para utilizar la composición a modo de solución de grabado químico, durante aproximadamente una hora para permitir que la concentración de ion permanganato sea estable.

En el caso de que la superficie del material de resina que debe tratarse se encuentre extremadamente sucia, la superficie puede desgrasarse de acuerdo con un método habitual antes del grabado químico.

Después de llevar a cabo el tratamiento de grabado químico, opcionalmente se lleva a cabo un post-tratamiento utilizando un ácido inorgánico para eliminar el manganeso de la superficie.

El ácido inorgánico no se encuentra particularmente limitado y puede utilizarse, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico y ácido bórico. Estos ácidos inorgánicos pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más.

En general, la concentración del ácido inorgánico puede ser de entre aproximadamente 0,01 y 10 moles/l. El posttratamiento puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante inmersión en el ácido inorgánico a una temperatura de entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 50°C durante aproximadamente uno a aproximadamente diez minutos. De esta manera, se mejora la apariencia de la película de galvanización resultante.

Procedimiento de galvanización

Después de llevar a cabo el tratamiento de grabado químico mediante el procedimiento descrito anteriormente, se aplica un catalizador de galvanización no electrolítica según un método habitual a fin de llevar a cabo la galvanización electrolítica.

(1) Procedimiento de aplicación de catalizador

El procedimiento de aplicación de un catalizador de galvanización no electrolítica no se encuentra particularmente limitado. Puede aplicarse un catalizador de galvanización no electrolítica, tal como paladio, plata, rutenio o similar de acuerdo con un método conocido. Por ejemplo, entre los procedimientos representativos de aplicación de un catalizador de paladio se incluyen el denominado método de sensibilización-activación, el método de catálisis y similares.

Entre dichos métodos, el método de sensibilización-activación comprende sensibilizar un sustrato utilizando una solución acuosa que contiene cloruro estanoso y ácido clorhídrico y después activar su superficie mediante la utilización de una solución acuosa que contiene una sal de paladio, tal como cloruro de paladio. El método de catálisis comprende catalizar un sustrato con una solución coloidal mixta que contiene cloruro de paladio y cloruro estanoso y después activar su superficie mediante la utilización de una solución acuosa de ácido sulfúrico, una solución acuosa de ácido clorhídrico o similar. Los métodos de procesamiento y condiciones de procesamiento específicos pueden estar de acuerdo con métodos conocidos.

(2) Procedimiento de galvanización

La solución de galvanización no electrolítica puede ser cualquier solución de galvanización no electrolítica autocatalítica conocida. Entre los ejemplos de dichas soluciones de galvanización no electrolítica se incluyen las soluciones de niquelado no electrolítico, las soluciones de cobreado no electrolítico, las soluciones de galvanización con cobalto no electrolítico, las soluciones de galvanización con aleación de níquel-cobalto no electrolítico, las soluciones de galvanización con oro no electrolítico, y similares.

Las condiciones de galvanización no electrolítica pueden seguir métodos conocidos. En caso necesario, pueden formarse dos o más capas de película de galvanización no electrolítica.

Después de la galvanización electrolítica, puede llevarse a cabo la galvanoplastia. En este caso, después de la galvanización, la superficie de la película de galvanización puede activarse opcionalmente utilizando una solución acuosa de un ácido, álcali o similar y después llevarse a cabo la galvanoplastia. El tipo de solución de galvanoplastia no se encuentra particularmente limitado. La solución de galvanoplastia puede seleccionarse convenientemente de entre las soluciones de galvanoplastia conocidas según el propósito.

Puede formarse sobre un material de resina una película de galvanización con una adhesión extremadamente elevada mediante la utilización del procedimiento anteriormente indicado.

Aparte de los procedimientos anteriormente indicados, la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención puede utilizarse para el procedimiento de galvanización sin llevar a cabo una galvanización electrolítica después de la catálisis, es decir, un procedimiento de galvanoplastia directa.

Procedimiento para el control de la composición para el tratamiento de grabado químico

(1) Procedimiento para condensar la composición para el tratamiento de grabado químico

Debido a que la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención presenta una concentración de ácido de 10 moles/l o superior, que es una concentración de ácido relativamente elevada en el baño, el volumen de la composición en ocasiones se incrementa por la absorción de humedad atmosférica al llevar a cabo el tratamiento de grabado químico en un sistema abierto. El volumen también puede incrementarse por la introducción de agua de lavado en la etapa previa. Un incremento del volumen de la composición para el tratamiento de grabado químico reducirá relativamente las concentraciones de ion permanganato y ácido, que son los ingredientes activos, reduciendo en consecuencia en ocasiones el rendimiento de grabado químico. De acuerdo con lo anterior, con el fin de mantener un rendimiento estable del grabado químico, resulta preferente inhibir la absorción de humedad a fin de mantener constante el volumen de la composición.

Según la presente invención, el volumen de una composición con un volumen que se ha incrementado por absorción de humedad puede mantenerse constante mediante calentamiento para mantener la composición a alta temperatura y mediante la eliminación de humedad en el baño mediante evaporación. Lo anterior inhibe la reducción de la concentración de ion permanganato o de la concentración de ácido y, de esta manera, mantiene estable el rendimiento del grabado químico.

Aunque la temperatura de calentamiento no se encuentra particularmente limitada, preferentemente es de aproximadamente 70°C o superior, y más preferentemente de aproximadamente 90°C o superior, a fin de garantizar una eliminación eficiente de la humedad.

El tratamiento de calentamiento generalmente se lleva a cabo en la atmósfera utilizando una fuente de calor libremente seleccionada. En caso necesario, mediante el soplado de aire seco al interior del baño, se evapora eficazmente humedad, reduciendo el volumen de la composición para el tratamiento de grabado químico. También puede promoverse la condensación de la composición mediante calentamiento bajo presión reducida.

La temporización del tratamiento de calentamiento no se encuentra particularmente limitada. El calentamiento puede llevarse a cabo convenientemente según las condiciones de utilización de la composición para el tratamiento de grabado químico al incrementar el volumen de la composición y la reducción del rendimiento de grabado químico constituye un problema. El calentamiento puede llevarse a cabo de acuerdo con las condiciones del tratamiento de calentamiento hasta alcanzar el grado objetivo de condensación.

Mediante el calentamiento de la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención según el procedimiento anterior, la reducción de la concentración de ion permanganato o de la concentración de ácido puede inhibirse, manteniendo de esta manera un rendimiento estable del grabado químico durante un periodo de tiempo prolongado.

(2) Procedimiento de soplado de gas ozono al interior de la composición para el tratamiento de grabado químico

En la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, se reduce la cantidad de ion permanganato, que es un oxidante, en el baño con la utilización y se convierte en un ion manganeso divalente o tetravalente. Debido a que la reducción de la concentración del ion permanganato es una causa importante de reducción de la capacidad de grabado químico, la concentración de ion permanganato preferentemente se controla manteniéndola en una concentración específica.

Entre los ejemplos del método de oxidación de un ion manganeso divalente o tetravalente en ion permanganato se incluye un método de oxidación electrolítica utilizando como ánodo un electrodo de Pt-Ti, un electrodo de diamante, un electrodo de PbO₂, etc., con una sobretensión elevada de oxígeno; sin embargo, los electrodos de Pt-Ti y los electrodos de diamante son caros e inadecuados para la utilización industrial. Los electrodos de PbO₂ resultan problemáticos debido a que se utiliza Pb, que es una sustancia medioambientalmente dañina.

En la presente invención, mediante la utilización de un procedimiento para el soplado directo de gas ozono, de fuerte oxidabilidad, en la composición para el tratamiento de grabado químico, se oxida el ion manganeso divalente y el ion manganeso tetravalente en ion permanganato, inhibiendo una reducción de la concentración de ion permanganato en el baño, lo que permite mantener un rendimiento estable del grabado químico. Además, debido a que el gas ozono utilizado como oxidante se descarga del sistema en forma de un gas oxígeno inocuo, este procedimiento resulta ventajoso en vista de los entornos de trabajo.

El procedimiento de soplado de gas ozono en la composición para el tratamiento de grabado químico no se encuentra particularmente limitado y el gas ozono puede soplarse en el baño mediante la utilización de un dispositivo de generación de ozono disponible comercialmente. Con el fin de hacer avanzar eficientemente la reacción de oxidación con gas ozono, resulta preferente incrementar la superficie de contacto del gas ozono con la composición para el tratamiento de grabado químico. Para incrementar la superficie de contacto, resulta preferente soplar gas ozono en forma de microburbujas y puede utilizarse para este fin un generador de microburbujas disponible comercialmente, etc.

Alternativamente, puede soplarse gas ozono en forma de microburbujas mediante la provisión de un material poroso, tal como piedra pómez, para formar poros microscópicos en el borde de la entrada para el soplado de gas ozono al interior del baño.

El tamaño de las microburbujas de gas ozono no se encuentra particularmente limitado. Con el fin de mejorar la eficiencia de contacto del gas ozono con la composición para el tratamiento de grabado químico, resulta preferente un tamaño de burbuja mínimo; sin embargo, el tamaño se determina convenientemente considerando los costes, etc., para generar microburbujas. En general, las microburbujas presentan un tamaño de 100 μm o inferior y preferentemente de entre 1 y 50 μm o inferior; sin embargo, también pueden encontrarse presentes burbujas con un tamaño superior a 100 μm además de las microburbujas.

La cantidad, tiempo, etc. de soplado del gas ozono se determinan convenientemente de acuerdo con un método específico de soplado de manera que pueda obtenerse la concentración objetivo de ion permanganato.

De esta manera, puede inhibirse la reducción continua de la concentración de ion permanganato y puede mantenerse un rendimiento estable del grabado químico durante un periodo de tiempo prolongado.

Efectos ventajosos de la invención

La composición para el tratamiento de grabado químico de materiales de resina según la presente invención es un agente de tratamiento altamente seguro que no contiene componentes altamente perjudiciales, tales como ácido crómico. La composición permite además un tratamiento sencillo de las aguas residuales, presenta un impacto pequeño sobre el medio ambiente y proporciona buenos entornos de trabajo.

La composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención presenta una buena estabilidad del baño y puede mostrar continuamente un buen rendimiento del grabado químico durante un periodo de tiempo prolongado.

En la composición para el tratamiento de grabado químico de la presente invención, al reducir la concentración de ion permanganato con su uso, o en el caso de que se reduzca la concentración de ácido o de ion permanganato por absorción de la humedad, puede llevarse a cabo un tratamiento de condensación con calor o soplado de gas ozono, según se requiera, a fin de incrementar dichas concentraciones, manteniendo de esta manera un rendimiento estable del grabado químico durante un periodo de tiempo prolongado.

Descripción de formas de realización

Los ejemplos, a continuación, describen la presente invención con mayor detalle.

Ejemplos 1 a 6 (de referencia) y Ejemplos comparativos 1 a 4

(1) Producción de composición para el tratamiento de grabado químico

Mediante la utilización de una celda electrolítica separada en una cámara de ánodo y una cámara de cátodo mediante una membrana separadora, se introdujo en la cámara del ánodo una solución acuosa (500 ml) que contenía una sal de manganeso divalente y un ácido orgánico sulfónico según la composición mostrada en la Tabla 1 o 2 y se introdujo una solución acuosa al 98% de ácido sulfúrico (250 ml, 300 ml/l) en la cámara del cátodo.

A continuación, se llevó a cabo la oxidación electrolítica a una densidad de corriente del ánodo de 5 A/dm^2 mediante la utilización de una placa de Pt/Ti como ánodo y una placa SUS 316 como cátodo. Con una tasa de

energización en incrementos de 10-Ah/l, se cuantificó la concentración del ion permanganato en la solución acuosa en la cámara del ánodo mediante titulación redox utilizando una solución acuosa de ácido ascórbico 2,0 g/l. Después de que el valor del análisis de la concentración del ion permanganato no mostrase ningún cambio y permaneciese constante, se utilizó la solución acuosa como agente de tratamiento de grabado químico. Obsérvese que el valor de análisis (mmoles/l) del ion permanganato mostrado en las tablas es el valor obtenido después de mantenerse constante.

Tabla 1

Compuesto		Ejemplo					
		1	2	3	4	5	6
Cantidad añadida (mmoles/l)	Sulfato de manganeso (II)	7		70	35		70
	Carbonato de manganeso (II)		70		35	70	
Valor de análisis del ion permanganato obtenido tras la oxidación electrolítica (mmoles/l)		0,40	4,4	4,1	4,2	4,3	4,2
Cantidad añadida (moles/l)	Ácido metanosulfónico	10	10	6	8	2	4
	Ácido etanosulfónico			4			
	Ácido p-toluenosulfónico				2		
	Ácido sulfúrico					8	8
	Ácido fosfórico					2	
Concentración de ácido total (moles/l)		10	10	10	10	12	12

Tabla 2

Compuesto		Ejemplo comparativo			
		1	2	3	4
Cantidad añadida (mmoles/l)	Sulfato de manganeso (II)	70		35	0.5
	Carbonato de manganeso (II)		70	35	
Valor de análisis del ion permanganato obtenido tras la oxidación electrolítica (mmoles/l)		0,7	4,2	4,0	0,03
Cantidad añadida (moles/l)	Ácido metanosulfónico	6	4		4
	Ácido etanosulfónico		2		
	Ácido p-toluenosulfónico		2		
	Ácido sulfúrico			8	8
	Ácido fosfórico				
Concentración de ácido total (moles/l)		6	8	8	12

(2) Producción de película de galvanización no electrolítica

Se utilizaron láminas planas (10 cm x 5 cm x 0,3 mm, superficie: aproximadamente 1 dm²) realizadas en resina ABS (nombre comercial: UMG ABS3001M, producida por UMG ABS, Ltd.) como sustrato para formar películas de galvanización no electrolítica según el método siguiente.

En primer lugar, los sustratos se sumergieron en una solución desgrasante alcalina (un baño de ACE CLEAN-A220, producida por Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) a 40°C durante cinco minutos y se lavaron con agua.

A continuación, los sustratos se sumergieron en las composiciones para el tratamiento de grabado químico que comprendía las soluciones acuosas producidas en los Ejemplos 1 a 6 y en los Ejemplos comparativos 1 a 4. Las condiciones de grabado químico eran una temperatura de inmersión de 68°C y un tiempo de inmersión de 20 minutos.

Tras el tratamiento de grabado químico, los sustratos se sumergieron en ácido sulfúrico (300 ml/l) a 25°C durante un minuto y se lavaron con agua para eliminar la sal de manganeso de la superficie.

A continuación, los sustratos se sumergieron en una solución coloidal de catalizador de paladio-estaño (un baño de catalizador C7, producido por Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) a 40°C durante 5 minutos y se lavaron con agua.

A continuación, los sustratos se sumergieron en una solución activadora (una solución acuosa que contenía 100 ml/l de ácido clorhídrico al 35%) a 40°C durante cinco minutos y se lavaron con agua.

Seguidamente los sustratos se sumergieron en una solución de niquelado no electrolítico (un baño Chemical Nickel SEP-LF, producido por Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) a 40°C durante cinco minutos para formar películas de niquelado no electrolítico.

Se evaluó la estabilidad del baño para cada composición para el tratamiento de grabado químico utilizado en el procedimiento anterior, y la cobertura, apariencia y adhesión de cada película de galvanización resultante, siguiendo el método siguiente. La Tabla 3 muestra los resultados de los ensayos.

(1) Estabilidad del baño:

Se observó visualmente el estado de cada composición para el tratamiento de grabado químico a intervalos de tiempo regulares tras la preparación del baño y se examinó cada composición para la presencia o ausencia de descomposición del líquido, suspensión y sedimento.

(2) Cobertura:

Se definió como cobertura el porcentaje de superficie del sustrato sobre la que se había formado una película de galvanización no electrolítica de níquel. Se definió como cobertura de 100% que la superficie completa de la pieza de ensayo se encontrase galvanizada con la película de galvanización.

(3) Apariencia:

Se evaluó la apariencia de la película de galvanización a simple vista.

(4) Medición de la resistencia al pelado

Las piezas de ensayo con galvanización no electrolítica se sometieron a galvanoplastia utilizando un baño de galvanización de sulfato de cobre a una densidad de corriente de 3 A/dm² y una temperatura de 25°C durante 120 minutos para formar películas de galvanización con cobre. Las muestras obtenidas de esta manera se secaron a 80°C durante 120 minutos y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente. Después, se realizó un corte con una anchura de 10 mm en cada película de galvanización y se tiró de la película de galvanización en dirección vertical respecto a la resina utilizando un probador de resistencia a la tracción (AUTOGRAPH AGS-J 1 kN, producido por Shimadzu Corp.) para determinar la resistencia al pelado.

(5) Ensayo de ciclo térmico

Tras formar cada película de niquelado no electrolítico bajo las condiciones anteriormente indicadas, se llevó a cabo la galvanoplastia utilizando un baño de galvanización de sulfato de cobre hasta un grosor de entre 10 y 15 µm, un baño de niquelado hasta un grosor de 10 µm y un baño de cromado hasta un grosor de entre 0,2 y 0,3 µm, preparando de esta manera piezas de ensayo. Utilizando dichas piezas de ensayo, se llevaron a cabo tres ciclos térmicos, consistiendo cada ciclo en el mantenimiento de las piezas de ensayo a -30°C durante una hora, a temperatura ambiente durante 30 minutos y a +80°C durante una hora. A continuación, las piezas de ensayo se comprobaron para su apariencia a simple vista y se evaluaron según los criterios siguientes.

A: no se observan cambios; apariencia excelente.

B: incidencia de agrietamiento.

C: incidencia de formación de ampollas en la galvanización.

-: no evaluado.

Tabla 3

	Estabilidad del baño	Cobertura (%)	Apariencia	Resistencia al pelado (N/cm)	Ensayo de ciclo térmico
Ejemplo 1	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	6,9	A
Ejemplo 2	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	10,8	A
Ejemplo 3	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	10,3	A
Ejemplo 4	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	10,5	A
Ejemplo 5	Generación de sedimento siete días después de la	100	Buena	12,2	A

	preparación del baño				
Ejemplo 6	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	12,4	A
Ejemplo comparativo 1	Generación de sedimento 12 horas después de la preparación del baño	10	Pobre	No medible	-
Ejemplo comparativo 2	Generación de sedimento tres días después de la preparación del baño	50	Pobre	1,7	-
Ejemplo comparativo 3	Generación de sedimento 16 horas después de la preparación del baño	45	Pobre	1,5	-
Ejemplo comparativo 4	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	3,3	C

Ejemplos 7 a 12 (de referencia) y ejemplos comparativos 5 a 8

Se llevó a cabo el tratamiento de grabado químico de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 6 y en los Ejemplos comparativos 1 a 4 excepto en que se utilizaron soluciones acuosas en las que se habían disuelto los componentes sal permanganato y ácido orgánico sulfónico mostrados en la Tabla 4 o 5, a modo de composiciones para el tratamiento de grabado químico para formar películas de galvanización no electrolítica. Se preparó cada solución acuosa mediante la adición simultánea de una sal permanganato y un ácido en las cantidades mostradas en la Tabla 4 o 5 a agua para la disolución. Se midió la concentración de ion permanganato mostrada en la tabla tras mantener la composición producida para el tratamiento de grabado químico durante una hora a 68°C para estabilizar la concentración de ion permanganato.

Tabla 4

Compuesto		Ejemplo					
Cantidad añadida (mmoles/l)	Permanganato de potasio (VII)	7	8	9	10	11	12
	Permanganato de sodio (VII)	7	70	70	35	70	70
Valor de análisis del ion permanganato obtenido tras la estabilización (mmoles/l)		0,42	4,2	4,4	4,0	4,2	4,0
Cantidad añadida (moles/l)	Ácido metanosulfónico	10	10	6	8	2	4
	Ácido etanosulfónico			4			
	Ácido p-toluenosulfónico				2		
	Ácido sulfúrico					8	8
	Ácido fosfórico					2	
Concentración de ácido total (moles/l)		10	10	10	10	12	12

Tabla 5

Compuesto		Ejemplo comparativo			
Cantidad añadida (mmoles/l)	Permanganato de potasio (VII)	5	6	7	8
	Permanganato de sodio (VII)	70		35	0.5
Valor de análisis del ion permanganato obtenido tras la estabilización (mmoles/l)		0,1	4,5	4,0	0,03
Cantidad añadida (moles/l)	Ácido metanosulfónico	6	4		4
	Ácido etanosulfónico		2		
	Ácido p-toluenosulfónico		2		
	Ácido sulfúrico			8	8
	Ácido fosfórico				
Concentración de ácido total (moles/l)		6	8	8	12

Se evaluó la estabilidad del baño de cada composición para el tratamiento de grabado químico utilizado en el procedimiento anterior, y la cobertura, apariencia y adhesión de cada película de galvanización formada, de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 6 y en los Ejemplos comparativos 1 a 4. La Tabla 6, a continuación, muestra los resultados de los ensayos.

Tabla 6

	Estabilidad del baño	Cobertura (%)	Apariencia	Resistencia al pelado (N/cm)	Ensayo de ciclo térmico
Ejemplo 7	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	6,1	A
Ejemplo 8	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	10,1	A
Ejemplo 9	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	10,8	A
Ejemplo 10	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	10,8	A
Ejemplo 11	Generación de sedimento siete días después de la preparación del baño	100	Buena	11,9	A
Ejemplo 12	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	12,2	A
Ejemplo comparativo 5	Descomposición inmediatamente después de la preparación del baño	No evaluado			
Ejemplo comparativo 6	Generación de sedimento 12 horas después de la preparación del baño	50	Pobre	1,6	-
Ejemplo comparativo 7	Generación de sedimento ocho horas después de la preparación del baño	50	Pobre	1,3	-
Ejemplo comparativo 8	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	3,3	C

Tal como resulta evidente a partir de los resultados, las composiciones para el tratamiento de grabado químico de los Ejemplos 1 a 12, cada uno con una concentración de ion permanganato de 0,2 mmoles/l o superior, una concentración de ácido orgánico sulfónico de 1,5 moles/l o superior y una concentración de ácido total de 10 moles/l o superior, se confirmó que presentaban buena estabilidad en ambos casos, es decir, al producirlas mediante el método de galvanización (Ejemplos 1 a 6) y al producirlas mediante adición directa de una sal permanganato (Ejemplos 7 a 12). Además, las películas de galvanización obtenidas mediante la realización del tratamiento de grabado químico utilizando dichas composiciones presentaban una elevada cobertura, buena apariencia y excelente adhesión.

En contraste, las composiciones para el tratamiento de grabado químico de los Ejemplos comparativos 1 a 3 y 5 a 7 con una concentración de ácido total inferior a 10 moles/l presentaban una estabilidad del baño pobre en ambos casos, es decir, al producirlas mediante el método de galvanización (Ejemplos comparativos 1 a 3) y al producirlas mediante adición directa de una sal permanganato (Ejemplos comparativos 5 a 7), y las películas resultantes presentaban pobres cobertura y adhesión.

Aunque las composiciones para el tratamiento de grabado químico de los Ejemplos comparativos 4 y 8 presentaban una concentración de ácido orgánico sulfónico de 1,5 moles/l o superior y una concentración de ácido total de 10 moles/l o superior, el rendimiento de grabado químico era pobre debido a la baja concentración de sal permanganato y las películas resultantes presentaban una adhesión pobre.

Ejemplos 13 a 18 (de referencia) y ejemplos comparativos 9 a 12

(1) Producción de composición para el tratamiento de grabado químico

Se prepararon soluciones acuosas (500 ml) que presentaban la composición mostrada en la Tabla 7 o 8. Específicamente, se añadieron un componente ácido (ácido metanosulfónico y/o ácido sulfúrico) y una sal de manganeso divalente (sulfato de manganeso y/o carbonato de manganeso) en las cantidades mostradas en la Tabla 7 o 8, posteriormente, a gua con el fin de preparar soluciones acuosas de ácido que contenían dichos componentes. A continuación, se añadió una sal permanganato (permanganato de potasio y/o permanganato de sodio) a cada solución acuosa en una cantidad mostrada en la tabla. Lo resultante se mantuvo a 68°C durante una hora y se estabilizó y después se utilizó como composición para el tratamiento de grabado químico. Las

Tablas 7 y 8 muestran los resultados de concentración de ion permanganato en el baño después de la estabilización, obteniendo la concentración mediante titulación redox utilizando una solución acuosa de ácido ascórbico.

5

Tabla 7

Compuesto		Ejemplo					
		13	14	15	16	17	18
Cantidad añadida (mmoles/l)	Sulfato de manganeso (II)	6		100	50		100
	Carbonato de manganeso (II)		75		25	75	
	Permanganato de potasio (VII)	0,4		5	2,5		5
	Permanganato de sodio (VII)		5		2,5	5	
Valor de análisis del ion permanganato obtenido tras la estabilización (mmoles/l)		0,4	4,5	4,9	4,4	4,5	4,7
Cantidad añadida (mol/L)	Ácido metanosulfónico				10	2	4
	Ácido sulfúrico	10	10	12		8	8
Concentración de ácido total (moles/l)		10	10	12	10	10	12

Tabla 8

Compuesto		Ejemplo comparativo			
		9	10	11	12
Cantidad añadida (mmoles/l)	Sulfato de manganeso (II)	8	25		
	Carbonato de manganeso (II)		25	100	2
	Permanganato de potasio (VII)	0,8		5	0,1
	Permanganato de sodio (VII)		5		
Valor de análisis del ion permanganato (mmoles/l)		0,4	2,5	3,4	0,1
Cantidad añadida (mol/L)	Ácido metanosulfónico	6	6		
	Ácido sulfúrico			8	12
Concentración de ácido total (moles/l)		6	6	8	12

10

La estabilidad del baño de cada composición para el tratamiento de grabado químico utilizado en el procedimiento anterior, y la cobertura, apariencia y adhesión de cada película de galvanización resultante, se evaluaron de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 6 y que en los Ejemplos comparativos 1 a 4. La Tabla 9 muestra los resultados de ensayo.

15

Tabla 9

	Estabilidad del baño	Cobertura (%)	Apariencia	Resistencia al pelado (N/cm)	Ensayo de ciclo térmico
Ejemplo 13	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	7,1	A
Ejemplo 14	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	10,4	A
Ejemplo 15	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	11,3	A
Ejemplo 16	Generación de sedimento cinco días después de la preparación del baño	100	Buena	10,5	A
Ejemplo 17	Generación de sedimento siete días después de la preparación del baño	100	Buena	11,2	A
Ejemplo 18	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	12,1	A
Ejemplo comparativo 9	Generación de sedimento 12 horas después de la preparación del baño	30	Pobre	0,9	-
Ejemplo comparativo 10	Generación de sedimento 12 horas después de la preparación del baño	40	Pobre	1,7	-
Ejemplo comparativo 11	Generación de sedimento 24 horas después de la preparación del baño	80	Pobre	5,9	-

Ejemplo comparativo 12	Estable siete días después de la preparación del baño	10	Pobre	No medible	C
------------------------	---	----	-------	------------	---

Tal como resulta evidente a partir de los resultados, las composiciones para el tratamiento de grabado químico de los Ejemplos 13 a 18, cada uno con una concentración de ion permanganato de 0,2 mmoles/l o superior, una concentración de ion manganeso divalente 15 veces o más superior a la concentración molar de ion permanganato y una concentración de ácido total de 10 moles/l o superior se confirmó que presentaban buena estabilidad. Además, las películas de galvanización obtenidas mediante la realización del tratamiento de grabado químico utilizando dichas composiciones presentaban una elevada cobertura, buena apariencia y excelente adhesión.

En contraste, las composiciones para el tratamiento de grabado químico de los Ejemplos comparativos 9 a 11 que presentaban una concentración de ácido total inferior a 10 moles/l presentaban una estabilidad del baño pobre y las películas resultantes presentaban una cobertura y adhesión pobres.

Aunque la composición para el tratamiento de grabado químico del Ejemplo comparativo 12 presentaba una concentración molar de ion manganeso divalente 15 veces o más superior a la concentración molar de ion permanganato y presentaba una concentración de ácido total de 10 moles/l o superior, el rendimiento de grabado químico era pobre debido a la baja concentración de ion permanganato y la película resultante presentaba una cobertura notablemente pobre.

Ejemplos 19 a 24

(1) Producción de composición para el tratamiento de grabado químico

Se prepararon soluciones acuosas (500 ml) cada una de las cuales presentaba la composición mostrada en la Tabla 10. Específicamente, Se añadió un componente ácido (ácido metanosulfónico y/o ácido sulfúrico) y una sal anhidra de magnesio (sulfato de magnesio anhidro, cloruro de magnesio anhidro o nitrato de magnesio anhidro) en las cantidades mostradas en la Tabla 10, posteriormente, a agua, con el fin de preparar soluciones acuosas de ácido que contenían dichos componentes. A continuación, se añadió una sal permanganato (permanganato de potasio y/o permanganato de sodio) a cada solución acuosa en una cantidad mostrada en la tabla. Lo resultante se mantuvo a 68°C durante una hora y se estabilizó y después se utilizó como composición para el tratamiento de grabado químico. La Tabla 10 muestra los resultados de concentración de ion permanganato en el baño después de la estabilización y obteniendo la concentración mediante titulación redox utilizando una solución acuosa de ácido ascórbico.

Tabla 10

Compuesto		Ejemplo					
		19	20	21	22	23	24
Cantidad añadida (mmoles/l)	Sulfato de manganeso (II)		6		100	50	
	Carbonato de manganeso (II)			75		25	75
	Permanganato de potasio (VII)	70	0,4		5	2,5	
	Permanganato de sodio (VII)			5		2,5	5
Valor de análisis del ion permanganato obtenido tras la estabilización (mmoles/l)		4,5	0,4	4,6	4,9	4,8	4,7
Cantidad añadida (moles/l)	Ácido metanosulfónico					10	2
	Ácido sulfúrico	12	10	10	12		8
	Sulfato de magnesio anhidro	0,5				0,2	
	Cloruro de magnesio anhidro		0,2		0,5		0,2
	Nitrato de magnesio anhidro			0,2			

La estabilidad del baño de cada composición para el tratamiento de grabado químico utilizado en el procedimiento anterior, y la cobertura, apariencia y adhesión de cada película de galvanización resultante se evaluaron de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 6 y que en los Ejemplos comparativos 1 a 4. La Tabla 11 muestra los resultados de los ensayos.

Tabla 11

	Estabilidad del baño	Cobertura (%)	Apariencia	Resistencia al pelado (N/cm)	Ensayo de ciclo térmico
Ejemplo 19	Generación de sedimento siete días después de la preparación del baño	100	Buena	10,1	A
Ejemplo 20	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	11	A
Ejemplo 21	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	11,1	A
Ejemplo 22	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	10,9	A
Ejemplo 23	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	11,8	A
Ejemplo 24	Estable siete días después de la preparación del baño	100	Buena	11,2	A

Tal como resulta evidente a partir de los resultados, las composiciones para el tratamiento de grabado químico de los Ejemplos 19 a 24, cada uno con una concentración de ion permanganato de 0,2 mmoles/l o superior y una concentración de ácido total de 10 moles/l o superior y que presenta una cantidad añadida de sal de magnesio anhidro de entre 0,1 y 1 mol/l, se confirmó que presentaban una buena estabilidad. Además, las películas de galvanización obtenidas mediante la realización del tratamiento de grabado químico utilizando dichas composiciones presentaban una elevada cobertura, buena apariencia y excelente adhesión.

Ejemplo 25 (de referencia)

La composición para el tratamiento de grabado químico que contenía los componentes en las cantidades mostradas en la Tabla 12 se preparó de la misma manera que en los Ejemplos 7 a 12 y se midió la gravedad específica de la composición inmediatamente después de la preparación del baño.

Tabla 12

Cantidad añadida (moles/l)	Permanganato de sodio (VII)	0,07
	Ácido metanosulfónico	4
	Ácido sulfúrico	8
Gravedad específica (inmediatamente después de la preparación del baño)		1,58

La composición para el tratamiento de grabado químico se dejó en reposo en una atmósfera a 25°C durante 48 horas y se llevó a cabo la condensación térmica en el baño, el volumen del cual se incrementó a 109% respecto al volumen inmediatamente después de la preparación del baño. A continuación, se midió la gravedad específica de la composición después de la condensación térmica. Según la gravedad específica medida, se obtuvo la proporción del volumen de la composición después del tratamiento térmico basándose en el volumen de la composición inmediatamente después de la preparación del baño (100%). La Tabla 13 muestra los resultados.

En la tabla, el soplado del aire seco mostrado en la columna de condiciones térmicas es un tratamiento de soplado de aire seco, que había sido preparado mediante la utilización de gel de sílice y cloruro de calcio, a un caudal de 1,0 l/m en la composición para el tratamiento de grabado químico. Se llevó a cabo el tratamiento térmico bajo presión atmosférica o a una presión reducida de 0,07 MPa.

Tabla 13

	Condiciones de calentamiento				Gravedad específica	Volumen (%)
	Temperatura (°C)	Duración del tratamiento (horas)	Soplado de aire seco	Atmósferas (MPa)		
Antes del tratamiento (el baño se dejó en reposo a 25°C durante 48 horas)					1,53	109
Ejemplo de ensayo 1	70	60	Sin soplado de aire seco	0,10 (presión atmosférica)	1,58	100
Ejemplo de ensayo 2				0,07	1,59	98
Ejemplo de ensayo 3			Soplado de aire seco	0,10 (presión atmosférica)	1,59	98
Ejemplo de ensayo 4				0,07	1,61	95
Ejemplo de ensayo 5	90	6	Sin soplado de aire seco	0,10 (presión atmosférica)	1,58	100

Tal como resulta evidente a partir de los resultados anteriores, en comparación con la gravedad específica antes del tratamiento de calentamiento, se incrementó la gravedad específica obtenida después del tratamiento de calentamiento a una temperatura de 70°C o más y se identificó un efecto de condensación de la composición para el tratamiento de grabado químico, el volumen del cual se había incrementado por absorción de humedad. Además, se observó una tendencia de incremento de la eficiencia de la concentración a temperaturas de tratamiento más elevadas, y se confirmó que la utilización combinada de soplado de aire seco o tratamiento de calentamiento bajo presión reducida garantizaba una condensación eficiente.

Ejemplo 26 (de referencia)

Se preparó la solución de ensayo que contenía los componentes en las cantidades mostradas en la Tabla 14.

Tabla 14

Cantidad añadida (moles/l)	Sulfato de manganeso (II)	0,07
	Ácido metanosulfónico	4
	Ácido sulfúrico	8

Mediante la utilización de un dispositivo de generación de ozono disponible comercialmente, se sopló gas ozono al interior de la solución de ensayo (1 l) durante una hora y la concentración de ion permanganato generada en el baño se obtuvo mediante titulación de ácido ascórbico. El rendimiento de gas ozono era de 200 mg/h o de 1.000 mg/h y el caudal de soplado era de 2 l/min.

Se sopló gas ozono mediante la utilización de los métodos siguientes: un método de soplado de gas ozono mediante la utilización de un tubo de vidrio con un diámetro de la punta de 1,5 mm (burbujeo general) o un método de soplado de gas ozono en forma de microburbujas mediante la provisión en la punta del tubo de vidrio de piedra pómez con un diámetro de aproximadamente 30 µm (microburbujeo).

A modo de ensayo comparativo, se midió en el baño la concentración de ion permanganato obtenido mediante soplado de aire a un caudal de aire de 2 l/min durante una hora en lugar de gas ozono. La Tabla 15 muestra los resultados.

Tabla 15

	Rendimiento de ozono (mg/H)	Temperatura de tratamiento (°C)	Método de burbujeo	Concentración de ion permanganato (mg/l)
Ejemplo de ensayo 1	200	25	Burbujeo general	1.5
Ejemplo de ensayo 2			Microburbujeo	7,5
Ejemplo de ensayo 3		50	Microburbujeo	12
Ejemplo de ensayo 4		70	Microburbujeo	15
Ejemplo de ensayo 5	1000	25	Burbujeo general	7,5
Ejemplo de ensayo 6			Microburbujeo	37,5
Ejemplo de ensayo 7		50	Microburbujeo	60
Ejemplo de ensayo 8		70	Microburbujeo	75
Ejemplo de ensayo comparativo 1	0 (agitación de aire)	25	Burbujeo general	0
Ejemplo de ensayo comparativo 2			Microburbujeo	0
Ejemplo de ensayo comparativo 3		50	Microburbujeo	0
Ejemplo de ensayo comparativo 4		70	Microburbujeo	0

5 Los resultados anteriores indican claramente que se generó ion permanganato mediante el soplado de gas ozono al interior de la solución acuosa que contenía sulfato de manganeso, ácido metanosulfónico y ácido sulfúrico. En particular, se incrementó mucho el rendimiento de ion permanganato mediante el incremento de la temperatura del baño y el soplado de gas ozono en forma de microburbujas.

10 En contraste, no se generó ion permanganato al soplar aire en forma de microburbujas en lugar de gas ozono.

Los resultados confirmaron que al reducirse la concentración de ion permanganato durante la utilización, puede incrementarse la concentración mediante el soplado de gas ozono.

REIVINDICACIONES

1. Composición para el tratamiento por grabado químico de un material de resina, comprendiendo la composición una solución acuosa que presenta una concentración de ion permanganato de 0,2 mmoles/l o más y una concentración de ácido total de 10 moles/l o más con un límite superior de 15 moles/l y satisfaciendo la solución acuosa la condición siguiente (3):
 - (3) establecer la cantidad de adición de una sal de magnesio anhidra a 0,1 a 1 mol/l y
- en la que la solución acuosa opcionalmente satisface además por lo menos una de las condiciones (1) y (2) siguientes:
 - (1) contener un ácido sulfónico orgánico en una cantidad de 1,5 moles/l o más, y
 - (2) establecer la concentración molar de ion manganeso divalente a 15 o más veces superior a la concentración molar de ion permanganato.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que el ion permanganato se forma sometiendo un ion manganeso divalente a oxidación electrolítica en la solución acuosa.
3. Composición según la reivindicación 1, en la que el ion permanganato se forma disolviendo una sal permanganato en la solución acuosa.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la solución acuosa satisface la condición (1) de la reivindicación 1 y el ácido sulfónico orgánico es un ácido sulfónico alifático que presenta uno a cinco átomos de carbono.
5. Composición según la reivindicación 1, en la que la solución acuosa satisface la condición (2) de la reivindicación 1 y la solución acuosa se prepara añadiendo una sal permanganato a una solución ácida acuosa que contiene un ion manganeso divalente.
6. Composición según la reivindicación 1, en la que la sal de magnesio anhidra es por lo menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en sulfato de magnesio anhidro, cloruro de magnesio anhidro y nitrato de magnesio anhidro.
7. Procedimiento de tratamiento por grabado químico de un material de resina, que comprende poner en contacto la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con una superficie de un material de resina que debe tratarse.
8. Procedimiento para galvanizar un material de resina, que comprende grabar por ataque químico el material de resina mediante el procedimiento según la reivindicación 7, aplicar a continuación un catalizador de galvanización no electrolítica y realizar posteriormente la galvanización no electrolítica.
9. Procedimiento para controlar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el procedimiento condensar la composición mediante calentamiento cuando se aumenta el volumen de la composición.
10. Procedimiento para controlar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo el procedimiento soplar gas de ozono dentro de la composición cuando se reduce la concentración de ion permanganato en la composición.