

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 672**

51 Int. Cl.:

<b>C25B 11/02</b>	(2006.01)
<b>C25B 11/03</b>	(2006.01)
<b>C25B 11/12</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/16</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/24</b>	(2006.01)
<b>C25B 1/21</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2013 PCT/US2013/061860**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14077957**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2013 E 13854930 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2920341**

54 Título: **Generación electrolítica de iones de manganeso (III) en ácido sulfúrico fuerte**

30 Prioridad:

**15.11.2012 US 20121367798**

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

**19.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEARSON, TREVOR;  
CLARKE, TERENCE y  
CHAPANERI, ROSHAN, V.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 704 672 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

Generación electrolítica de iones de manganeso (III) en ácido sulfúrico fuerte

5 **Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas**

Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud con número de serie 13/356,004, presentada el 23 de enero de 2012, actualmente en trámite.

10 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a un proceso para generar electrolíticamente iones de manganeso (III) en ácido sulfúrico fuerte usando un ánodo mejorado.

15 **Antecedentes de la invención**

Es muy conocido en la técnica el recubrimiento de sustratos no conductores (es decir, plásticos) con metal para una variedad de propósitos. Los moldeados de plástico se pueden producir de forma relativamente económica y los plásticos metalizados se usan para muchas aplicaciones. Por ejemplo, los plásticos metalizados se usan para la decoración y para la fabricación de dispositivos electrónicos. Un ejemplo de un uso decorativo incluye partes de automóviles, tales como el embellecedor. Ejemplos de usos electrónicos incluyen circuitos impresos, en los que el metalizado en un patrón selectivo comprende los conductores de una placa de circuito impreso, y los plásticos metalizados utilizados para blindaje EMI. Las resinas ABS son los plásticos más comúnmente metalizados con fines decorativos, mientras que las resinas fenólicas y epoxi son los plásticos más comúnmente metalizados para la fabricación de placas de circuitos impresos.

El metalizado de superficies de plástico se utiliza en la producción de una variedad de artículos de consumo. Las molduras de plástico se pueden producir de forma relativamente económica y el plástico metalizado se usa para muchas aplicaciones, incluyendo molduras de automóviles. Hay muchas etapas involucradas en el metalizado de los plásticos. La primera etapa consiste en el grabado del plástico para proporcionar la adhesión mecánica de los recubrimientos metálicos posteriores y para proporcionar una superficie adecuada para la adsorción del catalizador de paladio que generalmente se aplica para catalizar la deposición de la capa metálica inicial de un procedimiento autocatalítico metalizado con cobre o níquel. A continuación, se pueden aplicar depósitos de cobre, níquel y/o cromo.

El grabado inicial de los componentes de plástico es una parte esencial del procedimiento global. Sin embargo, solo ciertos tipos de componentes de plástico son adecuados para el metalizado. Los tipos más comunes de plástico para electrometalizado son el acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS) o una mezcla de ABS con policarbonato (ABS/PC). El ABS consta de dos fases. La primera es una fase relativamente dura que consiste en un copolímero de acrilonitrilo/estireno y la segunda fase es una fase de polibutadieno más blanda.

En la actualidad, el grabado de este material se lleva a cabo usando casi exclusivamente una mezcla de ácidos crómico y sulfúrico, que es altamente eficaz como agente de grabado para ABS y ABS/PC. La fase de polibutadieno del plástico contiene dobles enlaces en la cadena principal del polímero, que se oxida con el ácido crómico, causando así una completa descomposición y disolución de la fase de polibutadieno expuesta en la superficie del plástico que da un grabado eficaz a la superficie del plástico.

Un problema con la etapa de grabado con ácido crómico tradicional es que el ácido crómico es un carcinógeno reconocido y está cada vez más regulado, insistiendo la normativa en que, siempre que sea posible, el uso de ácido crómico se sustituya por alternativas más seguras. El uso de un agente de grabado de ácido crómico también presenta inconvenientes conocidos y graves, tales como la toxicidad de los compuestos de cromo, que dificultan su eliminación, al quedar residuos de ácido crómico en la superficie del polímero que inhiben la deposición química, así como la dificultad de enjuagar los residuos de ácido crómico de la superficie del polímero después del tratamiento. Además, las soluciones de ácido sulfúrico de cromo hexavalente caliente son por naturaleza peligrosas para los trabajadores. Las quemaduras y hemorragias de las vías respiratorias superiores son comunes en los trabajadores que manejan de manera rutinaria estas soluciones de grabado de cromo. Por lo tanto, es muy deseable que se desarrollen alternativas más seguras a las soluciones de grabado de cromo ácidas.

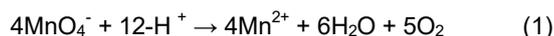
Los primeros intentos de sustituir el uso de ácido crómico para el grabado de los plásticos se han centrado generalmente en el uso de iones de permanganato como una alternativa al ácido crómico. El uso de permanganato en combinación con ácido se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.610.895 de Tubergen y col. Más tarde, se sugirió el uso de permanganato en combinación con una etapa de activación con paladio iónico en la publicación de patente de Estados Unidos n.º 2005/019958 de Bengston. El uso de soluciones de permanganato ácido en combinación con iones perhalo (por ejemplo, perclorato o peryodato) se describió en la publicación de patente de Estados Unidos n.º 2009/0092757 de Satou. Finalmente, el uso de iones de permanganato en ausencia de cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos se describió en la publicación de patente internacional n.º WO 2009/023628 de

Enthone.

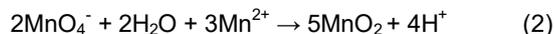
También se describen soluciones de permanganato en la patente de Estados Unidos n.º 3.625.758 de Stahl y col. Stahl sugiere la idoneidad de un baño de cromo y ácido sulfúrico o una solución de permanganato para la preparación de la superficie. Además, la patente de Estados Unidos n.º 4.948.630 de Courduvelis y col., describe una solución de permanganato alcalina caliente que también contiene un material, tal como hipoclorito de sodio, que tiene un potencial de oxidación más alto que el potencial de oxidación de la solución de permanganato y es capaz de oxidar iones de manganato a iones de permanganato. La patente de Estados Unidos n.º 5.648.125 de Cane, describe el uso de una solución de permanganato alcalina que comprende permanganato de potasio e hidróxido de sodio, en el que la solución de permanganato se mantiene a una temperatura elevada, es decir, entre aproximadamente 74 °C y 93 °C (165 °F y 200 °F). La patente de Estados Unidos n.º 4.042.729 de Polichette y col., describe una solución de grabado que comprende agua, ion de permanganato e ion de manganato, en la que se controla la relación molar entre el ion de manganato y el ion de permanganato y se mantiene el pH de la solución a 11-13.

Como ya se ha indicado, se han sugerido muchas soluciones de grabado como sustitutas del ácido crómico en los procedimientos de preparación de sustratos no conductores para el metalizado. Sin embargo, ninguno de estos procedimientos ha demostrado ser satisfactorio por diversas razones económicas, de rendimiento y/o medioambientales y, por lo tanto, ninguno de estos procedimientos ha tenido éxito comercial ni ha sido aceptado por la industria como sustituto adecuado para el grabado con ácido crómico. Además, la estabilidad de las soluciones de grabado también puede ser baja, lo que resulta en la formación de lodos de dióxido de manganeso.

Los presentes inventores han observado la tendencia de las soluciones basadas en permanganato a formar lodos y experimentar autodescomposición. En condiciones fuertemente ácidas, los iones de permanganato pueden reaccionar con iones de hidrógeno para producir iones de manganeso (II) y agua de acuerdo con la siguiente reacción:



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



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

Los intentos de grabar ABS sin el uso de ácido crómico han incluido el uso de plata (II) o cobalto (III) generados electroquímicamente. Ciertos metales pueden oxidarse anódicamente a estados de oxidación que son altamente oxidantes. Por ejemplo, el manganeso (II) se puede oxidar a permanganato (manganeso VI), el cobalto se puede oxidar de cobalto (II) a cobalto (III) y la plata se puede oxidar de plata (I) a plata (II).

En la actualidad no existe un agente de grabado con éxito comercial adecuado para plásticos basado en permanganato (en forma ácida o alcalina), en manganeso en cualquier otro estado de oxidación o mediante el uso de otros ácidos u oxidantes.

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

### Sumario de la invención

Es un objeto de la invención proporcionar un agente de grabado para sustratos plásticos que no contenga ácido crómico.

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

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un agente de grabado para sustratos plásticos que se base en iones de manganeso.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un electrodo que sea adecuado para su uso en un electrolito oxidante de ácido fuerte pero que no sea degradado por el electrolito

5 Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un electrodo adecuado para la generación de iones de manganeso (III) en ácido sulfúrico fuerte que sea comercialmente aceptable.

A tal fin, la presente invención se refiere en general a un electrodo adecuado para la oxidación electroquímica de iones de manganeso (II) a iones de manganeso (III) en una solución de ácido sulfúrico fuerte.

10 La presente invención proporciona una célula electrolítica según la reivindicación 1, que comprende:

una solución electrolítica que comprende iones de manganeso (III) en una solución de ácido, que es preferiblemente ácido sulfúrico de 9 a 15 molar;

15 un cátodo en contacto con la solución electrolítica; y

un ánodo en contacto con la solución electrolítica, en la que el ánodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en carbono vítreo, carbono vítreo reticulado, fibras de carbono tejidas y combinaciones de uno o más de los anteriores.

20 La presente invención también proporciona un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, de oxidación electroquímica de iones de manganeso (II) a iones de manganeso (III) que comprende las etapas de:

proporcionar un electrolito que comprende una solución de iones de manganeso (II) en una solución de ácido sulfúrico o una solución de ácido fosfórico en una célula electrolítica en la que la célula electrolítica comprende un ánodo y un cátodo, y en la que el ánodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en

25 carbono vítreo, carbono vítreo reticulado y fibra de carbono tejida;

aplicar una corriente entre el ánodo y el cátodo, estando la densidad de corriente del ánodo entre 0,1 y 0,4 A/dm<sup>2</sup>; y

oxidar el electrolito para formar iones de manganeso (III), formando los iones de manganeso (III) un complejo metaestable.

30 La presente invención también proporciona un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28 de grabado de una pieza de plástico.

Las características preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

35 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

Los inventores de la presente invención han descubierto que el manganeso trivalente puede producirse fácilmente por electrólisis a baja densidad de corriente de iones de manganeso divalente en ácido sulfúrico fuerte. Más particularmente, los inventores de la presente invención han descubierto que una solución de iones de manganeso

40 trivalente en solución fuertemente ácida es capaz de grabar ABS.

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

45



Sin embargo, en una solución de ácido sulfúrico fuerte, el ion de manganeso trivalente se vuelve metaestable y forma un complejo de sulfato de color púrpura/rojo cereza. Los inventores han descubierto que este complejo de sulfato es un medio adecuado para el grabado de ABS y tiene muchas ventajas con respecto a los agentes de grabado sin cromo descritos anteriormente.

50

En el presente documento también se describe un procedimiento de preparación de una solución capaz de grabar un sustrato plástico, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

55

proporcionar un electrolito que comprende una solución de iones de manganeso (II) en una solución de ácido en una célula electrolítica, en la que la célula electrolítica comprende un ánodo y un cátodo; y

aplicar una corriente al ánodo y al cátodo de la célula electrolítica; y

60 oxidar el electrolito para formar iones de manganeso (III), formando los iones de manganeso (III) un complejo metaestable.

En una realización preferida, el sustrato de plástico comprende ABS o ABS/PC.

65 Si bien se contempla que tanto el ácido fosfórico como el ácido sulfúrico serían adecuados para las composiciones de la presente invención, en una realización preferida, el ácido es ácido sulfúrico. A temperatura ambiente, la vida

media de los iones de manganeso (III) en ácido sulfúrico 7M es del orden de 2 años. En comparación, la vida media de concentraciones similares de iones de manganeso (III) en ácido fosfórico 7M fue de alrededor de 12 días. Se sugiere que la estabilidad mucho más alta de los iones de manganeso (III) en el ácido sulfúrico se debe a la formación de complejos de mangano-sulfato y la concentración más alta de concentración de iones de hidrógeno disponibles en la solución de ácido sulfúrico. Un problema adicional con el uso de ácido fosfórico es la solubilidad limitada del fosfato de manganeso (III). Por lo tanto, aunque es posible usar otros ácidos inorgánicos, como el ácido fosfórico, en las composiciones de la presente invención, generalmente se prefiere el uso de ácido sulfúrico.

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

1) Debido a que los iones de Mn (III) se forman a una densidad de corriente baja, los requisitos de energía para el procedimiento son generalmente muy bajos.

2) Debido a que el ánodo funciona a una densidad de corriente muy baja, se puede usar un cátodo pequeño en relación con el área del ánodo para evitar la reducción catódica de los iones de Mn (III). Esto evita la necesidad de una célula dividida y simplifica la ingeniería de la célula de regeneración del agente de grabado.

3) Debido a que el procedimiento no produce iones de permanganato, no hay posibilidad de producir heptóxido de manganeso en la solución (esto representa un riesgo de seguridad considerable, ya que produce explosiones violentas).

4) Debido a la alta estabilidad de los iones de Mn (III) en ácido sulfúrico fuerte, el agente de grabado se puede vender listo para usar. En la producción, el agente de grabado requiere solo una pequeña célula de regeneración en el lado del tanque para mantener el contenido de Mn (III) del grabado y evitar la acumulación de iones de Mn (II).

5) Debido a que otros procedimientos de grabado se basan en permanganato, el resultado de la reacción del permanganato con iones de Mn (II) causa una rápida "formación de lodos" con el dióxido de manganeso y una vida muy corta del grabado. Esto no debería ser un problema con el grabado basado en Mn (III) (aunque puede haber cierta desproporción con el tiempo).

6) La producción electrolítica de Mn (III) de acuerdo con la presente invención no produce gases tóxicos. Si bien se puede producir parte de hidrógeno en el cátodo, debido a los requisitos de baja corriente, este sería menos que el producido en muchos procedimientos de metalizado.

Tal como se describe en el presente documento, en una realización preferida, el ácido es ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico está preferiblemente comprendida entre aproximadamente 9 y aproximadamente 15 molar. La concentración de ácido sulfúrico es importante en el procedimiento. Por debajo de una concentración de aproximadamente 9 molar, la velocidad de grabado se vuelve lenta y por encima de aproximadamente 14 molar, la solubilidad de los iones de manganeso en la solución se vuelve baja. Además, las concentraciones muy altas de ácido sulfúrico tienden a absorber la humedad del aire y su manipulación es peligrosa. Por lo tanto, en una realización más preferida, la concentración de ácido sulfúrico está comprendida entre aproximadamente 12 y 13 molar, y lo suficientemente diluida para permitir la adición segura de agua al agente de grabado y lo suficientemente fuerte para optimizar la velocidad de grabado del plástico. A esta concentración de ácido sulfúrico, se pueden disolver hasta aproximadamente 0,08 M de sulfato de manganeso a la temperatura de funcionamiento preferida del grabado. Para un grabado óptimo, la concentración de iones de manganeso en la solución debe ser tan alta como se pueda conseguir.

Los iones de manganeso (II) se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en sulfato de manganeso, carbonato de manganeso e hidróxido de manganeso, aunque otras fuentes similares de iones de manganeso (II) conocidas en la técnica también se podrían usar en la práctica de la invención. La concentración de iones de manganeso (II) puede oscilar dentro del intervalo de entre aproximadamente 0,005 molar y la saturación. En una realización, el electrolito también comprende dióxido de manganeso coloidal. Este puede formarse en cierta medida como un resultado natural de la desproporción de manganeso (III) en la solución, o puede añadirse de forma deliberada.

Los iones de manganeso (III) pueden generarse convenientemente por medios electroquímicos mediante la oxidación de los iones de manganeso (II). Además, generalmente es preferible 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, el plástico metalizable se sumerge en la solución a una temperatura de entre 30 y 80 °C. La velocidad de grabado aumenta con la temperatura y es lenta por debajo de 50 °C. El límite superior de temperatura se determina según la naturaleza del plástico que se va a grabar. El ABS comienza a distorsionarse por encima de 70 °C, por lo que, en

una realización preferida, la temperatura del electrolito se mantiene entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 70 °C, especialmente cuando se graban materiales de ABS. El período de tiempo de la inmersión del plástico en el electrolito es preferiblemente de entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30 minutos.

5 Los artículos grabados de esta manera se pueden electrometalizar posteriormente utilizando un pretratamiento convencional para plásticos metalizados o se puede usar la superficie grabada del plástico para mejorar la adherencia de pintura, lacas u otros recubrimientos superficiales.

10 Tal como se describe en los ejemplos que siguen, los inventores 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, la oxidación se controla por difusión de tal forma que es necesaria la agitación eficaz de la solución de grabado durante el procedimiento de oxidación electrolítica.

15 En otra realización preferida, la presente invención se refiere en general a un electrolito capaz de grabar un plástico metalizable, comprendiendo tal electrolito una solución de manganeso (III) en una solución ácida. La solución ácida es preferiblemente ácido sulfúrico.

20 Los cátodos utilizables en la célula electrolítica descrita en el presente documento pueden comprender diversos materiales. El cátodo puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en platino, titanio platinizado, niobio, titanio recubierto con óxido de iridio y plomo. En una realización preferida, el cátodo comprende platino o titanio platinizado. En otra realización preferida, el cátodo comprende plomo.

25 Los inventores de la presente invención han descubierto que el uso de ánodos de carbono vítreos proporciona un electrodo comercialmente adecuado. Los inventores descubrieron que si bien la combinación de iones de manganeso (III) y ácido sulfúrico fuerte (es decir, 9-15 molar) puede grabar plásticos ABS, el agente de grabado también es muy agresivo hacia los electrodos necesarios para producir los iones de manganeso (III). En particular, los ánodos que tienen un sustrato de titanio pueden ser degradados rápidamente por el agente de grabado.

30 Por lo tanto, en un intento de determinar un material de electrodo más adecuado, se examinaron otros diversos materiales de electrodo, incluyendo plomo y grafito. Se descubrió que el agente de grabado atacaba rápidamente el plomo cuando se usaba como ánodo (aunque se determinó que era adecuado para su uso como cátodo) y que los ánodos de grafito se desintegraban rápidamente. Sin embargo, se determinó que el carbono vítreo y el carbono vítreo reticulado resultaban más robustos y podían producir iones de manganeso (III) si se aplicaba una corriente eléctrica de entre 0,1 y 0,4 A/dm<sup>2</sup> (según el área de superficie nominal). Por lo tanto, tal como se describe en el  
35 presente documento, los ánodos hechos de carbono vítreo se pueden usar como electrodos. Además, debido a que el carbono vítreo y el carbono vítreo reticulado pueden no ser rentables para su uso como electrodos en aplicaciones comerciales, se determinó además que el ánodo podía fabricarse de fibra de carbono tejida.

40 La fibra de carbono se fabrica a partir de fibras de poliacrilonitrilo (PAN). Estas fibras pasan por un procedimiento de oxidación a temperaturas crecientes seguido de una etapa de carbonización a una temperatura muy alta en una atmósfera inerte. Las fibras de carbono se tejen luego en una lámina que normalmente se usa en combinación con varios sistemas de resina para producir componentes de alta resistencia. Las láminas de fibra de carbono también tienen una buena conductividad eléctrica y las fibras tienen generalmente una estructura turbostrática (es decir, de capas desordenadas). Sin querer quedar ligados a la teoría, los inventores de la presente invención creen que es  
45 esta estructura la que hace que las fibras de carbono sean tan eficaces como un electrodo. Los átomos de carbono hibridados SP<sup>2</sup> en la red proporcionan una buena conductividad eléctrica, mientras que los átomos de carbono hibridados SP<sup>3</sup> conectan las capas de grafito entre sí, asegurándolas en su lugar y proporcionando así una buena resistencia química.

50 Un material preferido para uso en los electrodos de la invención comprende una fibra de carbono tejida que contiene al menos un 95 % de carbono y no está impregnada con ninguna resina. Para facilitar la manipulación y el procedimiento de tejido, las fibras de carbono se dimensionan generalmente con una resina epoxi y esto puede comprender hasta el 2 % del peso de la fibra. A este bajo porcentaje, cuando se utiliza como electrodo, el tamaño del epoxi se elimina rápidamente por el alto contenido de ácido sulfúrico del grabado. Esto puede causar una leve  
55 decoloración inicial del grabado, pero no afecta al rendimiento. Después de esta etapa inicial de "preparación", el ánodo parece ser resistente al electrolito y es eficaz en la oxidación de los iones de manganeso (II) a manganeso (III).

60 Los ánodos pueden construirse montando el material de fibra de carbono tejido en un marco adecuado haciendo una provisión para el contacto eléctrico. También es posible usar fibra de carbono como cátodo en la generación de iones de manganeso (III), pero es más conveniente usar plomo, especialmente porque el cátodo es mucho más pequeño que el ánodo si se usa una célula no dividida.

65 [0047] Además, para la generación eficaz de iones de manganeso (III), generalmente es necesario usar un área de ánodo que sea grande en comparación con el área del cátodo. Preferiblemente, la relación de área de ánodo a cátodo es de al menos aproximadamente 10:1. De esta manera, el cátodo puede sumergirse directamente en el

electrolito y no es necesario tener una célula dividida (aunque el procedimiento funcionaría con una disposición de célula dividida, esto introduciría una complejidad y un gasto innecesarios).

La presente invención se refiere en general a una célula electrolítica que comprende:

- 5 una solución electrolítica que comprende iones de manganeso (III) en una solución ácida;  
 un cátodo en contacto con la solución electrolítica; y  
 un ánodo en contacto con la solución electrolítica, en la que el ánodo comprende un material seleccionado del  
 grupo que consiste en carbono vítreo, carbono vítreo reticulado, fibras de carbono tejidas y combinaciones de  
 10 uno o más de los anteriores.

A continuación, la invención se ilustrará con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos:

Ejemplo comparativo 1:

- 15 Se calentó una solución 0,08 molar de sulfato de manganeso (II) en 12,5 molar de ácido sulfúrico (500 ml) a 70 °C y se sumergió en la solución una pieza de ABS de tipo metalizable. Incluso después de una hora sumergida en esta solución, no hubo grabado perceptible en el panel de prueba y, tras el enjuague, la superficie no se "humedeció" y no soportaba ninguna película de agua ininterrumpida.

Ejemplo 1:

- 20 La solución del Ejemplo Comparativo 1 se electrolizó sumergiendo un ánodo de titanio platinizado de un área de 1 dm<sup>2</sup> y un cátodo de titanio platinizado de área superficial de 0,01 dm<sup>2</sup> 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 púrpura/rojo muy intenso. Se confirmó que no había iones de permanganato presentes.

- 30 Esta solución se calentó luego a 70 °C y se sumergió en la solución una pieza de ABS de tipo metalizable. Después de 10 minutos de inmersión, la pieza de prueba se humedeció completamente y pudo soportar una película de agua ininterrumpida después del enjuague. Después de 20 minutos de inmersión, la muestra se enjuagó con agua, se secó y se examinó usando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Este examen reveló que la pieza de prueba estaba sustancialmente grabada y que eran visibles muchos hoyos de grabado.

Ejemplo 2:

- 40 Se electrolizó 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 de 0,2 A/dm<sup>2</sup>. Se usó un cátodo de titanio platinizado con un área de menos del 1 % del área del ánodo para evitar la reducción catódica de los iones de Mn (III) producidos en el ánodo. La electrolisis se realizó durante el tiempo suficiente para que pasaran suficientes culombios para oxidar todos los iones de manganeso (II) a manganeso (III). La solución resultante era de un color morado/rojo cereza intenso. No se generaron iones de permanganato durante esta etapa. Esto también se confirmó mediante espectroscopia visible: los iones de Mn (III) produjeron un espectro de absorción completamente diferente del de una solución de permanganato.

Ejemplo 3:

- 50 La solución de grabado preparada tal como se describe anteriormente en el Ejemplo 3 se calentó a 65-70 °C en un agitador magnético/placa caliente y se sumergieron piezas de prueba de ABS en la solución durante períodos de tiempo de 20 y 30 minutos. Algunas de estas piezas de prueba se examinaron por SEM y algunas se procesaron en un metalizado normal en una secuencia de pretratamiento de plástico (reducción en M-neutralize, inmersión previa, activación, aceleración, níquel químico, metalizado de cobre a 25-30 micrómetros). A continuación, estas piezas de prueba se recoció y se sometieron a una prueba de resistencia al pelado utilizando una máquina Instron.

55 La prueba de resistencia al pelado realizada en las piezas metalizadas durante 30 minutos demostró que la resistencia al pelado variaba entre aproximadamente 1,5 y 4 N/cm.

- 60 Se obtuvieron voltamogramas cíclicos de una solución que contenía 12,5 M de ácido sulfúrico y 0,08 M de sulfato de manganeso usando un electrodo de disco rotatorio de platino (RDE) que tiene un área de superficie de 0,196 cm<sup>2</sup> a varias velocidades de rotación. Se usó un potenciostato modelo 263A y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata junto con el RDE.

- 65 En todos los casos, la exploración directa presentó un pico en torno a 1,6 V frente a Ag/AgCl seguido de niveles estables en torno a 1,75 V y seguido de un aumento de la corriente. La exploración inversa produjo un nivel estable similar (a una corriente ligeramente más baja y un pico en torno a 1,52 V. La dependencia de estos resultados de la

velocidad de rotación del electrodo indica que el control del transporte de masa es un factor principal del mecanismo. El nivel estable indica el intervalo de potencial en el que se forman los iones de Mn (III) por oxidación electroquímica.

5 Se realizó una exploración potencioestática a 1,7V. Se observó que la corriente se redujo inicialmente y luego aumentó transcurrido un período de tiempo. La densidad de corriente a este potencial varió entre 0,15 y 0,4 A/dm<sup>2</sup>.

10 Después de este experimento, se tomó una medición galvanostática a una densidad de corriente constante de 0,3 A/dm<sup>2</sup>. Inicialmente, se logró la densidad de corriente aplicada con un potencial de aproximadamente 1,5V, pero, a medida que avanzaba el experimento, después de aproximadamente 2.400 segundos, se observó un aumento del potencial a aproximadamente 1,75V.

15 Después de un período de grabado durante más de 10 minutos, se observó que la superficie de las piezas de prueba de ABS estaba completamente humedecida y podía soportar una película de agua ininterrumpida tras el enjuague. Después de un período de 20 o 30 minutos, los paneles se grabaron de forma notable.

Ejemplo comparativo 2:

20 Se sumergió un electrodo que comprendía grafito y que tenía un área de superficie nominal medida de 1 dm<sup>2</sup> en 500 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en 12,5 M de ácido sulfúrico a una temperatura de 65 °C. El cátodo en esta célula era una pieza de plomo que tenía un área de superficie nominal medida de 0,1 dm<sup>2</sup>. Se aplicó una corriente de 0,25 amperios a la célula, lo que dio una densidad de corriente nominal del ánodo de 0,25 A/dm<sup>2</sup> y una densidad de corriente nominal del cátodo de 2,5 A/dm<sup>2</sup>.

25 Se observó que el ánodo de grafito se desintegró y degradó rápidamente en menos de 1 hora de electrolisis. Además, no se observó oxidación de iones de manganeso (II) a manganeso (III).

Ejemplo comparativo 3:

30 Un electrodo que comprendía un recubrimiento de sustrato de titanio con un recubrimiento mixto de óxido de tantalio/iridio (50 % de óxido de tantalio, 50 % de óxido de iridio) y que tenía un área de superficie nominal medida de 1 dm<sup>2</sup> se sumergió en 500 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en 12,5 M de ácido sulfúrico a una temperatura de 65 °C. El cátodo en esta célula era una pieza de plomo que tenía un área de superficie nominal medida de 0,1 dm<sup>2</sup>. Se aplicó una corriente de 0,25 amperios a la célula, lo que dio una densidad de corriente nominal del ánodo de 0,25 A/dm<sup>2</sup> y una densidad de corriente nominal del cátodo de 2,5 A/dm<sup>2</sup>.

35 Se observó que el manganeso (III) se formó rápidamente en la solución y la solución resultante era capaz de grabar el plástico ABS y producir una buena adherencia en el posterior electrometalizado del plástico tratado. Sin embargo, después de un período de dos semanas de funcionamiento (electrolizando la solución durante 8 horas/día), se observó que el recubrimiento se estaba levantando del sustrato de titanio y que el sustrato de titanio se estaba disolviendo en la solución.

Ejemplo comparativo 4:

45 Se sumergió un electrodo que comprendía un sustrato de titanio recubierto con platino y que tenía un área de superficie nominal medida de 1 dm<sup>2</sup> en 500 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en 12,5 M de ácido sulfúrico a una temperatura de 65 °C. El cátodo en esta célula era una pieza de plomo que tenía un área de superficie nominal medida de 0,1 dm<sup>2</sup>. Se aplicó una corriente de 0,25 amperios a la célula, lo que dio una densidad de corriente nominal del ánodo de 0,25 A/dm<sup>2</sup> y una densidad de corriente nominal del cátodo de 2,5 A/dm<sup>2</sup>.

50 Se observó que el manganeso (III) se formó rápidamente en la solución y la solución resultante era capaz de grabar el plástico ABS y producir una buena adherencia en el posterior electrometalizado del plástico tratado. Sin embargo, después de un período de dos semanas de funcionamiento (electrolizando la solución durante 8 horas/día), se observó que el recubrimiento se estaba levantando del sustrato de titanio y que el sustrato de titanio se estaba disolviendo en la solución.

Ejemplo 4:

60 Se sumergió un electrodo que comprendía carbono vítreo y que tenía un área de superficie nominal medida de 0,125 dm<sup>2</sup> en 100 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en 12,5 M de ácido sulfúrico a una temperatura de 65 °C. El cátodo en esta célula era un trozo de alambre de platino que tenía un área de superficie nominal medida de 0,0125 dm<sup>2</sup>. Se aplicó una corriente de 0,031 amperios a la célula, lo que dio una densidad de corriente nominal del ánodo de 0,25 A/dm<sup>2</sup> y una densidad de corriente nominal del cátodo de 2,5 A/dm<sup>2</sup>.

65 Se observó que el manganeso (III) se formó rápidamente en la solución y la solución resultante era capaz de grabar el plástico ABS y producir una buena adherencia en el posterior electrometalizado del plástico tratado. El electrodo

no se vio afectado por períodos de electrolisis extendida.

Ejemplo 5:

5 Se montó un electrodo que comprendía un trozo de fibra de carbono tejida (Panex 35 50K Tow con tamaño de epoxi al 1,5 %, comercializada por Zoltek Corporation) en un marco de plástico construido con polivinilidenofluoruro (PVDF). El electrodo, que tenía un área nominal medida de  $1 \text{ dm}^2$ , se sumergió en 500 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en 12,5 M de ácido sulfúrico a una temperatura de 65 °C. El cátodo en esta célula era una pieza de plomo que tenía un área de superficie nominal medida de  $0,1 \text{ dm}^2$ . Se aplicó una corriente de 0,25 amperios a la célula, lo que dio una densidad de corriente nominal del ánodo de  $0,25 \text{ A/dm}^2$  y una densidad de corriente nominal del cátodo de  $2,5 \text{ A/dm}^2$ .

15 Se observó que el manganeso (III) se formó rápidamente en la solución y la solución resultante era capaz de grabar el plástico ABS y producir una buena adherencia en el posterior electrometalizado del plástico tratado. El electrodo no se vio afectado por períodos de electrolisis extendida. La electrolisis se llevó a cabo durante dos semanas utilizando este electrodo y no se pudo detectar una degradación observable. El bajo coste y la disponibilidad inmediata de este material lo hacen adecuado para muchas aplicaciones comerciales.

20 Los resultados de estos experimentos demuestran que los iones de manganeso (III) pueden generarse por electrosíntesis usando iones de manganeso (II) en ácido sulfúrico a una concentración relativamente alta y funcionando a bajas densidades de corriente usando un ánodo de platino o de titanio platinizado y que además se pueden realizar mejoras en el procedimiento usando un ánodo de fibra de carbono o carbono vítreo.

## REIVINDICACIONES

1. Célula electrolítica que comprende:
  - 5 una solución electrolítica que comprende iones de manganeso (III) en una solución de ácido; un cátodo en contacto con la solución electrolítica; y un ánodo en contacto con la solución electrolítica, en la que el ánodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en carbono vítreo, carbono vítreo reticulado, fibras de carbono tejidas y combinaciones de uno o más de los anteriores.
  - 10 2. La célula electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ánodo comprende carbono vítreo.
  3. La célula electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el ánodo comprende fibras de carbono tejidas.
  - 15 4. La célula electrolítica de acuerdo con la reivindicación 3, en la que las fibras de carbono tejidas tienen una estructura turbostrática.
  5. La célula electrolítica de acuerdo con la reivindicación 3, en la que las fibras de carbono tejidas comprenden al menos un 95 % de carbono.
  - 20 6. La célula electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la solución de ácido comprende una solución de ácido sulfúrico.
  7. La célula electrolítica de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la solución de ácido comprende ácido sulfúrico de 9 a 15 molar.
  - 25 8. La célula electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el cátodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en platino, titanio platinizado, óxido de iridio/tantalio, niobio y plomo.
  - 30 9. La célula electrolítica de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el cátodo comprende plomo.
  10. Un procedimiento de oxidación electroquímica de iones de manganeso (II) a iones de manganeso (III) que comprende las etapas de:
    - 35 proporcionar un electrolito que comprende una solución de iones de manganeso (II) en una solución de ácido sulfúrico o una solución de ácido fosfórico en una célula electrolítica en la que la célula electrolítica comprende un ánodo y un cátodo, y en la que el ánodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en carbono vítreo, carbono vítreo reticulado y fibra de carbono tejida;
    - 40 aplicar una corriente entre el ánodo y el cátodo, estando la densidad de corriente del ánodo está entre 0,1 y 0,4 A/dm<sup>2</sup>; y oxidar el electrolito para formar iones de manganeso (III), formando los iones de manganeso (III) un complejo metaestable.
    - 45 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la solución ácida comprende ácido sulfúrico.
    12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la solución ácida comprende una solución de ácido sulfúrico de 9 a 15 molar.
    - 50 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el ácido sulfúrico tiene una concentración de 12 a 13 molar.
    14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende además la etapa de poner en contacto el plástico metalizable con el complejo metastable durante un período de tiempo para grabar el plástico metalizable.
    - 55 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los iones de manganeso (II) se derivan de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sulfato de manganeso, carbonato de manganeso e hidróxido de manganeso.
    - 60 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el plástico metalizable comprende acrilonitrilo-butadieno-estireno o acrilonitrilo-butadieno-estireno/policarbonato.
    17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la solución comprende adicionalmente dióxido de manganeso coloidal, o en el que la concentración de los iones de manganeso (II) en el electrolito está entre aproximadamente 0,005 molar y la saturación.

65

## ES 2 704 672 T3

18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el cátodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en platino, titanio platinizado, óxido de iridio/tantalio, niobio y plomo.
- 5 19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, en el que el cátodo comprende plomo o en el que el cátodo comprende titanio o platino platinizado.
20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el ánodo comprende carbono vítreo.
- 10 21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el ánodo comprende fibras de carbono tejidas.
22. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en el que las fibras de carbono tejidas tienen una estructura turbostrática.
- 15 23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en el que las fibras de carbono tejidas se producen a partir de fibras de poliacrilonitrilo.
24. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en el que las fibras de carbono tejidas comprenden al menos un 95 % de carbono y están impregnadas con menos de un 2 % de resina, sobre la base del peso de las fibras de carbono.
- 20 25. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que un área del ánodo es más grande que un área del cátodo.
- 25 26. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la temperatura del electrolito se mantiene entre 30 °C y aproximadamente 80 °C.
27. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el electrolito no contiene ningún permanganato.
- 30 28. Un procedimiento para grabar una parte plástica, comprendiendo tal procedimiento poner en contacto la parte plástica con una solución que comprende iones de manganeso (III) y ácido.  
en el que el manganeso (III) se genera en la solución por oxidación electrolítica del manganeso (II) y en el que la oxidación electrolítica ocurre en un ánodo en la solución y tal ánodo comprende carbono vítreo, carbono vítreo reticulado o fibra de carbono tejida.
- 35 29. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, en el que el ácido comprende ácido sulfúrico.
30. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en el que el ácido comprende ácido sulfúrico de 9 a 15 molar.
- 40 31. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30, en el que la parte de plástico comprende acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).