



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 689 407**

⑮ Int. Cl.:

**B05D 3/04** (2006.01)  
**C23C 18/24** (2006.01)  
**C23C 18/30** (2006.01)  
**C23C 18/20** (2006.01)  
**C23C 18/32** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2012** **PCT/US2012/051136**  
⑦ Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013** **WO13048635**  
⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2012** **E 12835615 (1)**  
⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 2760595**

---

④ Título: **Tratamiento de superficies de plástico tras ataque químico en un medio que contiene ácido nítrico**

⑩ Prioridad:

**29.09.2011 US 201113248550**

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.11.2018**

⑬ Titular/es:

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

⑭ Inventor/es:

**CHAPANERI, ROSHAN, V.;**  
**WALL, ANTHONY;**  
**PEARSON, TREVOR y**  
**HERDMAN, RODERICK, D.**

⑮ Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 689 407 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

Tratamiento de superficies de plástico tras ataque químico en un medio que contiene ácido nítrico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente al tratamiento de superficies de plástico tras el ataque químico en una disolución ácida que contiene iones de nitrato.

10 **Antecedentes de la invención**

Durante muchos años, han existido procesos disponibles para facilitar la deposición de metales electrodepositados sobre sustratos de plástico. Un proceso típico implica las etapas de:

- 15 (1) ataque químico del plástico en una disolución apropiada de ataque químico de forma que la superficie del plástico se vuelva rugosa y húmeda para que el depósito aplicado con posterioridad tenga buena adhesión;
- (2) activación de la superficie del plástico usando una disolución iónico o coloidal de un metal capaz de iniciar la deposición del revestimiento metálico aplicado autocatalíticamente de típicamente cobre o níquel;
- (3) deposición de una capa fina de metal aplicado por vía autocatalítica; y
- 20     (4) realización de la electrodeposición del metal sobre el sustrato plástico metalizado.

Típicamente, las capas de cobre, níquel y/o cromo se aplican para producir un artículo final.

- 25 Los sustratos plásticos usados más comúnmente incluyen copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS) o ABS mezclado con policarbonato (ABS/PC). Estos materiales se conforman fácilmente para dar lugar a componentes por medio de un proceso de moldeo por inyección. ABS comprende una matriz relativamente dura de copolímero de acrilonitrilo/estireno y el butadieno polimeriza para formar una fase por separado. Es esta fase más blanda de polibutadieno (que contiene dobles enlaces en la cadena principal del polímero) la que se puede atacar químicamente de forma sencilla usando diversas técnicas.

- 30 Tradicionalmente, el ataque químico se ha llevado a cabo usando una mezcla de ácidos sulfúrico y crómico que se debe operar a temperatura elevada. El ácido crómico es capaz de disolver la fase de polibutadieno del ABS por medio de oxidación de los dobles enlaces de la cadena principal del polímero de polibutadieno, y esto se ha demostrado que es fiable y eficaz en una amplia gama de plásticos de ABS y ABS/PC. Sin embargo, el uso de ácido crómico se está regulando cada vez más debido a su toxicidad y naturaleza cancerígena. Por este motivo, se han desarrollado investigaciones considerables en otros medios de ataque químico de plásticos de ABS y ABS/PC.

- 40 Existe un número de enfoques posibles con el fin de intentar conseguir dicho objetivo. Por ejemplo, el permanganato ácido es capaz de oxidar los dobles enlaces en polibutadieno. La escisión de cadena se puede lograr posteriormente por medio de oxidación adicional con iones de peryodato. El ozono también es capaz de oxidar polibutadieno y este enfoque también se ha intentado. Sin embargo, el ozono resulta extremadamente peligroso y también es altamente tóxico. Del mismo modo, se puede utilizar trióxido de azufre de forma satisfactoria para el ataque químico de ABS, pero no se puede llevar a cabo de forma satisfactoria en una línea típica de metalizado. Otros ejemplos de la técnica anterior para el ataque químico de plásticos de ABS sin el uso de ácido crómico se pueden encontrar en la patente de Estados Unidos nº. publicación 2005/0199587 de Bengston, publicación de patente de Estados Unidos nº. 2009/0092757 de Sakou y la patente de Estados Unidos nº. 5.160.600 de Gordhanbai. Sin embargo, ninguno de estos métodos ha logrado una amplia aceptación comercial.

- 50 El documento EP2149622 describe un proceso de pretratamiento para metalizado no electrolítico de un artículo moldeado de resina, que comprende el ataque químico de un artículo de resina moldeado usando una disolución de ataque químico que contiene sal de manganato, y posteriormente poner en contacto el artículo de resina moldeado con una disolución acuosa que contiene un compuesto reductor y un ácido inorgánico.

- 55 El documento US5160600 describe un proceso de metalizado no electrolítico de polímeros que contienen unidades procedentes de al menos un miembro del grupo que consiste en acrilonitrilo, butadieno y estireno, se lleva a cabo en un entorno carente de iones de cromo, por medio de etapas secuenciales de formación de rugosidad y activación de la superficie del polímero, mediante contacto del mismo con una disolución acuosa de ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico concentrado o ácido fosfórico concentrado, en presencia de un ion de metal noble y un oxidante seleccionado entre el grupo que consiste en ácido nítrico, agua oxigenada y persulfatos.

- 60 El documento DE19918833 describe que el electrometalizado de un sustrato no conductor implica poner en contacto con un baño de cobre de reducción no electrolítico tras la activación del metal precioso y la nucleación y antes del electrometalizado.

- 65 El documento EP0187962 describe un adsorbato catalítico suspendido en una disolución acuosa que comprende un metal catalítico reducido o un agente de suspensión donde el metal catalítico reducido tiene una dimensión máxima

que no supera 500 angstrom y el agente de suspensión orgánico es uno capaz de formar complejos con los iones del metal catalítico.

5 El documento US3899617 describe superficies de resina de ABS que se someten a ataque químico por medio de contacto con una disolución oxidante de ácido fuerte y posteriormente se someten a pos-ataque químico por medio de contacto con una disolución acuosa de alcanol amina.

10 El documento EP0321856 describe el uso de determinadas sales cuaternarias de di- y/o trialcanolaminas, que son sales solubles en un baño de aplicación acuoso, como acondicionadores para el pretratamiento de superficies no metálicas de moldeos antes de la nucleación de las mismas para una metalización química posterior.

15 Por lo tanto, sigue siendo necesario en la técnica un proceso mejorado de ataque químico de plásticos sin ácido crómico, al tiempo que se continua utilizando un proceso de activación convencional que contiene un coloide de paladio seguido de níquel no electrolítico.

### 15 **Sumario de la invención**

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para el ataque químico de plásticos sin el uso de ácido crómico.

20 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para el ataque químico de copolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno sin el uso de ácido crómico.

25 Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un tratamiento acondicionador mejorado para el acondicionamiento de las superficies de un plástico sometido a ataque químico.

Para este fin, la presente invención hace referencia a un método de tratamiento de un sustrato de plástico para aceptar el metalizado no electrolítico del mismo de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método las etapas de:

30 a) ataque químico del sustrato de plástico por medio de contacto del sustrato de plástico con una disolución ácida que contiene iones de nitrato y iones metálicos oxidantes, donde los iones metálicos oxidantes se producen por medio de oxidación electroquímica, donde la disolución ácida comprende nitrato de plata y ácido nítrico;

35 b) contacto entre el sustrato plástico sometido a ataque químico y una disolución de acondicionamiento que comprende una disolución acuosa que comprende amoníaco, una amina o combinaciones de los mismos;

c) activación del sustrato de plástico que comprende el contacto entre el sustrato de plástico y una disolución de activación que comprende paladio; y

40 d) contacto entre el sustrato de plástico activado y una disolución de metalizado con metal no electrolítico para depositar el metal sobre el mismo, donde la disolución de metalizado con metal no electrolítico comprende níquel no electrolítico.

Se definen otras características de la invención en las reivindicaciones dependientes.

### 45 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra un análisis de infra-rojos obtenido a partir de ABS.

Las Figuras 2A y 2B muestran un análisis de infra-rojos obtenidos a partir de ABS tratado con una disolución de ataque químico de ácido crómico/ácido sulfúrico de la técnica anterior.

50 Las Figuras 3A y 3B muestran un análisis de infra-rojos obtenidos a partir de ABS tratado con una disolución ácida de iones de nitrato y plata.

Las Figuras 4A y 4B muestran un análisis de infra-rojos obtenido a partir de ABS tratado con una disolución ácida de iones de nitrato y plata y posteriormente pos-tratada en una disolución de amoníaco.

### 55 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

En los experimentos preliminares que usan composiciones de ataque químico de ácido nítrico/plata (II), los inventores de la presente invención descubrieron que aunque esta composición de ataque químico se pueda usar para atacar químicamente de forma eficaz un plástico de ABS o ABS/PC para proporcionar un topografía superficial excelente, podría no obtenerse la catálisis posterior de la superficie y no haber deposición de níquel cuando se sumergen posteriormente los componentes en el proceso de metalizado de níquel no electrolítico. El examen de la superficie del plástico usando espectroscopía de infrarrojos indica que la superficie del plástico se ha alterado químicamente en cierto grado. Se encontraron nuevos picos tras la etapa de ataque químico, que casi desaparecieron cuando se sumergió el plástico en agua caliente (80 °C) durante 10 minutos. Sin embargo, incluso aunque la superficie del plástico haya revertido aparentemente en la composición hasta algo similar a su composición original, podría no obtenerse la absorción de paladio y la posterior catálisis de la superficie.

De manera sorprendente, los inventores de la presente invención han descubierto que la inmersión del plástico sometido a ataque químico en una disolución que contiene aminas puede condicionar la superficie de forma que se consiga la absorción de paladio. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, los inventores consideran que es posible que las aminas se adsorban sobre la superficie del plástico sometido a ataque químico, confiriendo de este modo una carga positiva sobre la superficie del plástico cuando se sumerge en la disolución coloidal de paladio ácido. Con las aminas primarias, secundarias y terciarias, esta carga positiva se forma de la manera más probable por medio de protonación de las aminas, y con aminas cuaternarias, la carga positiva ya está presente sobre la amina.

5 Los inventores también han descubierto, a través de espectroscopia de infrarrojos, que se puede modificar un plástico sometido a ataque químico con un pos-tratamiento basado en amina. Además de la desaparición de los picos introducidos tras la etapa de ataque químico, parece que se ha introducido un nuevo grupo funcional. La composición de la invención acondiciona la superficie del plástico de forma que se pueda lograr una absorción de paladio efectiva, con el fin de catalizar la deposición posterior de los depósitos metálicos autocatalíticos.

10 15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para la catálisis y posterior metalización de plásticos que se han sometido a ataque químico en disoluciones que contienen ácido nítrico. El método de la invención comprende las siguientes etapas:

20 a) ataque químico del sustrato de plástico por medio de contacto del sustrato de plástico con una disolución ácida que contiene iones de nitrato y iones metálicos oxidantes, donde los iones metálicos oxidantes se producen por medio de oxidación electroquímica, donde la disolución ácida comprende nitrato de plata y ácido nítrico;

25 b) contacto entre el sustrato plástico sometido a ataque químico y una disolución de acondicionamiento que comprende una disolución acuosa que comprende amoníaco, una amina o combinaciones de los mismos;

c) activación del sustrato de plástico que comprende el contacto entre el sustrato de plástico y una disolución de activación que comprende paladio; y

30 d) contacto entre el sustrato de plástico activado y una disolución de metalizado con metal no electrolítico para depositar el metal sobre el mismo, donde la disolución de metalizado con metal no electrolítico comprende níquel no electrolítico

35 40 45 50 55 60 65

Después de las etapas anteriores, se puede electrometalizar el componente metalizado de forma normal.

La disolución ácida de ataque químico comprende nitrato de plata y ácido nítrico. Además, también se pueden añadir otros ácidos minerales tales como ácido sulfúrico a la composición. La disolución ácida de ataque químico puede contener también iones metálicos oxidantes de metales que incluyen, por ejemplo, manganeso, cobalto, cerio y combinaciones de los mismos, preferentemente en su estado de oxidación más alto. Estos iones se producen por medio de un proceso de oxidación electroquímica. Además, si se desea, también se puede añadir un agente humectante a la disolución ácida de ataque químico. Un agente humectante apropiado se encuentra disponible en MacDermid, Inc. con el nombre comercial de Macuplex STR.

Posteriormente, se pone en contacto el sustrato de plástico sometido a ataque químico con la disolución acondicionadora. En una realización preferida, el sustrato plástico sometido a ataque químico se sumerge en la disolución acondicionadora. La concentración de aminas o amoníaco en la disolución acondicionadora acuosa no resulta crítica, pero preferentemente está dentro del intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 g/l, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 g/l. El pH de la disolución puede ser de 0 a 14, pero preferentemente está dentro del intervalo de 6-12.

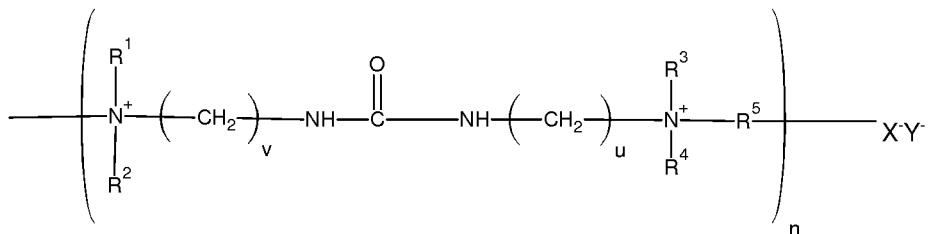
Como se ha comentado anteriormente, la amina puede ser una amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria. En la alternativa, la disolución puede comprender amoníaco en lugar de la amina. Además, también es posible usar una combinación de aminas diferentes o una combinación de una amina con amoníaco en la disolución acondicionadora de la invención.

Las aminas primarias apropiadas incluyen, por ejemplo, monoetilamina, mono-n-propilamina, iso-propilamina, mono-n-butilamina, iso-butilamina, monoetanolamina, neopentanolamina, 2-aminopropanol, 3-aminopropanol, éter 2-hidroxi-2'(aminopropoxi) etílico, 1-aminopropanol, monoisopropanolamina, dietilaminopropilamina, aminoetil etanolamina y combinaciones de los anteriores. En una realización preferida, la amina primaria comprende monoisopropanolamina o dietilentriamina.

Las aminas secundarias apropiadas incluyen, por ejemplo, dietilamina, dibutilamina, dietanolamina, metiletilamina, di-n-propanolamina, di-iso-propanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, N-metiletanolamina, di-isopropanolamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y combinaciones de los anteriores. En una realización preferida, la amina secundaria comprende di-etanolamina o dietilentriamina.

Las aminas terciarias apropiadas incluyen, por ejemplo, N,N-dimetiletanolamina, trietilamina, trimetilamina, triisopropilamina, metildietanolamina, trietanolamina y combinaciones de uno o más de los anteriores. En una realización preferida, la amina terciaria comprende N,N-dimetiletanolamina.

Las aminas cuaternarias también son generalmente apropiadas, incluyendo (poli)aminas cuaternarias. Las aminas cuaternarias apropiadas también incluyen aminas cuaternarias poliméricas que tienen la fórmula general:



5

Donde:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser independientemente iguales o diferentes y pueden estar seleccionados entre -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH;

10 R<sup>5</sup> es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;  
X e Y pueden ser iguales o diferentes y están seleccionados entre Cl, Br y I;  
v e u pueden ser iguales o diferentes y cada uno puede ser de 1 a 7; y  
n es de 2 a 200.

15 En una realización, la amina cuaternaria polimérica es Mirapol<sup>TM</sup> WT (disponible en Rhodia) donde en la fórmula anterior:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno CH<sub>3</sub>;

R<sup>5</sup> es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;

20 v y u son 3;

X e Y son Cl; y

n es una media de aproximadamente 6.

Otras aminas poliméricas apropiadas incluyen polietileniminas tales como Lugalvan<sup>TM</sup> G35 disponible en BASF.

25

Ahora se describirá la invención con relación a los siguientes ejemplos no limitantes:

Los siguientes detalles aplican a los ejemplos:

POLYLAC<sup>TM</sup> PA727 es una calidad comercial de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) fabricado por Chi Mei, Inc., Taiwan.

30

Los siguientes productos descritos en los ejemplos se encuentran disponibles en MacDermid, Inc. y se usaron de acuerdo con sus hojas de datos de producto.

Producto	Descripción
ND7 Supreme <sup>TM</sup>	Disolución de desengrasado/limpieza de pre-ataque químico
Macuplex <sup>TM</sup> STR	Agente humectante
Macuplex <sup>TM</sup> 9338	Tratamiento de neutralización para cromo hexavalente
Macuplex <sup>TM</sup> D-34C	Disolución de activación basada en una suspensión coloidal de partículas metálicas de paladio en un medio de cloruro estannoso
Macuplex <sup>TM</sup> 9369	Tratamiento pos-activador para mejorar la naturaleza autocatalítica de la superficie activada
Macuplex <sup>TM</sup> J-64	Baño de metalizado de níquel no electrolítico

35 Instrumento de infra-rojo (IR) y detalles de análisis:

Instrumento - espectrómetro PerkinElmer spectrum 100 FTIR

Detalles de análisis:

- Modo de reflectancia total atenuada (ATR)

40

- Intervalo de número de onda - 4000-6000 cm<sup>-1</sup>

- Número de barridos - 8

45

**Ejemplo comparativo 1:**

POLYLAC™ PA727 no tratado. La Figura 1 muestra el análisis de infra-rojos obtenido a partir de ABS no tratado.

5 **Ejemplo comparativo 2:**

POLYLAC™ PA727 procesado a través de una disolución de ataque químico de ácido crómico/ácido sulfúrico de la técnica anterior.

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
ND7 Supreme™		50	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Ataque químico	ácido crómico 4 M ácido sulfúrico 3,6 M 1 ml/l Macuplex STR	68	7 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	2 minutos
Macuplex™ 9338		30	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Secado			
Análisis de infra-rojos			

10

Las Figuras 2A y 2B muestran el espectro de infra-rojos obtenido.

En los siguientes ejemplos 3-9, la disolución de ataque químico carente de cromo se encuentra en una célula de vidrio de 2 compartimientos separada por una frita, siendo la disolución de ataque químico el anolito (siendo el catolito de la misma composición con la excepción del nitrato de plata ausente en el catolito). Los materiales de ánodo y cátodo fueron una malla metálica de titanio platinizada y la densidad de corriente anódica fue de 32.5 mA/cm<sup>2</sup>. Este sistema se usó para oxidar electroquímicamente los iones de plata hasta el estado de oxidación +2.

15 20 Se usó una barra agitadora mecánica para proporcionar agitación y se sometió la célula a electrolisis por medio de un mínimo de dos horas antes de uso con el fin de generar una cantidad significativa de iones de plata (II).

**Ejemplo 3:**

25 El Ejemplo 3 ilustra un sustrato de ABS procesado a través de una disolución de ataque químico que no contiene cromo:

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
ND7 Supreme™		50	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Ataque químico	AgNO <sub>3</sub> 0,1 M HNO <sub>3</sub> 9 M 7 ml/l Macuplex STR	50	6 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	2 minutos
Secado			
Análisis de infra-rojos			

30 Las Figuras 3A y 3B muestran el espectro de infra-rojos obtenido. Las Figuras 3A y 3B muestran el espectro de FTIR de POLYLAC™ PA727 sometido a ataque químico en una disolución ácida que contiene iones de nitrato y iones de plata. La Figura 3A muestra los resultados a 4000-600 cm<sup>-1</sup> y la Figura 3B muestra los resultados a 2000-600 cm<sup>-1</sup>. El "\*" en las Figuras 3A y 3B indica picos que han aparecido debido al proceso de ataque químico.

**Ejemplo 4:**

35 El Ejemplo 4 ilustra un sustrato de ABS procesado a través de una disolución de ataque químico que no contiene cromo y una disolución de postratamiento de amoníaco.

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
ND7 Supreme™		50	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Ataque químico	Mismo que en el Ejemplo 3	50	6 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	2 minutos
Tratamiento de amoníaco	40 ml/l de disolución de amoníaco 0.880SG (o NH <sub>3</sub> 0,68 M)	50	5 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Secado			
Análisis de infra-rojos			

Las Figuras 4A y 4B muestran el espectro de infra-rojos obtenido. Las Figuras 4A y 4B muestran el espectro de FTIR de POLYLAC™ PA727 sometido a ataque químico en una disolución ácida que contiene iones de nitrato y iones de

5 plata y sometido a postratamiento en una disolución de amoníaco. La Figura 4A muestra los resultados a 4000-600 cm<sup>-1</sup> y la Figura 4B muestra los resultados a 2000-600 cm<sup>-1</sup>. Como se puede observar en las Figuras 4A y 4B, se aprecia ausencia de picos introducidos en el Ejemplo 3. En este ejemplo, el "\*" de la Figura 4B indica un nuevo pico introducido por medio de tratamiento con una amina.

10 **Ejemplo 5:**

El Ejemplo 5 ilustra un sustrato de ABS procesado a través de una disolución de ataque químico que no contiene cromo y una disolución de postratamiento de amoníaco y hasta la etapa de níquel no electrolítico:

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
ND7 Supreme™		50	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Ataque químico	Mismo que en el Ejemplo 3	50	6 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	2 minutos
Tratamiento de amoníaco	40 ml/l de disolución de amoníaco 0,880 SG	50	5 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Aclarado con ácido	HCl 2,8 M	Ambiente	1 minuto
Macuplex™ D-34C		27	3 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ 9369		48	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ J-64		32	7 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Secado			

15

El resultado fu la metalización con níquel no electrolítico.

**Ejemplo 6:**

20 El Ejemplo 6 ilustra un sustrato de ABS procesado a través de una disolución de ataque químico que no contiene cromo, disolución de postratamiento con agua desionizada y hasta la etapa de níquel no electrolítico:

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
ND7 Supreme™		50	2 minutos

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Ataque químico	AgNO <sub>3</sub> 0,1 M HNO <sub>3</sub> 6 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6 M 1 ml/l Macuplex STR	55	6 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	5 minutos
Aclarado con agua caliente		80	10 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Aclarado con ácido	HCl 2,8 M	Ambiente	1 minuto
Macuplex™ D-34C		27	3 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ 9369		48	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ J-64		32	7 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Secado			

El resultado fue la metalización con níquel no electrolítico.

**Ejemplo 7:**

5

El Ejemplo 7 ilustra un sustrato de ABS procesado a través de una disolución de ataque químico que no contiene cromo, disolución de postratamiento de N,N-dimetiletilanolamina y hasta la etapa de níquel no electrolítico:

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
ND7 Supreme™		50	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Ataque químico	Mismo que en el Ejemplo 6	55	6 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	2 minutos
Tratamiento con amina	10 g/l de N,N-dimetiletilanolamina	80	10 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Aclarado con ácido	HCl 2,8 M	Ambiente	1 minuto
Macuplex™ D-34C		27	3 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ 9369		48	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ J-64		32	7 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Secado			

10 El resultado fu la metalización con níquel no electrolítico.

**Ejemplo 8:**

El Ejemplo 8 ilustra un sustrato de ABS procesado a través de una disolución de ataque químico que no contiene cromo, una disolución de postratamiento de dietilen triamina y hasta la etapa de níquel no electrolítico:

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
ND7 Supreme™		50	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Ataque químico	AgNO <sub>3</sub> 0,1 M HNO <sub>3</sub> 6 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 M	55	12 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	2 minutos
Tratamiento con amina	15 g/l de dietilen triamina	50	5 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Aclarado con ácido	HCl 2,8 M	Ambiente	1 minuto
Macuplex™ D-34C		27	3 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ 9369		48	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ J-64		32	7 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Secado			

5 El resultado fu la metalización con níquel no electrolítico.

**Ejemplo 9:**

10 El Ejemplo 9 ilustra un sustrato de ABS procesado a través de una disolución de ataque químico que no contiene cromo, una disolución de postratamiento de amina cuaternaria polimérica y hasta la etapa de níquel no electrolítico:

Proceso	Detalles	Temperatura (°C)	Tiempo
ND7 Supreme™		50	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Ataque químico	Mismo que en el Ejemplo 8	50	6 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	2 minutos
Tratamiento con amina	15 g/l de Mirapol WT, una amina cuaternaria polimérica disponible en Rhodia	50	5 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Aclarado con ácido	HCl 2,8 M	Ambiente	1 minuto
Macuplex™ D-34C		27	3 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ 9369		48	2 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Macuplex™ J-64		32	7 minutos
Aclarado con agua		Ambiente	1 minuto
Secado			

El resultado fu la metalización con níquel no electrolítico.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de un sustrato de plástico para aceptar el metalizado no electrolítico sobre el mismo, comprendiendo el método las etapas de:

5 a) ataque químico del sustrato de plástico por medio de contacto del sustrato de plástico con una disolución ácida que contiene iones de nitrato y iones metálicos oxidantes, donde los iones metálicos oxidantes se producen por medio de oxidación electroquímica, donde la disolución ácida comprende nitrato de plata y ácido nítrico;

10 b) contacto entre el sustrato plástico sometido a ataque químico y una disolución de acondicionamiento que comprende una disolución acuosa que comprende amoníaco, una amina o combinaciones de los mismos;

c) activación del sustrato de plástico que comprende el contacto entre el sustrato de plástico y una disolución de activación que comprende paladio; y

15 d) contacto entre el sustrato de plástico activado y una disolución de metalizado con metal no electrolítico para depositar el metal sobre el mismo, donde la disolución de metalizado con metal no electrolítico comprende níquel no electrolítico.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la disolución ácida comprende un agente humectante.

20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la etapa de sumergir el sustrato de plástico en un aclarado con ácido tras la etapa (b).

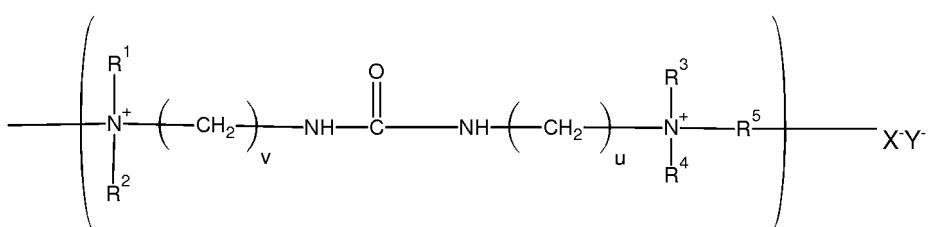
25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la amina comprende al menos una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria y una amina cuaternaria.

25 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la amina primaria está seleccionada entre el grupo que consiste en monoetanolamina, mono-n-propilamina, iso-propilamina, mono-n-butilamina, iso-butilamina, monoetanolamina, neopentanolamina, 2-aminopropanol, 3-aminopropanol, éter 2-hidroxi-2'(aminopropoxi) etílico, 1-aminopropanol, monoisopropanolamina, dietilaminopropilamina, 2-aminoetiletanolamina y combinaciones de los anteriores, donde opcionalmente la amina primaria comprende monoisopropanol amina.

30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la amina secundaria está seleccionada entre el grupo que consiste dietilamina, dibutilamina, dietanolamina, metiletilamina, di-n-propanolamina, iso-propanolamina, N-metiletanolamina, dietilentriamina, N-etiletanolamina, N-metiletanolamina, di-isopropanol amina y combinaciones de los anteriores, donde opcionalmente la amina secundaria comprende dietanolamina, donde opcionalmente la amina secundaria comprende dietilentriamina.

35 7. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la amina terciaria está seleccionada entre el grupo que consiste N,N-dimetiletanolamina, trietilamina, trimetilamina, triisopropilamina, metildietanolamina, trietanolamina y combinaciones de uno o más de los anteriores, donde opcionalmente la amina terciaria comprende N,N-dimetiletanolamina.

40 8. El método de acuerdo con la reivindicación 4, donde la amina cuaternaria comprende una amina cuaternaria polimérica que tiene la fórmula general:



donde:

50 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser independientemente iguales o diferentes y pueden estar seleccionados entre -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH;

R<sup>5</sup> es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;

X e Y pueden ser iguales o diferentes y están seleccionados entre Cl, Br y I;

v e u pueden ser iguales o diferentes y cada uno puede ser de 1 a 7; y

55 n es de 2 a 200, opcionalmente donde en la amina cuaternaria polimérica, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno CH<sub>3</sub>;

R<sup>5</sup> es -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;

v y u son 3;

X e Y son Cl; y

n es una media de 6.

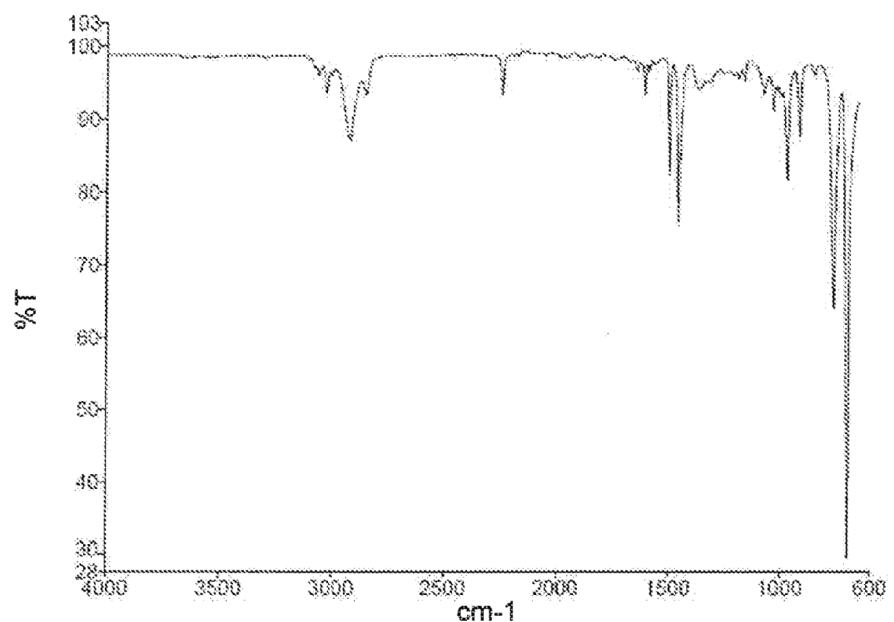
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la concentración de amina y/o amoníaco en la disolución de acondicionamiento está entre 5 y 100 g/l, donde opcionalmente la concentración de amina y/o amoníaco en la disolución de acondicionamiento está entre 10 y 50 g/l.

5 10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la disolución de acondicionamiento tiene un pH entre 0 y 14, donde opcionalmente la disolución de acondicionamiento tiene un pH entre 6 y 12.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende la etapa de contacto entre el sustrato plástico activado y un tratamiento ácido antes de la etapa (d).

10

ES 2 689 407 T3



**Figura 1**

ES 2 689 407 T3

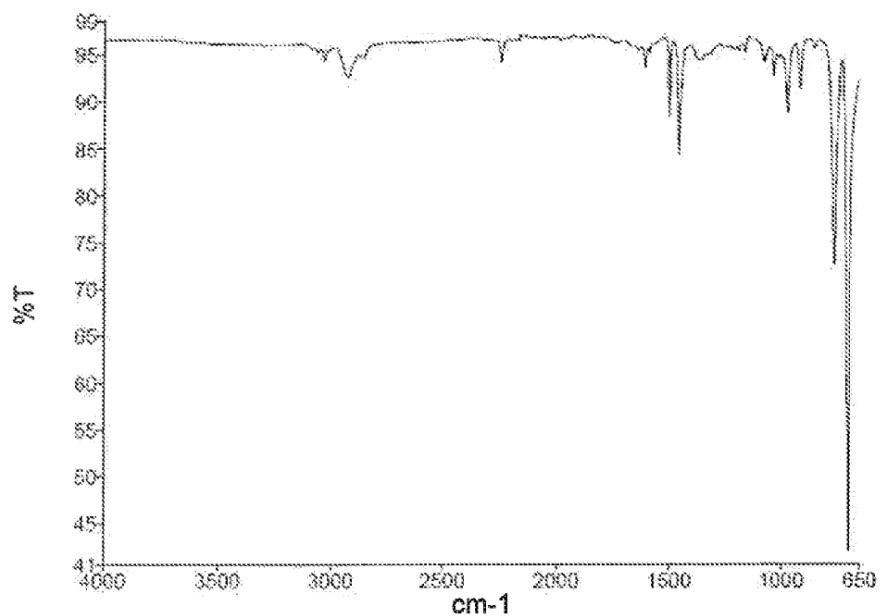


Figura 2A

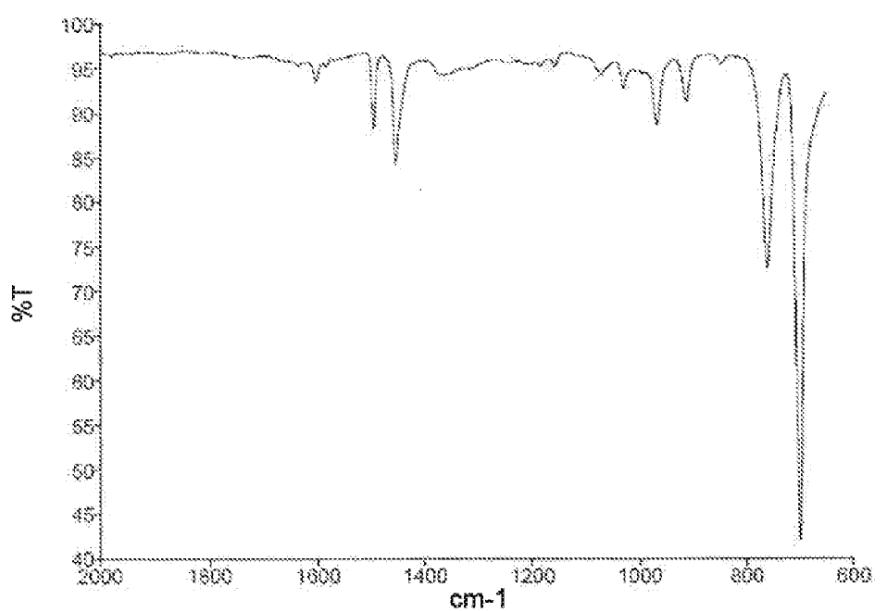


Figura 2B

# ES 2 689 407 T3

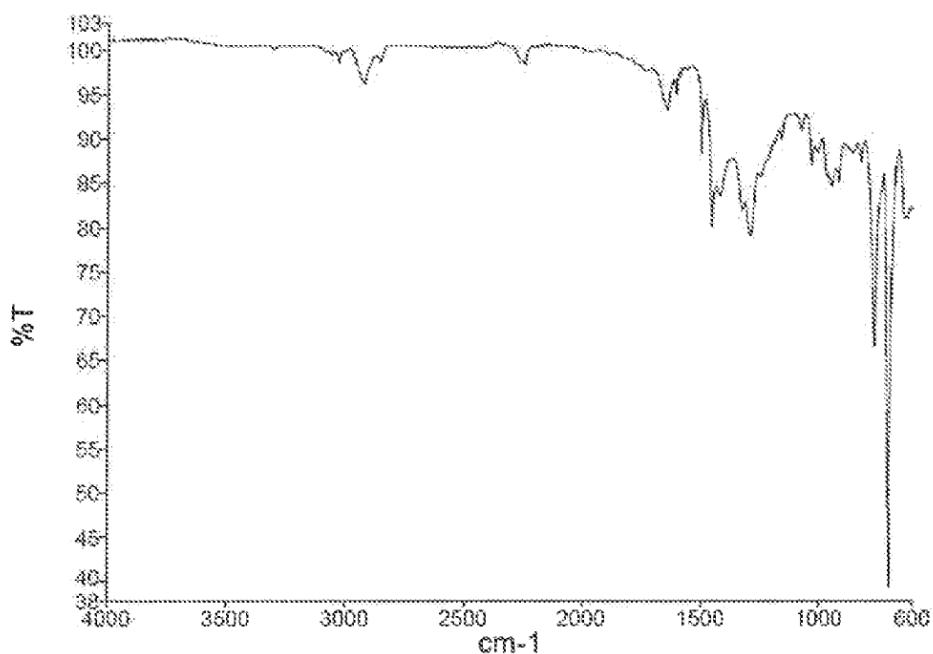


Figura 3A

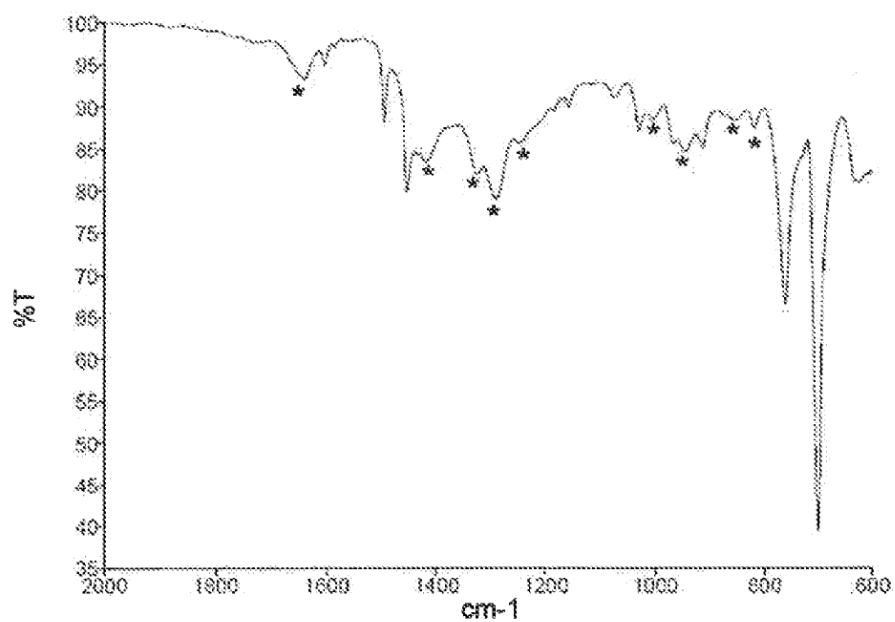


Figura 3B

Indica picos que han aparecido debido al proceso de ataque químico.

### ES 2 689 407 T3

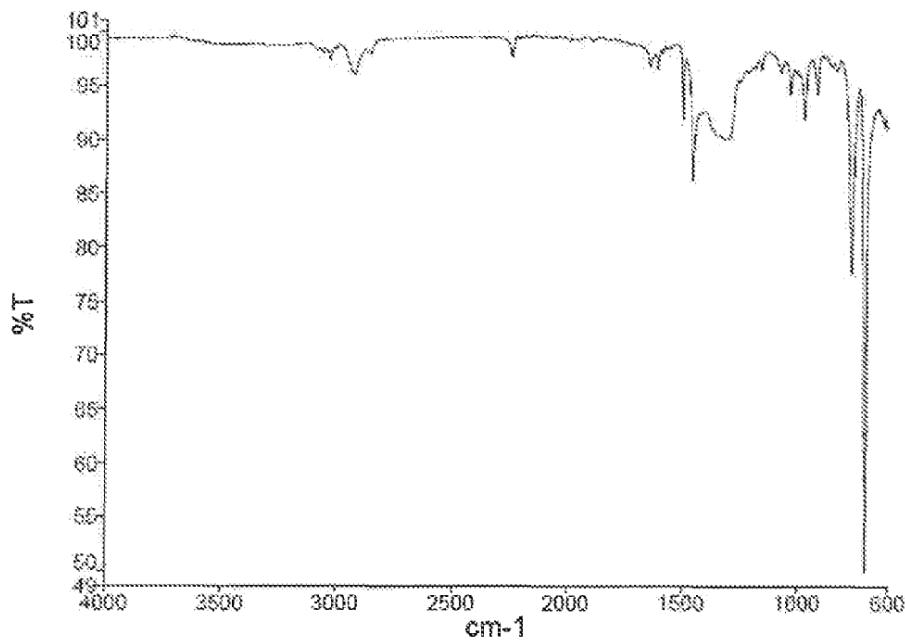


Figura 4A

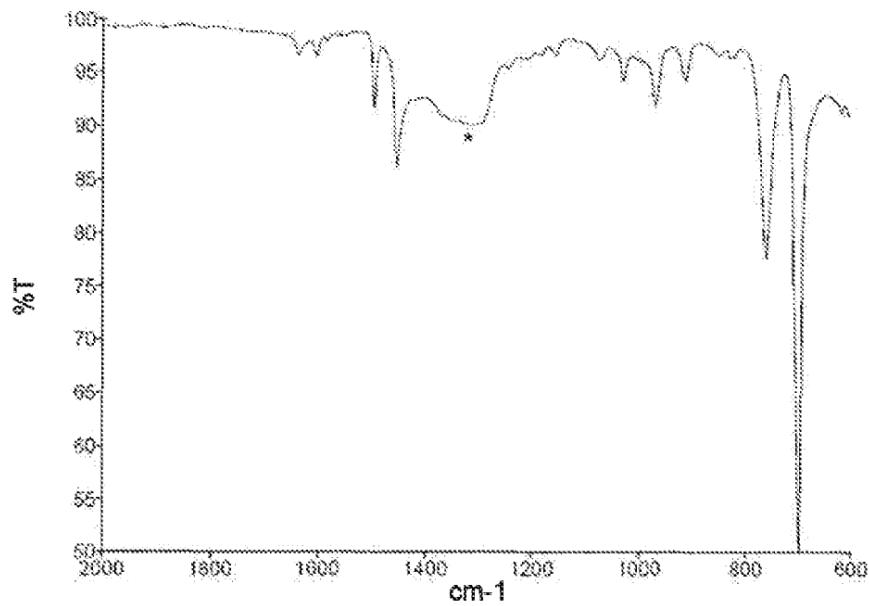


Figura 4B

Indica picos que han aparecido como resultado de tratamiento con una amina.