(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 708 341**

(51) Int. CI.:

C23C 18/20 (2006.01)
C23C 18/24 (2006.01)
C23C 18/30 (2006.01)
C23C 18/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2016 E 16200092 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3323910**

(54) Título: **Grabado exento de cromo para un galvanizado sobre plástico**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2019

(73) Titular/es:

MACDERMID ENTHONE GMBH (100.0%)
Elisabeth-Selbert -Strasse 4
40764 Langenfeld, DE

(72) Inventor/es:

NOFFKE, FRANK;
WERNER, CHRISTOPH y
KÖNIGSHOFEN, ANDREAS

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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 exento de cromo para un galvanizado sobre plástico

La presente invención se refiere a un grabado exento de cromo para los procesos de galvanizado en plástico, en el que las superficies de plástico se ponen en contacto en una primera etapa de grabado con una solución de grabado que comprende al menos iones de Mn (IV) y, en una segunda etapa de grabado, con una solución que comprende al menos iones de Mn (III) y de Mn (VII) antes de la etapa de galvanizado metálico.

La modificación de las superficies mediante una deposición coherente de otros materiales es una forma bien establecida de alterar las propiedades físicas y decorativas de los materiales. Se han establecido numerosos procesos con objeto de abordar los diferentes sustratos y los diferentes materiales de recubrimiento funcional. Los sustratos no conductores, como las superficies de plástico, pueden modificarse, por ejemplo, mediante la deposición de capas metálicas con objeto bien de cambiar las propias eléctricas de o bien de impartir una terminación más valiosa a las piezas de trabajo de plástico. Dichos procesos de metalización, es decir, los procesos de galvanizado sobre plástico (pop), son ampliamente usados para la fabricación de circuitos integrados, de placas madre impresas o de otros componentes electrónicos, y adicionalmente en el campo de partes de automoción y de saneamiento. En ambas áreas de aplicación, la fuerza de adhesión de la capa adicional aplicada sobre la superficie de plástico es un parámetro de calidad fundamental. Es obvio que la vida útil global funcional y decorativa es directamente proporcional a las propiedades de adhesión de las diferentes capas. Por lo tanto, con objeto de aumentar la fuerza de adhesión obtenible, una etapa habitual del proceso es abrasionar las superficies pertinentes de un sustrato plástico antes de la deposición del metal. Esta etapa del proceso se conoce habitualmente como grabado o decapado, y habitualmente se emplea ácido sulfúrico/cromo para conseguir la abrasión de la superficie de plástico. En esta etapa, algunas partes de la superficie de plástico, por ejemplo, las fracciones de butadieno ED 40859 / UAM en ABS o en un material plástico con mezcla de ABS, se descomponen oxidantemente, formando consecuentemente cavernas u oquedades en la superficie de plástico. Estas cavernas u oquedades son susceptibles de funcionar como fijaciones para los subsiguientes recubrimientos metálicos depositados y dan lugar a una mayor/mejor adhesión de la capa adicional depositada.

Por ejemplo, el documento WO2005094394 desvela un proceso para la preparación de un sustrato no conductor para su subsiguiente metalización. En este documento, una superficie de plástico se graba con una solución de grabado que comprende un permanganato y un ácido mineral.

El documento US 7.025.867 desvela el tratamiento de una superficie de plástico con una solución ácida de permanganato antes de una metalización electrolítica directa de la superficie de un sustrato no conductor eléctrico.

La patente alemana DE 197 40 431 C1 desvela una etapa de grabado en la metalización de un área superficial no conductora eléctrica en la que la superficie del sustrato se trata con una solución ácida de grabado que contiene peróxido de hidrógeno. El ácido de la solución ácida puede ser el ácido fosfórico.

El documento WO2009/023628 desvela una solución de grabado para el pretratamiento de la superficie de una superficie de plástico en la preparación de una subsiguiente metalización, la solución comprende una fuente de iones de Mn (VIII) y un ácido inorgánico, en la que la solución decapante está sustancialmente exenta de iones de cromo (VI), alcalinos y alcalinotérreos.

El documento WO2016/006301 desvela un método de galvanizado de una resina que usa un baño de grabado que contiene manganeso.

No obstante, a pesar de la existencia de numerosos procesos de grabado en la bibliografía y en la industria, todavía existe una necesidad de procesos adicionales de alta calidad respetuosos con el medio ambiente, que sean capaces de proporcionar piezas de plástico con un galvanizado metálico superior reproducible ópticamente que comprende una elevada fuerza de adhesión entre la superficie de plástico y la superficie de metal depositada, y por lo tanto unas propiedades de aplicación superiores.

Por lo tanto, es la intención de la invención que nos ocupa resolver la tarea mencionada anteriormente, y especialmente divulgar un proceso de grabado modificado y soluciones para el proceso de grabado, que sean capaces de administrar unos resultados de galvanizado de alta calidad, incluyendo un aumento en la adhesión de las capas de metal depositadas sobre las piezas de trabajo de plástico.

La tarea mencionada anteriormente se resuelve inventivamente mediante un proceso para la metalización de superficies de plástico que comprende al menos las etapas de

a) limpieza,
b) grabado,
c) aclarado,
d) activación, y

e) metalización,

en el que la etapa de grabado b) es un proceso de dos fases, en el que en una primera etapa de grabado b1) las superficies de plástico se ponen en contacto con una primera solución de grabado que comprende al menos iones de Mn (IV) y, en una segunda etapa de grabado b2), las superficies de plástico se ponen en contacto con una solución de grabado que comprende al menos iones de Mn (III) y de Mn (VII). Sorprendentemente, se averiguó que la deposición de metales sobre superficies de plástico sí que muestran unos resultados superiores en estos casos, en los que la etapa de grabado se separa en dos etapas de grabado distintas, en la que en cada etapa hay presentes cationes de manganeso en un estado de oxidación diferente. Dichas etapas de grabado divididas proporcionan unas piezas de plástico galvanizadas que comprenden una superficie galvanizada muy homogénea, un mejor recubrimiento con el metal y la adhesión de la capa metálica galvanizada es mejor en comparación con los procesos de grabado en los que solo hay presente un estado de oxidación de una especie de manganeso catiónico. Se consigue una ventana de trabajo muy amplia mediante este proceso, y además se pueden obtener unos resultados muy buenos en aquellos casos en los que no se realiza un aclarado entre las diferentes etapas de grabado. En la siguiente tabla se resume una comparación entre el grabado del estado de la técnica y un proceso según la invención:

Etapa del proceso	Proceso POP convencional	POP inventivo
I	Limpiador ácido o neutro, aclarado	
II	Grabado (H_2SO_4, Cr)	a) Mn^{4+} b) $Mn^{7+/3+}$
III	Aclarado (4 x)	
IV	Inmersión en HCl	
V	Activación (Pd)	
VI	Aclarado (2 x)	
VII	Acelerante	
VIII	Aclarado (2 x)	
IX	Niquelado químico	

Como puede representarse a partir de la tabla, es posible conseguir un proceso de grabado exento de cromo, que es respetuoso con el medio ambiente en comparación con los procesos del estado de la técnica que usan iones de cromo para la etapa de grabado. Sin estar ligados a ninguna teoría en especial, se cree que mediante la división de la etapa de grabado, se modifican los diferentes objetivos de la superficie de plástico, dando lugar a una abrasión/preparación de la superficie de plástico más homogénea antes del galvanizado metálico. Se cree que en la primera etapa de grabado, las partículas de Mn (IV) coloidal que están presentes en solución son capaces de interactuar específicamente con ciertas partes de la superficie del polímero. En el caso de las superficies de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), las partículas solo atacan a la fase de butadieno del ABS y no a la estructura de acrilonitrilo. La estructura de acrilonitrilo solo es atacada en la segunda etapa de grabado, en la que, aparte de la estructura de acrilonitrilo, se oxida adicionalmente la ya grabada fase de butadieno. Dicho tratamiento da como resultado la formación de unos orificios de grabado en las superficies de plástico con una distribución de tamaño y una localización diferentes, que sirven posteriormente en el proceso como cavernas de deposición para, por ejemplo, partículas de paladio/estaño coloidal. En una etapa adicional puede eliminarse el estaño, de forma que quede el paladio activo. En el caso de la deposición de níquel, el potencial catalítico del paladio y del electrolito de niquelado químico, que contiene un agente reductor, inician, en una subsiguiente etapa, la deposición de níquel sobre los sitios de paladio. En esta capa metálica (*flash*) pueden galvanizarse otros metales como cobre, níquel eléctrico, etc.

Una ventaja adicional del proceso de grabado inventivo es que no hay necesidad de usar un agente incrementador de base orgánica adicional con objeto de conseguir unos buenos resultados en el galvanizado. Por lo tanto, es posible evitar algunos de los inconvenientes incluidos en el uso de agentes incrementadores orgánicos, es decir,

- el agente incrementador orgánico puede ser prohibido en el futuro debido a consideraciones medioambientales (por ejemplo, valores de la COD del agua residual);
- la línea de deposición puede ser más corta debido a que pueden omitirse los baños del agente incrementador;
- la ventana de trabajo del agente incrementador orgánico es más bien corta (2-3 minutos), y unos tiempos de exposición más largos pueden dar como resultado una macro-estabilidad reducida de la superficie de plástico;
- el agente incrementador orgánico puede quedarse en la superficie del sustrato y puede debilitar la estructura de la superficie del plástico, incluyendo la formación de grietas y rupturas bajo una carga.

Sin embargo, aunque puede omitirse el agente incrementador orgánico en las etapas de grabado inventivas, también es posible incluir dicha clase de moléculas en el sistema divulgado de grabado en dos etapas.

El proceso es aplicable para la metalización de diversos sustratos poliméricos no conductores (plásticos) que incluyen, por ejemplo, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), acrilonitrilo butadieno estireno/policarbonato (ABS/PC), poliamida (PA), polipropileno (PP), olefinas termoplásticas (TPO), óxido de polifenileno (PPO), polifenilen éter, poliimidas, poliéter imida (PEI), poliéter éter cetona (PEEK), sulfuro de polifenileno, poliftalamida, poliuretano (PU) y sus mezclas, así como los composites tales como laminados de epoxi-vidrio. Otros sustratos no conductores adecuados, tales como materiales cerámicos, también pueden ser adecuadamente seleccionados por los expertos en la materia. Todos estos materiales ofrecen unas estructuras superficiales con una diferente susceptibilidad a la oxidación.

La etapa de grabado inventiva es compatible con una amplia variedad de etapas de procesado adicionales conocidas por el artesano experto con objeto de llevar a cabo proceso de metalización en plástico. Por lo tanto, las otras etapas del proceso mencionadas, es decir a) limpieza, c) aclarado, d) activación y e) metalización, pueden llevarse a cabo de diferentes formas usando diferentes composiciones del baño y de especies activas.

Las composiciones manejables para las etapas individuales son conocidas por el artesano experto. Además, es posible incluir una etapa de procesado adicional no mencionada explícitamente en la lista proporcionada anteriormente.

Para el grabado según la invención, es necesario poner en contacto las superficies de plástico en una primera etapa de grabado b1) con una primera solución de grabado que comprende al menos iones de Mn (IV). Esta etapa puede llevarse a cabo, por ejemplo, sumergiendo las piezas de plástico en una solución que comprende iones de Mn (IV) o pulverizando dicha solución sobre la superficie de las piezas de plástico. El tiempo de contacto entre la solución y las piezas de plástico puede ser ajustado según la geometría de las partes del propio material. Los tiempos de contacto adecuados pueden variar desde varios segundos, por ejemplo, 30 segundos, hasta varios minutos, por ejemplo, 30 minutos. Se han conseguido unos buenos resultados, por ejemplo, con unos tiempos de contacto de entre 5 y 15 minutos. Además, la primera solución de grabado comprende iones de Mn (IV). Esto significa que la solución también puede contener otros cationes metálicos aparte del manganeso, cationes de manganeso en otros estados de oxidación y/u otras sustancias como, por ejemplo, agentes humectantes.

En la segunda etapa de grabado b2), las superficies de plástico se ponen en contacto con una solución de grabado que comprende al menos iones de Mn (III) y de Mn (VII). Esto significa que, en la segunda etapa de grabado, las superficies de plástico están en contacto con otra solución que comprende al menos iones de Mn (III) y de Mn (VII). Está en el ámbito de la invención que entre la primera y la segunda etapa de grabado se cambie la solución. Entre ambas etapas puede llevarse a cabo un aclarado adicional, o puede introducirse la segunda solución sin una etapa de aclarado. De cualquier forma, se prefiere un aclarado entre el primer y segundo grabado. Los tiempos de contacto de la segunda etapa pueden ser similares a los tiempos de contacto de la primera etapa. La segunda solución de grabado también puede contener sustancias orgánicas y/o especies metálicas adicionales.

En un aspecto preferido del proceso, la concentración de los iones de Mn (IV) en la primera etapa de grabado b1) puede ser ≥ 0,5 g/l y ≤ 15 g/l y la concentración de los iones de Mn (III) y Mn (VII) en la segunda etapa de grabado b2) puede ser ≥ 0,05 g/l y ≤ 20 g/l. Con objeto de asegurar un grabado efectivo en unos tiempos de procesado adecuados, se ha encontrado útil poner en contacto las superficies de plástico con soluciones que comprenden las anteriormente mencionadas concentraciones de las especies de manganeso catiónicas. En estos intervalos de concentración, aunque es difícil el recubrimiento de superficies de plástico que comprenden, por ejemplo, bordes afilados o unas estructuras superficiales mayores, pueden ser grabadas de una forma tal que el recubrimiento metálico resultante sea muy homogéneo y muestre una muy buena adherencia a la superficie de plástico. Si el tiempo de procesado es un parámetro crucial, la concentración del ion de Mn (IV) puede ser ajustada adicionalmente a entre ≥ 2,0 g/l y ≤ 10 g/l, preferentemente a entre ≥ 3,0 g/l y ≤ 8 g/l, y la concentración del ion de Mn (III) y de Mn (VII) puede ser ajustada adicionalmente a entre ≥ 0,1 g/l y ≤ 10 g/l, preferentemente a entre ≥ 0,5 g/l y ≤ 5 g/l. En estos intervalos de concentración, aunque es difícil el grabado de superficies de plástico, pueden ser grabadas de una forma fiable y con una buena adherencia, y se obtienen unas superficies metálicas homogéneas.

En una realización adicional del proceso, la temperatura del baño en la primera etapa de grabado b1) puede ser ≥ 20 ºC y ≤ 60 ºC y la temperatura del baño en la segunda etapa de grabado b2) puede ser ≥ 30 ºC y ≤ 80 ºC. La cinética del grabado también puede verse afectada por las temperaturas del baño en las etapas individuales. Se consiguen unos buenos resultados y unos tiempos de procesado decentes en los intervalos de temperatura mencionados anteriormente. Especialmente se prefiere que la segunda etapa de grabado se lleve a cabo a las mayores temperaturas del baño. Cualitativamente se obtienen unos recubrimientos muy buenos a unas temperaturas del baño de ≥ 30 ºC y ≤ 50 ºC, preferentemente de ≥ 35 ºC y ≤ 45 ºC durante la primera etapa de grabado, y de ≥ 40 ºC y ≤ 75 ºC, preferentemente de ≥ 60 ºC y ≤ 73 ºC durante la segunda etapa de grabado. Los tiempos de procesado globales pueden acortarse en ese intervalo de temperaturas, y los baños, especialmente los estados de oxidación de los iones de manganeso, todavía son químicamente estables.

En una realización adicional del proceso, el pH de ambas soluciones de grabado de las etapas de grabado b1) y b2) puede ser ≤ 1,0. Preferiblemente, las soluciones de grabado de ambas etapas de grabado son muy ácidas. La acidez de la solución puede afectar al comportamiento incrementador de las superficies de plástico, y

adicionalmente puede afectar al poder oxidante de los cationes metálicos. Por lo tanto, la degradación de la superficie polimérica puede ser alterada modificando el pH. Se ha averiguado que una acidez inferior a 1,0 es útil para asegurar unos resultados reproducibles en el grabado y unos tiempos de procesado muy económicos. Además, el pH podría ser ajustado a ≤ 0,5 e incluso más preferido a ≤ 0,1.

En otra característica del proceso, cada una de las soluciones de grabado de las etapas b1) y b2) puede comprender al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido metansulfónico o combinaciones de los mismos. Este grupo de ácidos puede usarse con objeto de ajustar el intervalo preferido de pH. Sin estar ligados a la teoría, estos ácidos no solo suministran los iones de hidronio necesarios a la solución. Este grupo de ácidos también interfiere en el incremento de la superficie de plástico, dando como resultado una oxidación definida y preferida de la superficie de plástico, que a su vez, da como resultado la formación de una capa metálica que comprende una muy buena adhesión a las piezas de plástico.

Adicionalmente, en otro aspecto del proceso, el baño de la etapa de grabado b1) puede comprender adicionalmente un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en Ag, Bi, Pd, Co o mezclas de los mismos. La calidad de la superficie metalizada puede mejorarse aún más mediante la presencia de al menos uno de los metales mencionados anteriormente. Sin estar ligados a la teoría, se cree que estos iones metálicos adicionales, bien son capaces de alterar la fuerza de la etapa de oxidación en la etapa de grabado, o bien ya están depositados en la superficie de la pieza de plástico y pueden cambiar el comportamiento de deposición del activador. No obstante, debido a la presencia de dichos iones adicionales, es posible conseguir unos recubrimientos muy homogéneos incluso sobre superficies de plástico difíciles de recubrir. Dichos recubrimientos también comprenden una resistencia excepcionalmente elevada al desgarro en comparación con los recubrimientos convencionales con los procedimientos de grabado convencionales.

En una realización preferida del proceso, la concentración del ion metálico adicional en el baño de la etapa de grabado b1) puede ser ≥ 50 mg/l y ≤ 1.000 mg/l. En las restricciones temporales dadas del procesado, se averiguó que el anterior intervalo de concentración es capaz de aumentar adicionalmente la adhesión de las capas metálicas sobre las piezas de plástico. El intervalo también puede elegirse preferentemente entre ≥ 100 mg/l y ≤ 800 mg/l, e incluso más preferido entre ≥ 250 mg/l y ≤ 600 mg/l. En ese intervalo se proporciona una mejor estabilidad del ion de Mn (IV) y se reduce la tendencia a la desproporción.

En un aspecto adicional del proceso inventivo, la densidad de los baños de grabado en las etapas de grabado b1) y b2) es ≥ 1,5 g/cm^3 y ≤ 1,8 g/cm^3. Se ha averiguado que es adecuado mantener/ajustar la densidad de ambas soluciones de grabado en el intervalo de densidades mencionado anteriormente. En este intervalo de densidades se obtiene un comportamiento de humectación eficiente de la solución de grabado sobre las piezas de plástico, que hace innecesaria la presencia de agentes humectantes adicionales en las soluciones de grabado. Por lo tanto, es posible conseguir también unos buenos resultados de recubrimiento en superficies de plástico difíciles de recubrir sin aumentar la COD (demanda de oxígeno químico) de la solución de grabado.

Además, en una realización adicional, la concentración del ion de Mn (IV) en la etapa de grabado b1) y la concentración del ion de Mn (III) y de Mn (VII) en la etapa de grabado b2) puede ser ajustada electroquímicamente mediante la oxidación de unas soluciones que comprenden al menos una o más sales de Mn (II). En esta realización, el estado de oxidación del manganeso activo no se consigue mediante la disolución de una sal de manganeso adecuada que comprende el metal en el estado de oxidación deseado. En esta realización, el estado de oxidación activo es generado electroquímicamente *in situ*. Los estados de oxidación definidos son generados mediante la aplicación de una corriente a la solución. El artesano experto es consciente de cómo elegir las corrientes adecuadas con objeto de conseguir la concentración necesaria del estado de oxidación “correcto”. Las concentraciones de los iones de manganeso en los diferentes estados de oxidación pueden ser accesibles analíticamente, como se describe, por ejemplo, en la parte experimental. Algunas sales de manganeso (II) adecuadas son, por ejemplo, $MnCO_3$, $MnSO_4$, MnO, $MnCl_2$, $Mn(CH_3COO)_2$ y $Mn(NO_3)_2$ o mezclas de las mismas. Pero también es posible comenzar con sales de manganeso +III como, por ejemplo, Mn_2O_3, $MnPO_4$, MnO(OH), $Mn(CH_3COO)_3$ y MnF_3 o mezclas de las mismas. También es posible el uso de sales de Mn (IV) como, por ejemplo, MnO_2. Dicho ajuste electroquímico de los estados de oxidación y de las concentraciones facilita la logística del proceso.

En otra realización preferida del proceso, la concentración global de Mn del baño en la etapa de grabado b1) puede ser ≥ 3,0 g/l y ≤ 20,0 g/l, y en la etapa de grabado b2) puede ser ≥ 0,1 g/l y ≤ 25,0 g/l. Además del intervalo de concentraciones del manganeso en los estados de oxidación específicos, también la concentración global de manganeso en el baño individual de grabado puede afectar al resultado del proceso. Con objeto de generar un baño estable y evitar la posibilidad de un grabado demasiado agresivo, se ha encontrado útil el intervalo de concentraciones mencionado anteriormente.

En un aspecto adicional del proceso, la sal de Mn (II) en los baños de la etapa de grabado b1) y b2) puede seleccionarse entre el grupo que consiste en sulfato de Mn (II), metansulfonato de Mn (II), metandisulfonato de Mn (II) o mezclas de los mismos. Especialmente, las sales de manganeso que comprenden azufre adicional en los aniones de la sal muestran unos resultados de recubrimiento muy buenos, incluyendo un recubrimiento superficial

muy homogéneo y una excelente adhesión del recubrimiento. No puede excluirse que también el anión interfiera en cierto grado en la oxidación de la superficie de plástico y contribuya a los buenos resultados del recubrimiento.
Un kit de partes es adicional en el ámbito de esta invención, que comprende al menos dos soluciones de grabado adecuadas para el pretratamiento de la superficie en procesos de galvanizado electroquímico en plásticos, en el que el kit comprende al menos una primera y una segunda solución de grabado, en el que la primera solución de grabado comprende al menos: una concentración de Mn de ≥ 3,0 g/l y ≤ 20,0 g/l, una concentración de Mn (IV) de ≥ 0,5 g/l y ≤ 8,0 g/l, un pH de ≤ 1,0, un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en Ag, Bi, Pd, Co a una concentración de ≥ 50 mg/l y ≤ 1.000 mg/l; y la segunda solución de grabado comprende al menos una concentración de Mn de ≥ 1,0 g/l y ≤ 25,0 g/l, una concentración de Mn (III) y de Mn (VII) de ≥ 0,05 g/l y ≤ 25,0 g/l, un pH de ≤ 1,0. Las soluciones de grabado del kit mencionado anteriormente pueden estar diseñadas en forma de soluciones listas para su uso, en las que las piezas de plástico simplemente deben ser sumergidas en, o pulverizadas con, o las soluciones pueden estar concentradas y ser complementadas, por ejemplo, con agua adicional directamente antes de su uso. La última realización podría facilitar los costes de la logística y el transporte.

En una realización preferida adicional, el kit de partes comprende al menos dos soluciones de grabado, en el que la primera y la segunda solución de grabado comprenden un pH ≤ 0,5 y el pH se ajusta al menos en parte mediante la presencia de ácido metansulfónico, fosfórico y sulfúrico, o mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el kit de partes puede comprender soluciones de grabado, en el que la primera solución de grabado comprende adicionalmente un estabilizante seleccionado entre el grupo que consiste en N'-(2-aminoetil)etan-1,2-diamina, dimetil-bis(oxiran-2-ilmetil)azanio, ácido hexanodioico, cloruro o mezclas de los mismos. Este estabilizante puede asegurar un gripado del metal mejor y más uniforme después del grabado, y puede ser capaz de reducir las huellas de las trayectorias en la etapa de metalización eléctrica.

En otro aspecto, el kit de partes puede comprender dos soluciones de grabado, en el que la densidad de la primera y la segunda solución de grabado es ≥ 1,5 g/cm^3 y ≤ 1,8 g/cm^3.

Con respecto a las características inventivas y las propiedades del kit de partes, se refieren especialmente a las propiedades y a las características del proceso inventivo, y viceversa. Por lo tanto, todas las características divulgadas para el proceso inventivo también deben considerarse como divulgadas para el kit de partes reivindicado, y viceversa. También se considera que una combinación de al menos dos realizaciones preferidas está en el ámbito de la invención, salvo que en la descripción se divulgue de otro modo.

Ejemplos

0. Métodos analíticos

0.1 Determinación analítica del Mn total

Se accedió a la concentración global de Mn mediante una valoración con una solución de sulfato de cinc 0,1 m.

0.2 Determinación analítica del Mn IV+

La concentración de Mn IV+ se determinó mediante una valoración con una solución de sulfato de Fe (III) 0,1 m o mediante curvas de calibración de UV/VIS.

0.3 Determinación analítica del Mn VII+/III+

La concentración de Mn VII+/III+ se determinó mediante una valoración con una solución de sulfato de Fe (III) 0,1 m o mediante curvas de calibración de UV/VIS.

0.4 Determinación analítica: prueba de descamado

La prueba de descamado se llevó a cabo según la DIN 40802.

0.5 Determinación analítica: prueba de despegado

La prueba de despegado se llevó a cabo según la DIN EN 4624.

1. Ejemplo 1 (grabado según la invención)

Antes del galvanizado de un plástico, se lleva a cabo un proceso de grabado en 2 etapas, en el que las superficies de plástico se ponen en contacto con dos soluciones de grabado diferentes. No se realiza ninguna etapa de aclarado entre ambas etapas de grabado.

1.1 Preparación de la primera solución de grabado (para la b1)

La primera solución de grabado se prepara usando la siguiente composición

Agua desmineralizada	45 ml/l
Solución de sulfato de Mn (II) al 10 %	120 ml/l
Ácido metansulfónico (MSA) al 70 %	300 ml/l
H_3PO_4 al 85 %	60 ml/l
H_2SO_4 concentrado	550 ml/l
Catalizador (Ag-MSA: 275 g/l de Ag)	2 ml/l
Estabilizante N'-(2-aminoetil)etan-1,2-diamina, dimetil-bis(oxiran-2-ilmetil)azanio; ácido hexanodioico	0,5 ml/l

La primera solución de grabado puede estar caracterizada por

Densidad	1,659 g/ml
pH	< 0

Antes de que pueda usarse la primera solución de grabado, al menos una parte del Mn^{2+} (0,5-6 g/l) es oxidada a un estado de oxidación de +IV. Esta oxidación se llevó a cabo durante 10 h a 2 A/dm^2/l (43 ºC, cátodo de acero inoxidable, ánodo de titanio platinizado). También es posible usar ánodos platinizados de Niob o MOX. Después de la oxidación, el color de la solución cambió desde un rosa claro hasta parduzco. Con objeto de mantener la concentración necesaria de Mn +IV en el baño para los tratamientos de grabado repetidos, puede aplicarse una corriente en estado estacionario de 0,5 A/l de la solución de grabado.

El tiempo de inmersión para las piezas de plástico en la solución de grabado 1 se estableció en 5 minutos.

1.2 Preparación de la segunda solución de grabado (para la etapa b2))

Agua desmineralizada	25 ml/l
Solución de sulfato de Mn (II) al 10 %	60 ml/l
MSA al 70 %	335 ml/l
H_3PO_4 al 85 %	55 ml/l
H_2SO_4 concentrado	470 ml/l

La segunda solución de grabado puede estar caracterizada por

Densidad	1,66 g/ml
pH	< 0

Antes de que pueda usarse la segunda solución de grabado, al menos una parte del Mn^{2+} (aprox. 1 g/l) es oxidada a un estado de oxidación de +VII/+III. Esta oxidación se llevó a cabo durante 6 h a 20 A/dm^2/l (70 ºC, cátodo de acero inoxidable, ánodo de titanio platinizado). Después de la oxidación, el color de la solución cambió desde un rosa claro hasta púrpura. Con objeto de mantener la concentración necesaria de Mn +VII/+III en el baño para los tratamientos de grabado repetidos, puede aplicarse, por ejemplo, una corriente de 0,5 A/l de la solución de grabado una vez por semana durante dos horas.

El tiempo de inmersión para las piezas de plástico en la solución de grabado 1 se estableció en 5 minutos.

1.3 Galvanizado de las partes grabadas según la invención:

En primer lugar se grabaron 5 partes de ABS difíciles de grabar poniendo en contacto las partes con la solución de grabado 1 y, sin aclarar, con la solución de grabado 2 (como se ha definido anteriormente).

Las piezas de plástico grabadas inventivamente se galvanizaron electrolíticamente según la siguiente secuencia de proceso convencional:

Activación:
cuádruple aclarado / reductor / doble aclarado / preinmersión / activador / doble aclarado

Galvanizado:
acelerante / doble aclarado / niquelado químico / doble aclarado / inmersión en cobre / aclarado / golpe de cobre previo al galvanizado / aclarado / cobre brillante / doble aclarado / níquel semibrillante / doble aclarado / níquel brillante / doble aclarado / níquel microporoso / doble aclarado / cromo / doble aclarado / secado

El depósito resultante era uniforme y cubría completamente las piezas de plástico sin ningún defecto. La adhesión de la capa depositada fue determinada mediante una prueba de descamado y reveló unos valores de al menos 10 N/mm^2.

En comparación con un proceso de grabado convencional en una única etapa, las imágenes de la superficie mediante REM de las piezas de plástico galvanizadas inventivamente revelaron un resultado de galvanizado más uniforme. Parece que se grabaron más completamente el butadieno y que los completamente grabados parecían estar diseminados homogéneamente y ser más profundos. Como consecuencia, se obtiene una mejor adhesión de la capa metálica.

Se llevaron a cabo pruebas de descamado sobre las piezas de plástico galvanizadas grabadas según la invención. La prueba fue llevada a cabo por 3 personas independientes. Se descamó una superficie definida con una herramienta y se evaluó la fuerza que era necesaria para separar la capa de cobre del plástico. El resultado se clasificó como adecuado sí tenía que aplicarse una fuerza considerable con objeto de separar las capas. La adhesión de las partes con un doble grabado se consideraba adecuada, mientras que la mayor parte de las partes con un grabado único no la superaron (fácil deslaminado). Las capas depositadas sobre plástico con un grabado doble generalmente estaban exentas de deslaminados y mostraban una buena fuerza adhesiva de la capa metálica.

II. Ejemplo 2 (según la invención)

II. 1 Preparación de la primera solución de grabado (para la etapa b1))

La primera solución de grabado se prepara usando la siguiente composición

Agua desmineralizada	125 ml/l
Solución de sulfato de Mn (II) al 10 %	120 ml/l
MSA al 70 %	200 ml/l
H_3PO_4 al 85 %	60 ml/l
H_2SO_4 concentrado	600 ml/l
Catalizador (Ag-MSA: 275 g/l de Ag)	4 ml/l
Estabilizante N'-(2-aminoetil)etan-1,2-diamina, dimetil-bis(oxiran-2-ilmetil)azanio; ácido hexanodioico	0,5 ml/l

La primera solución de grabado puede estar caracterizada por

Densidad	1,658 g/ml
pH	< 0

Antes de que pueda usarse la primera solución de grabado, al menos una parte del Mn^{2+} (0,5-6 g/l) es oxidada a un estado de oxidación de +IV. Esta oxidación se llevó a cabo durante 10 h a 2 $A/dm^2/l$ (43 ºC, cátodo de acero inoxidable, ánodo de titanio platinizado). Después de la oxidación, el color de la solución cambió desde un rosa claro hasta parduzco. Con objeto de mantener la concentración necesaria de Mn +IV en el baño para los tratamientos de grabado repetidos, puede aplicarse una corriente en estado estacionario de 0,5 A/l de la solución de grabado.

II.2 Preparación de la segunda solución de grabado (para la etapa b2))

Agua desmineralizada	135 ml/l
Solución de sulfato de Mn (II) al 10 %	120 ml/l
MSA al 70 %	230 ml/l
H_3PO_4 al 85 %	30 ml/l
H_2SO_4 concentrado	645 ml/l
Fluorotensioactivo fuerte no iónico	0,4 ml/l
Trietanolamina	2 ml/l

La segunda solución de grabado puede estar caracterizada por

Densidad	1,675 g/ml
pH	< 0

Antes de que pueda usarse la segunda solución de grabado, al menos una parte del Mn^{2+} (aprox. 1 g/l) es oxidada a un estado de oxidación de +VII/+III. Esta oxidación se llevó a cabo durante 6 h a 0,025 $A/dm^2/l$ (70 ºC, cátodo de acero inoxidable, ánodo de titanio platinizado). Después de la oxidación, el color de la solución cambió desde un rosa claro hasta púrpura. Con objeto de mantener la concentración necesaria de Mn +VII/+III en el baño para los tratamientos de grabado repetidos, puede aplicarse, por ejemplo, una corriente de 0,5 A/l de la solución de grabado una vez por semana durante dos horas.

II.3 Galvanizado de las partes grabadas según la invención:

En primer lugar se grabaron 5 partes de ABS difíciles de grabar poniendo en contacto las partes con la solución de grabado 1 y, sin aclarar, con la solución de grabado 2 (como se ha definido anteriormente).

Las piezas de plástico grabadas inventivamente se galvanizaron electrolíticamente según la siguiente secuencia de proceso convencional:

Activación:
cuádruple aclarado / reductor / doble aclarado / preinmersión / activador / doble aclarado

Galvanizado:
acelerante / doble aclarado / niquelado químico / doble aclarado / inmersión en cobre / aclarado / golpe de cobre previo al galvanizado / aclarado / cobre brillante / doble aclarado / níquel semibrillante / doble aclarado / níquel brillante / doble aclarado / níquel microporoso / doble aclarado / cromo / doble aclarado / secado

Las capas depositadas estaban exentas de deslaminado y mostraban una buena fuerza adhesiva.

III. Ejemplo comparativo-grabado convencional de $Mn^{3+/7+}$

Se llevó a cabo un galvanizado convencional sobre plástico en dos piezas de plástico difíciles de grabar usando un proceso de grabado de una única etapa. La etapa de grabado se llevó a cabo usando la siguiente composición del baño:

Agua DI	180 ml/l
Solución de sulfato de Mn (II) al 10 %	60 ml/l
MSA al 70 %	230 ml/l
H_3PO_4 al 85 %	30 ml/l
H_2SO_4 concentrado	645 ml/l

La densidad del baño de grabado era de 1,65 g/cm^3 y el tiempo de grabado se estableció en 10 minutos. El procedimiento de galvanizado era el mismo que el proporcionado anteriormente.

El galvanizado metálico sobre la pieza de plástico es muy poco homogéneo y la capa se descama fácilmente de la superficie de plástico.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la metalización de superficies de plástico que comprende al menos las etapas de

a) limpieza,
b) grabado,
c) aclarado,
d) activación y
e) metalización,

caracterizado por que
la etapa de grabado b) es un proceso de dos fases, en el que en una primera etapa de grabado b1) las superficies de plástico se ponen en contacto con una primera solución de grabado que comprende al menos iones de Mn (IV) y, en una segunda etapa de grabado b2), las superficies de plástico se ponen en contacto con una solución de grabado que comprende al menos iones de Mn (III) y de Mn (VII).

2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la concentración de los iones de Mn (IV) en la primera etapa de grabado b1) es ≥ 0,5 g/l y ≤15 g/l, y la concentración de los iones de Mn (III) y de Mn (VII) en la segunda etapa de grabado b2) es ≥ 0,05 g/l y ≤20 g/l.

3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura del baño en la primera etapa de grabado b1) es ≥ 20 ºC y ≤ 60 ºC y la temperatura del baño en la segunda etapa de grabado b2) es ≥ 30 ºC y ≤ 80 ºC.

4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el pH de ambas soluciones de grabado en las etapas de grabado b1) y b2) es ≤ 1,0.

5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las soluciones de grabado en las etapas b1) y b2) comprende al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido metansulfónico o combinaciones de los mismos.

6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el baño de la etapa de grabado b1) comprende adicionalmente un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en Ag, Bi, Pd, Co o mezclas de los mismos.

7. Proceso según la reivindicación 6, en el que la concentración del ion metálico adicional en el baño de la etapa de grabado b1) es ≥ 50 mg/l y ≤ 1.000 mg/l.

8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la densidad de los baños de grabado en las etapas de grabado b1) y b2) es ≥ 1,5 g/cm^3 y ≤ 1,8 g/cm^3.

9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de iones de Mn (IV) en la etapa de grabado b1) y la concentración de iones de Mn (III) y de Mn (VII) en la etapa de grabado b2) se ajusta electroquímicamente mediante la oxidación de soluciones que comprenden al menos una o más sales de Mn (II).

10. Proceso según la reivindicación 9, en el que la concentración global de Mn del baño de la etapa de grabado b1) es ≥ 3,0 g/l y ≤ 20,0 g/l y en la etapa de grabado b2) es ≥ 0,1 g/l y ≤ 25,0 g/l.

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9-10, en el que la sal de Mn (II) de los baños de las etapas de grabado b1) y b2) se selecciona entre el grupo que consiste en sulfato de Mn (II), metansulfonato de Mn (II), metandisulfonato de Mn (II) o mezclas de las mismas.

12. Kit de partes que comprende al menos dos soluciones de grabado adecuadas para el pretratamiento de una superficie en procesos de galvanizado electroquímico en plástico, **caracterizado por que** el kit comprende al menos una primera y una segunda soluciones de grabado, en donde la primera solución de grabado comprende al menos:

una concentración de Mn de ≥ 3,0 g/l y ≤ 20,0 g/l,
una concentración de Mn (IV) de ≥ 0,5 g/l y ≤ 8,0 g/l,
un pH de ≤ 1,0,
un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en Ag, Bi, Pd, Co a una concentración de ≥ 50 mg/l y ≤ 1.000 mg/l;

y la segunda solución de grabado comprende al menos

una concentración de Mn de ≥ 1,0 g/l y ≤ 25,0 g/l,
una concentración de Mn (III) y de Mn (VII) de ≥ 0,05 g/l y ≤ 25,0 g/l,

un pH de ≤ 1,0.

13. Kit de partes según la reivindicación 12, en el que la primera y la segunda soluciones de grabado comprenden un pH ≤ 0,5 y el pH se ajusta al menos en parte por la presencia de ácidos metansulfónico, fosfórico y sulfúrico o mezclas de los mismos.

14. Kit de partes según cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en el que la primera solución de grabado comprende adicionalmente un estabilizante seleccionado entre el grupo que consiste en N'-(2-aminoetil)etan-1,2-diamina, dimetil-bis(oxiran-2-ilmetil)azanio, ácido hexanodioico, cloruro o mezclas de los mismos.

15. Kit de partes según cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en el que la densidad de la primera y de la segunda soluciones de grabado es ≥ 1,5 g/cm^3 y ≤ 1,8 g/cm^3.