

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 549**

51 Int. Cl.:

C25B 1/00 (2006.01)

C08J 7/14 (2006.01)

C09K 13/04 (2006.01)

C25D 5/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.01.2013 PCT/US2013/020115**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13112268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2013 E 13740978 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2807290**

54 Título: **Grabado al aguafuerte de plástico utilizando soluciones ácidas que contienen manganeso trivalente**

30 Prioridad:

23.01.2012 US 201213356004

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

05.11.2018

73 Titular/es:

**MACDERMID ACUMEN, INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**PEARSON, TREVOR y
ROBINSON, CRAIG**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 688 549 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

Grabado al aguafuerte de plástico utilizando soluciones ácidas que contienen manganeso trivalente

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere de forma general a métodos para preparar plásticos para posterior metalizado sobre ellos.

10 **Antecedentes de la invención**

Dentro de la técnica se conoce perfectamente el metalizado de sustratos no conductores (es decir, plásticos) con metal para diversos fines. Los moldeados de plástico resultan relativamente económicos de producir y los plásticos metalizados se utilizan para muchas aplicaciones. Por ejemplo, los plásticos metalizados se utilizan para decoración y para la fabricación de dispositivos electrónicos. Un ejemplo de uso decorativo incluye piezas de automóvil como por ejemplo el embellecedor. Entre los ejemplos de usos electrónicos se incluyen circuitos impresos, donde el metalizado en un diseño selectivo comprende los conductores de una tarjeta de circuito impreso y plásticos metalizados utilizados para blindaje EMI. Las resinas ABS constituyen los plásticos más comúnmente metalizados para fines decorativos, mientras que las resinas fenólicas o epoxi son los plásticos más comúnmente metalizados para la fabricación de tarjetas de circuitos impresos.

La preparación de plásticos para posterior metalizado es un proceso en varias etapas y las etapas del proceso típicas incluyen:

- 25 1) grabado al aguafuerte del sustrato con una solución de grabado al aguafuerte de ácido crómico;
- 2) neutralización de la superficie grabada con una solución neutralizadora de cromo;
- 3) activación de la superficie grabada empleando un activador de paladio/estaño coloidal;
- 4) eliminación del estaño con una etapa de aceleración; y
- 30 5) depósito de una capa de cobre químico o níquel químico seguido de metalizado de níquel y/o cobre electrolítico.

El grabado al aguafuerte inicial de los sustratos plásticos es una parte esencial del proceso global y, fundamentalmente, todos los procesos comerciales han utilizado una solución de grabado de ácido crómico como fuente de cromo hexavalente para la etapa de grabado al aguafuerte de plástico. Este proceso tiene muchos atributos. Es posible metalizar diversos plásticos, incluyendo ABS y mezclas de ABS/polycarbonato con un buen aspecto metalizado y adherencia. El tiempo de inmersión y/o la temperatura en la solución de grabado de ácido crómico puede aumentarse para metalizar plásticos más difíciles que contienen mayores niveles de polycarbonato o polipropileno. Los plásticos que son extremadamente difíciles y que son resistentes al grabado, como polycarbonato puro, también pueden metalizarse incorporando un disolvente antes de la etapa de grabado al aguafuerte con cromo.

Solamente ciertos tipos de componentes plásticos son adecuados para el metalizado y, tal como se ha explicado, la mayoría de los tipos de plástico comunes para electrometalizado son acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS) o una mezcla de este material con polycarbonato (ABS/PC). El ABS consiste en dos fases. Hay una base relativamente dura que consiste en un copolímero de acrilonitrilo/estireno y una fase de polibutadieno más blanda. Actualmente, se graba este material casi exclusivamente mediante el uso de ácidos crómico y sulfúrico. Esta mezcla de ácidos oxidantes es muy eficaz como agente de grabado para ABS y ABS/PC. La fase de polibutadieno del plástico contiene enlaces dobles en la cadena principal del polímero y éstos se oxidan mediante el ácido crómico causando así una completa descomposición y disolución de la fase polibutadieno expuesta en la superficie del plástico y produciendo así un grabado eficaz a la superficie del plástico.

La finalidad de la etapa de grabado al aguafuerte es doble. En primer lugar, se graba el plástico para aumentar el área superficial. En segundo lugar, el plástico se hace hidrófilo, lo cual hace la superficie receptiva para las posteriores etapas de activación y metalizado. En las patentes estadounidense No. 4.610.895 para Tubergen et al., la patente estadounidense No. 6.645.557 para Joshi y la patente estadounidense No. 3.445.350 para Klinger et al., se describen por ejemplo soluciones de grabado al aguafuerte con ácido crómico típicas.

Un problema asociado con la etapa de grabado al aguafuerte con ácido crómico tradicional es que el ácido crómico es un agente cancerígeno reconocido y cada vez es mayor la normativa al respecto, que insiste que siempre que sea posible se sustituya el uso de ácido crómico por alternativas más seguras. El uso de un agente de grabado de ácido crómico también presenta graves inconvenientes, muy conocidos, entre los que se incluyen la toxicidad de los compuestos de cromo, lo cual conlleva su difícil eliminación, al quedar residuos de ácido crómico en la superficie del polímero que inhiben el depósito químico, así como la dificultad de aclarar los residuos de ácido crómico desde la superficie del polímero tras el tratamiento. Por otra parte, las soluciones de ácido sulfúrico de cromo hexavalente caliente son por naturaleza peligrosas para el trabajador. Son frecuentes las quemaduras y hemorragias del tracto respiratorio superior en los trabajadores que manejan de manera rutinaria estas soluciones de grabado de cromo.

Por lo tanto, es muy deseable desarrollar alternativas más seguras a las soluciones de grabado al aguafuerte de cromo ácidas.

5 En la patente estadounidense No. 3.625.758 para Stahl et al., se describen soluciones de permanganato.- Stahl indica la idoneidad de un baño de cromo y ácido sulfúrico o una solución de permanganato para preparar la superficie.

10 En la patente estadounidense No. 4.948.630 para Courduvelis et al., se describe una solución de permanganato alcalina caliente que contiene también un material, como hipoclorito sódico, que tiene un potencial de oxidación mayor que el potencial de oxidación de la solución de permanganato sódico y es capaz de oxidar iones de manganato en iones permanganato. En la patente estadounidense No. 5.648.125 para Cane, se describe el uso de una solución de permanganato alcalina que comprende permanganato potásico e hidróxido de sodio, donde la solución de permanganato se mantiene a una temperatura elevada, es decir, entre aproximadamente 74 °C y 93 °C (165 °F y 200 °F). En la patente estadounidense No. 4.042.729 para Polichette et al., se describe una solución de grabado al aguafuerte que comprende agua, ion permanganato e ion manganato, donde se controla la relación molar entre el ion manganato y el ion permanganato y se mantiene el pH de la solución a 11-13.

20 En la patente estadounidense No. 5.229.169 para Chao, se describe un proceso para depositar una capa de metal sobre la superficie de una resina de policarbonato-ABS (u otra resina similar) que comprende las etapas de contacto de la superficie con una solución de hidróxido de metal acuosa, el contacto de la superficie con una solución alcalina acuosa de permanganato hidrosoluble, la eliminación de cualquier residuo de compuestos de manganeso por contacto con un agente de reducción y el depósito de una capa de metal química sobre la superficie. El permanganato alcalino comprende generalmente permanganato de sodio o potasio y el agente de reducción puede comprender por ejemplo una solución de sales de hidroxilamina.

25 Sin embargo, las tentativas sobre el uso de permanganato para el grabado al aguafuerte de plásticos (que no sean tarjetas de circuitos impresos a base de epoxi) no han tenido mucho éxito. En primer lugar, el tratamiento superficial del plástico es inconsistente, produciendo a veces una buena adherencia y, a veces, una mala adherencia en condiciones de tratamiento idénticas. En segundo lugar, las soluciones de permanganato pueden ser inestables, tener una duración corta y descomponerse rápidamente en dióxido de manganeso. Asimismo, en comparación con los agentes de grabado de cromo, el permanganato es menos eficaz y no es adecuado para una amplia gama de mezclas de plásticos en operaciones de acabado de metal en general.

30 Ninguna de estas tentativas para grabar plástico empleando iones permanganato ha sido capaz de producir características de grabado que se ajusten a las obtenidas con el uso de ácido crómico y la estabilidad de las soluciones de grabado al agua fuerte también es escasa, lo cual tiene como resultado la formación de lodos de dióxido de manganeso.

40 En la técnica anterior se han descrito también otras tentativas para sustituir el grabado al aguafuerte con cromo. Por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense US-A-2011/140035 se divulga el decapado sin cromo para superficies plásticas. En las patentes estadounidense Pat. Nos. 4.941.940, 5.015.329 y 5.049.230, todas ellas para Patel et al., se describe un proceso en una sola etapa o varias etapas para pre-hinchar y grabar al aguafuerte polímeros funcionalizados, como policarbonatos, utilizando una solución de grabado al aguafuerte que comprende al menos un agente de hinchado y al menos un agente de degradación. Los sustratos preparados se metalizan después con níquel químico o cobre químico.

50 En la patente estadounidense No. 5.160.600 para Patel et al., se reemplaza la solución de grabado al aguafuerte de ácido crómico por una solución de grabado al aguafuerte que comprende ácido sulfúrico y, opcionalmente, ácido fosfórico y/o ácido nítrico. A continuación, se sumerge el sustrato tratado en una suspensión acuosa de paladio.

55 Independientemente de que la solución oxidante sea una solución de cromo hexavalente o una solución de permanganato, el contacto con la solución deja un residuo oxidante en la superficie de la pieza plástica que actúa intoxicando la superficie catalítica, interfiriendo con el depósito de metal y, frecuentemente, teniendo como resultado la formación de huecos. Por lo general, un simple aclarado con agua es inadecuado para eliminar el residuo y en la técnica se recurre por tanto a otra etapa más de contacto con una solución de un agente de reducción, si bien la eliminación del residuo oxidante conlleva más química que una reducción simple. La eliminación del residuo de permanganato con un agente de reducción se divulga en la patente estadounidense No. 4.610.895 para Tubergen y la patente estadounidense No. 6.645.557 para Joshi a las que se ha hecho referencia anteriormente.

60 Tal como se podrá deducir fácilmente, se han indicado muchas soluciones de aguafuerte para reemplazar el ácido crómico en los procesos para preparar sustratos no conductores para metalización. Sin embargo, no se ha demostrado que ninguno de estos procesos sea satisfactorio por razones económicas, de rentabilidad o medioambientales y, por tanto, ninguno de estos procesos ha conseguido un éxito comercial ni se ha aceptado en la industria como un sustituto adecuado del grabado al aguafuerte con ácido crómico.

65

Se ha señalado la tendencia de las soluciones a base de permanganato a formar lodos y experimentar auto-descomposición. En condiciones fuertemente ácidas, los iones permanganato pueden reaccionar con iones hidrógeno para producir iones manganeso (II) y agua de acuerdo con la siguiente reacción:



Los iones manganeso (II) formados según esta reacción pueden experimentar otra reacción con iones permanganato formando un lodo de dióxido de manganeso de acuerdo con la siguiente reacción:



Por tanto, las formulaciones a base de soluciones de permanganato fuertemente ácidas son intrínsecamente inestables independientemente de que el ion permanganato se añada o no mediante sales de metal alcalino de permanganato o se generen electroquímicamente *in situ*. En comparación con los agentes de grabado de ácido crómico utilizados actualmente, la escasa estabilidad química del permanganato ácido hace que sea efectivamente inútil para una aplicación comercial a gran escala. Los agentes de grabado de permanganato alcalinos son más estables y su uso está extendido en la industria de las tarjetas de circuitos impresos para el grabado al aguafuerte de tarjetas de circuitos impresos a base de epoxi, pero el permanganato alcalino no es un agente de grabado eficaz para plásticos como ABS o ABS/PC. Por tanto, es poco probable que el manganeso (VII) adquiera una extensa aceptación comercial como agente de grabado para estos materiales.

Otras tentativas para grabar ABS sin el uso de ácido crómico han incluido el uso de plata (I) o cobalto (III) generados electroquímicamente. Durante muchos años, se ha sabido que ciertos metales pueden oxidarse anódicamente a estados de oxidación que son altamente oxidantes. Por ejemplo, el manganeso (II) puede oxidarse en permanganato (manganeso VI), el cobalto puede oxidarse del cobalto (II) en cobalto (III) y la plata puede oxidarse de la plata (I) en plata (II).

Actualmente, no existe ningún agente de grabado con éxito comercial adecuado para plástico a base de permanganato (en forma ácida o alcalina) o manganeso en cualquier estado de oxidación o mediante el uso de otros ácidos u oxidantes.

Por tanto, sigue pendiente la necesidad en la técnica de contar con un agente de grabado mejorado para preparar sustratos plásticos para el posterior electrometalizado y que no contenga ácido crómico y sea comercialmente aceptable.

35 **Sumario de la invención**

Un objeto de la invención es proporcionar un agente de grabado para sustratos plásticos que no contiene ácido crómico.

Otro objeto de la presente invención es un agente de grabado para sustratos plásticos que es comercialmente aceptable.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un agente de grabado para sustratos plásticos a base de iones de manganeso.

La presente invención se refiere de manera general a una composición adecuada para el grabado al aguafuerte de ABS, ABS/PC y otros materiales plásticos, así como a un método para su uso.

50 En una realización, la presente invención proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 1 de preparación de una solución capaz de grabar al aguafuerte un sustrato plástico. Las características preferentes se definen en las reivindicaciones dependientes. Se puede tratar después el sustrato plástico en el electrolito. En una realización preferente, se puede utilizar la composición de electrolito para grabar ABS o ABS/PC a una temperatura comprendida entre 30 y 80 °C.

55 **Descripción detallada de las realizaciones preferentes**

Los autores de la presente invención han observado que es posible producir manganeso trivalente por electrolisis a una densidad de corriente baja de iones de manganeso divalente en un ácido sulfúrico fuerte. Más en particular, los autores de la presente invención han descubierto que una solución de iones de manganeso trivalente en solución fuertemente ácida es capaz de grabar al aguafuerte ABS.

El manganeso trivalente es inestable y es altamente oxidante (potencial rédox normal de 1,51 frente al electrodo de nitrógeno normal). En solución, se desproporciona rápidamente en dióxido de manganeso y manganeso divalente a través de la siguiente reacción:



5 Sin embargo, en una solución de ácido sulfúrico fuerte, el ion manganeso trivalente se hace metaestable y forma un complejo de sulfato de color morado/rojo cereza. Los autores de la invención han observado que este complejo de sulfato es un medio adecuado para el grabado al aguafuerte de ABS y que tiene muchas ventajas con respecto a los agentes de grabado sin cromo anteriormente descritos.

10 En una realización, la presente invención se refiere de forma general a un método para preparar una solución capaz de grabar al aguafuerte un sustrato plástico, comprendiendo dicho método las etapas de acuerdo con la reivindicación 1. El sustrato plástico puede tratarse después con un electrolito para grabar la superficie del sustrato plástico. En una realización preferente el sustrato plástico comprende ABS o ABS/PC.

15 Si bien se contempla que el ácido fosfórico y el ácido sulfúrico podrían funcionar en las composiciones de la presente invención, en una realización preferente, el ácido es ácido sulfúrico. Se ha estudiado la estabilidad de iones manganeso (III) en los ácidos sulfúrico y fosfórico. A temperatura ambiente, la semivida de los iones manganeso (III) en ácido sulfúrico 7M es del orden de 2 años. Según la comparación, la duración de concentraciones similares de iones de manganeso(III) en ácido fosfórico 7M fue en torno a fue en torno a 12 días. Se señala que la estabilidad mucho más alta de los iones de manganeso (III) en ácido sulfúrico se debe a la formación de complejos mangano-sulfato y la concentración más alta de concentración de iones hidrógeno en la solución de ácido sulfúrico. Otro problema del uso de ácido fosfórico es la solubilidad limitada del fosfato de manganeso (III). Por lo tanto, aunque es posible utilizar otros ácidos inorgánicos como ácido fosfórico en las composiciones de la presente invención, generalmente es preferente el uso de ácido sulfúrico.

20 La notable estabilidad de los iones de manganeso (III) en ácido sulfúrico fuerte proporciona las siguientes ventajas de su uso:

25 1) Dado que los iones Mn(III) se forman a una baja densidad de corriente, los requisitos de energía para el proceso son normalmente muy bajos.

30 2) Dado que el ánodo funciona a una densidad de corriente muy baja, puede emplearse un cátodo pequeño en relación con el área del ánodo para evitar la reducción catódica de los iones de Mn(III). Esto obvia la necesidad de una célula dividida y hace que la ingeniería de la regeneración del agente de grabado sea más simple.

35 3) Dado que el proceso no produce iones de permanganato, no existe posibilidad de producir heptóxido de manganeso en la solución (esto es una considerable amenaza para la seguridad ya que es violentamente explosivo).

40 4) Dada la alta estabilidad de los iones de Mn(III) en ácido sulfúrico fuerte, el agente de grabado puede venderse listo para su uso. En la producción, el agente de grabado requiere solamente una pequeña célula de regeneración a un lado del tanque para mantener el contenido de Mn(III) del grabado y evitar la acumulación de iones de Mn(II).

45 5) Dado que otros procesos de grabado se basan en permanganato, el resultado de la reacción de permanganato con iones de Mn(II) causa una rápida formación de "lodos" con el dióxido de manganeso y una duración muy corta del grabado. Esto no debería ser un problema con el grabado a base de Mn(III) (si bien puede haber cierto desproporcionamiento con el tiempo).

50 6) La producción electrolítica de Mn(III) de acuerdo con la presente invención no produce ningún gas tóxico. Parte del hidrógeno puede producirse en el cátodo, pero debido a las bajas necesidades de corriente, sería menos que el producido en muchos procesos de metalizado.

55 Tal como se describe en el presente documento, en una realización preferente, el ácido es ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico está comprendida entre aproximadamente 9 y aproximadamente 15 molar. La concentración de ácido sulfúrico es importante en el proceso. Por debajo de una concentración de aproximadamente 9 molar, la velocidad de grabado llega a ser demasiado lenta como para ser útil y por encima de aproximadamente 14 molar, la solubilidad de iones de manganeso en la solución llega a ser demasiado baja como para conseguir una concentración útil del manganeso en la solución. Por otra parte, concentraciones muy altas de ácido sulfúrico tienden a absorber la humedad del aire y son peligrosas de manejar. Por lo tanto, en una realización preferente, la concentración de ácido sulfúrico está comprendida entre aproximadamente 12 y 13 molar. Esta concentración de ácido sulfúrico está lo suficientemente diluida como para permitir la adición segura de agua al agente de grabado y lo suficientemente fuerte como para optimizar la velocidad de grabado del plástico. A esta concentración, el ácido sulfúrico, pueden disolverse hasta aproximadamente 0,08 M de sulfato de manganeso a la temperatura de funcionamiento preferente del grabado. Para un grabado al aguafuerte óptimo, la concentración de iones de manganeso en la solución deberá ser lo más alta que se pueda conseguir.

65

Los iones de manganeso (II) se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en sulfato de manganeso, carbonato de manganeso e hidróxido de manganeso, si bien se podrían utilizar en la práctica de la invención otras fuentes de iones de manganeso (II) conocidas en la técnica. La concentración de iones de manganeso (II) puede oscilar dentro del intervalo entre aproximadamente 0,005 molar y la saturación. En una realización, el electrolito comprende también dióxido de manganeso coloidal. Éste puede formarse en cierta medida como resultado natural del desproporcionamiento de manganeso (III) en la solución, o se puede añadir de forma deliberada. Los métodos para preparar dióxido de manganeso coloidal son muy conocidos en la técnica.

Los iones de manganeso (III) se pueden generar convenientemente por medios electroquímicos por oxidación de iones de manganeso (II). Se determinó metodología para una producción eficiente de iones de manganeso trivalente y se observó que con el uso de un ánodo de platino o titanio platinizado, el manganeso (II) podía oxidarse eficientemente en manganeso (III) a una densidad de corriente comprendida entre 0,1 y 0,4 A/dm². A estas densidades de corriente, los autores de la presente invención han observado que la eficiencia de conversión de manganeso (II) en estas circunstancias se aproxima a 100 %. Asimismo, a una densidad de corriente comprendida entre 0,1 y 0,4 A/dm² utilizando un ánodo de titanio platinizado, el potencial del ánodo está por debajo del potencial de descarga de oxígeno y se producen iones de manganeso (III) con una alta eficiencia. Los autores de la invención han observado que el grabado a aguafuerte de ABS se puede conseguir con este método.

Los electrodos pueden comprender un material seleccionado del grupo que consiste en platino, titanio platinizado, titanio revestido con óxido de iridio, niobio y otros materiales adecuados. El cátodo puede fabricarse también de platino, titanio platinizado, niobio, titanio revestido con óxido de iridio o cualquier otro material adecuado y es preferentemente platino o titanio platinizado. El ánodo puede fabricarse de titanio platinizado, platino, óxido de iridio/tántalo, niobio o cualquier otro material adecuado y es preferentemente platino o titanio platinizado. Para una generación eficiente de iones de manganeso (III), es necesario utilizar un área del ánodo que sea grande en comparación con el área del cátodo. Preferentemente, la relación de área entre el ánodo y el cátodo es al menos aproximadamente 10:1. Por medio de esto, se puede sumergir el cátodo directamente en el electrolito y no es necesario tener una célula dividida (si bien el proceso podría funcionar con una disposición de célula dividida, esto introduciría una complejidad y un gasto innecesarios).

Por otra parte, generalmente es preferente que el electrolito no contenga iones de permanganato.

En otra realización, la presente invención comprende sumergir el plástico metalizable en un complejo de sulfato metaestable durante un período de tiempo para grabar la superficie del plástico metalizable. En una realización, se sumerge el plástico metalizable en la solución a una temperatura comprendida entre 30 y 80 °C. La velocidad de grabado al aguafuerte aumenta con la temperatura y es muy lenta por debajo de 50 °C. El límite de temperatura superior se determina según la naturaleza del plástico que se va a grabar. ABS comienza a distorsionarse por encima de 70 °C, por tanto, en una realización preferente, se mantiene la temperatura del electrolito entre aproximadamente 50 y aproximadamente 70 °C, especialmente cuando se graban al aguafuerte materiales de ABS. El período de tiempo de inmersión del plástico en el electrolito es preferentemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30 minutos.

Los artículos grabados de esta manera se pueden electrodepositar posteriormente aplicando un pretratamiento convencional para plásticos metalizados o se puede utilizar la superficie grabada del plástico para mejorar la adherencia de pintura, lacas u otros revestimientos superficiales.

Tal como se describe en los ejemplos a continuación, los autores de la presente invención han determinado por medio de voltametría cíclica que a la concentración de iones de manganeso (II) utilizada en el grabado de la presente invención, se controla por difusión la oxidación de manera que es necesaria una agitación eficiente de la solución de grabado durante el proceso de oxidación electrolítica.

Se describe también en el presente documento un electrolito capaz de grabar al aguafuerte un plástico metalizable, comprendiendo dicho electrolito una solución de manganeso (II) en una solución de 9 a 15 molar de ácido sulfúrico o ácido fosfórico. El electrolito se oxida para formar iones de manganeso (III) donde los iones de manganeso (III) forman un complejo de sulfato metaestable donde se utiliza el ácido sulfúrico.

A continuación, se ilustra la invención con los siguientes ejemplos no exhaustivos.

Ejemplo comparativo I:

Se calentó una solución 0,08 molar de sulfato de manganeso en 12,5 molar de ácido sulfúrico (500 ml) a 70 °C y se sumergió una pieza de ABS de tipo metalizable en la solución. Incluso después de una hora de inmersión en esta solución no hubo grabado al aguafuerte discernible en el panel de ensayo y tras el aclarado la superficie no se "humedeció" y no soportaba ninguna película de agua ininterrumpida.

Ejemplo 1:

5 Se sometió a electrolisis la solución del Ejemplo Comparativo 1 por inmersión de un ánodo de titanio platinizado de un área de 1 dm² y un cátodo de titanio platinizado de área superficial de 0,01 dm² en la solución y aplicando una corriente de 200 mA durante 5 horas.

Durante este período de electrolisis, se observó que la solución cambió de color desde prácticamente incolora a un color morado/rojo cereza muy intenso. Se confirmó que no quedaba iones de permanganato presentes.

10 A continuación, se calentó esta solución a 70 °C y se sumergió una pieza de ABS de tipo metalizable en la solución. Al cabo de 10 minutos de inmersión, se humedeció totalmente la pieza de ensayo y pudo soportar una película de agua ininterrumpida tras el aclarado. Al cabo de 20 minutos de inmersión, se aclaró la muestra en agua, se secó y se examinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB). Este examen reveló que la pieza de ensayo estaba sustancialmente grabada y que eran visibles muchos hoyitos grabados

15 Ejemplo 2:

20 Se grabó una pieza de ensayo de ABS de tipo metalizable en una solución preparada como en el Ejemplo 1 durante 30 minutos a 70°C. A continuación, se aclaró la muestra y se metalizó utilizando la siguiente secuencia de pretratamiento:

- 1) Tratamiento en una preparación patentada para el metalizado de plástico (M-neutralize, distribuida por MacDermid, Inc)
- 2) Aclarado
- 25 3) inmersión previa en ácido clorhídrico al 30%
- 4) Activación en un activador coloide de paladio patentado (D34 C, distribuido por MacDermid, Inc.)
- 5) Aclarado
- 6) Aceleración en una preparación patentada (Macuplex Ultracel 9369, distribuida por MacDermid, Inc.)
- 7) Aclarado
- 30 8) Metalizado en un proceso de níquel químico (Macuplex J64, distribuido por MacDermid, Inc.)
- 9) Aclarado
- 10) Metalizado en un proceso de cobre ácido a un espesor de 30 micrómetros (CuMac Optima, distribuido por MacDermid)

35 En todos los casos, los parámetros del proceso fueron tal como se recomiendan en la hoja de datos técnicos de cada producto.

Una vez completado el proceso de metalizado de cobre, se secó y se examinó la muestra. El depósito de cobre fue brillante y transparente sin evidencia de formación de ampollas y presentó una buena adherencia del depósito al sustrato.

40 Ejemplo 3:

45 Se sometió a electrolisis una solución que contenía 12,5 M de ácido sulfúrico y 0,08 M de sulfato de manganeso (II) utilizando un ánodo de titanio platinizado a una densidad de corriente e 0,1 A/dm². Se utilizó un cátodo de titanio platinizado que tenía un área de menos de 1 % del área del ánodo para evitar la reducción catódica de los iones de Mn(III) producidos en el ánodo. Se llevó a cabo la electrolisis con una duración suficiente para que pasaran los cambios suficientes para oxidar todos los iones de manganeso (II) en manganeso (III). La solución resultante fue de un color morado/rojo cereza intenso. No se generaron iones de permanganato durante esta etapa. Se confirmó también por espectroscopia visible – los iones de Mn(III) produjeron un espectro de absorción completamente diferente del de una solución de permanganato.

50 Ejemplo 4:

55 Se calentó la solución de grabado al aguafuerte preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo 3 a 65- 70 °C en un agitador magnético/placa caliente y se sumergieron piezas de ensayo de ABS en la solución durante períodos de tiempo de 20 y 30 minutos. Se examinaron algunas de estas piezas de ensayo por MEB y algunas se procesaron en un metalizado normal sobre una secuencia de pretratamiento plástico (reducción en N-neutralize, pre-inmersión, activación, aceleración, níquel químico, metalizado de cobre a 25-30 micrómetros. A continuación, se sometieron a recocido estas piezas de ensayo y se sometieron a una prueba de resistencia al pelado utilizando una máquina Instrom.

60 La prueba de resistencia al pelado llevada a cabo en las piezas metalizadas durante 30 minutos demostró una resistencia al pelado comprendida entre aproximadamente 1,5 y 4N/cm.

65

Se obtuvieron voltamogramas cíclicos de una solución que contenía 12,5 M ácido sulfúrico y 0,08 M de sulfato de manganeso utilizando un electrodo de disco rotatorio de platino (RDE) que tenía un área superficial de $0,196 \text{ cm}^2$ a varias velocidades de rotación. Se utilizaron un potenciostato modelo 263A y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata junto con RDE.

5 En todos los casos, la exploración directa presentó un pico en torno a 1,6V frente a Ag/AgCl seguido de niveles estables de en torno a 1,75 V seguido de un aumento de la corriente. La exploración inversa produjo un nivel estable similar (una corriente ligeramente menor y un pico en torno a 1,52V. La dependencia de estos resultados en la velocidad de rotación del electrodo indica que el control del transporte de masa es un factor principal del mecanismo.
10 El nivel estable indica el intervalo de potencial en el que se forman los iones de Mn(III) por oxidación electroquímica.

Se llevó a cabo una exploración potencioestática a 1,7 V. Se observó que la corriente descendió inicialmente y transcurrido un período de tiempo aumentó. La densidad de corriente en este potencial varió entre 0,15 y $0,4 \text{ A/dm}^2$.

15 Después de este experimento, se tomó la medición galvanoestática a una densidad de corriente constante de $0,3 \text{ A/cm}^2$. Inicialmente, se consiguió la densidad de corriente aplicada a través de un potencial de aproximadamente 1,5 V pero a medida que progresaba el experimento, al cabo de aproximadamente 2400 segundos, se observó un aumento del potencial a aproximadamente 1,75 V.

20 Los resultados de estos experimentos demuestran que los iones de manganeso (III) se pueden generar por electrosíntesis a bajas densidades de corriente utilizando un ánodo de platino o titanio platinizado.

Después de un período de grabado al aguafuerte durante más de 10 minutos, se observó que la superficie en las piezas de ensayo de ABS estaba completamente humedecida y podía soportar una película de agua ininterrumpida tras el aclarado. Después de un período de 20 a 30 minutos, los paneles estaban apreciablemente grabados.
25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para preparar una solución capaz de grabar al aguafuerte un plástico metalizable, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 10 proporcionar un electrolito que comprende iones de manganeso (II) en una solución de 9 a 15 molar de ácido sulfúrico o ácido fosfórico a una célula electrolítica; sumergir un ánodo y un cátodo en el electrolito y aplicar una corriente a la célula electrolítica; y oxidar el electrolito para formar iones de manganeso (III), donde los iones de manganeso (III) forman un complejo de fosfato o sulfato metaestable, donde el área del ánodo es mayor que el área del cátodo y donde la densidad de corriente del ánodo es entre 0,1 y 0,4 A/dm².
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ácido es ácido sulfúrico.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde el ácido sulfúrico tiene una concentración de 12 a 13 molar.
- 20 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde los iones de manganeso (II) se seleccionan del grupo que consiste en sulfato de manganeso, carbonato de manganeso e hidróxido de manganeso.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución comprende adicionalmente dióxido de manganeso coloidal.
- 25 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la concentración de los iones de manganeso (II) en el electrolito es entre 0,005 molar y la saturación.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el cátodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en platino, titanio platinizado, óxido de iridio/tántalo y niobio.
- 30 8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el cátodo es titanio platinizado o platino.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la relación de área entre el ánodo y el cátodo es al menos 10:1.
- 35 10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la temperatura del electrolito se mantiene entre 30 °C y 80 °C.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el electrolito no contiene permanganato.
- 40 12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de sumergir plástico metalizable en el complejo de sulfato metaestable durante un período de tiempo para grabar el sustrato metalizable.
- 45 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, donde el plástico metalizable se sumerge en el complejo de sulfato metaestable durante 20 a 30 minutos.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, donde el plástico metalizable comprende acrilonitrilo-butadieno-estireno o acrilonitrilo-butadieno-estireno/policarbonato.