

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 698**

51 Int. Cl.:

C23C 18/18 (2006.01)

C23C 18/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2015 PCT/FR2015/052753**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16071598**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2015 E 15788171 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3215653**

54 Título: **Procedimientos de metalización de piezas de plástico**

30 Prioridad:

04.11.2014 FR 1460644

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

25.11.2019

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

Erasmusstraße 20

10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

BROUZES, ALEXANDRE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 732 698 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

Procedimientos de metalización de piezas de plástico

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para impedir la metalización de un soporte de al menos una pieza de plástico sometida a un proceso de metalización, que comprende las etapas sucesivas de oxidación de la superficie de dicha pieza, de activación de la superficie oxidada y de deposición química y/o electroquímica de metal sobre la superficie activada, caracterizado porque comprende una etapa de puesta en contacto de dicho soporte, antes de dicha etapa de oxidación, con una solución inhibidora que comprende al menos un inhibidor de metalización específico. La invención también se refiere a un procedimiento de metalización selectiva de una pieza de plástico asociada a un soporte, que comprende la puesta en contacto de dicha pieza con dicha solución inhibidora.

Estado de la técnica

15 Se sabe metalizar los materiales plásticos para darles propiedades estéticas, eléctricas o mecánicas concretas, con vistas a una utilización de estas piezas, por ejemplo, en la industria cosmética, textil, automovilística, aeronáutica, electrónica o electrodomésticos. Estando constituido el material a metalizar por un polímero no conductor, los procesos de metalización industrial comprenden una serie de etapas destinadas a modificar su superficie a fin de permitir la deposición de un revestimiento metálico que puede ser de naturaleza variada. Estas etapas tienen por objeto garantizar una adherencia óptima entre el sustrato plástico y el metal, a fin de compensar la acumulación de tensiones en la interfase plástico/metal, debido principalmente a las diferencias en los coeficientes de dilatación, y evitar así eventuales deslaminaciones.

20 El procedimiento tradicional de metalización, por lo tanto, comprende remojar el sustrato sucesivamente en diferentes baños, destinados a realizar una o más reacciones químicas en la superficie de la muestra. Un ejemplo de una secuencia clásica comprende las etapas siguientes:

- Preparación y limpieza de la muestra, para mejorar su humectabilidad en la etapa siguiente,
- Ataque oxidante de la muestra (satinado) lo que permite crear en la superficie una micro-rugosidad que favorece el anclaje posterior del metal, generalmente con ayuda de un baño de ácido sulfúrico a 40-70°C que contiene cromo VI,
- Neutralización del cromo VI en exceso (que constituye un veneno del catalizador utilizado más adelante), por ejemplo, por reducción en cromo III utilizando un agente reductor como la hidracina.
- Activación de la superficie mediante el depósito de un catalizador, generalmente un coloide de paladio/estaño formado de partículas que tienen un núcleo Pd/Sn rodeado por una envoltura de iones Sn^{2+} neutralizados por iones Cl^- : estas partículas se difunden en los microporos presentes en la superficie del plástico y se adsorben químicamente en ellos, permitiendo catalizar la reacción posterior de la deposición química.
- Aceleración por inmersión de la muestra en un baño, generalmente de ácido sulfúrico, lo que permite oxidar los iones Sn II a iones Sn IV y liberar las partículas de paladio adsorbidas.
- 35 • Deposición química de una capa metálica, por inmersión de la muestra en una solución acuosa de sal metálica (cobre o níquel, por ejemplo) que contiene un agente reductor, como el hipofosfito de sodio, lo que permite la reducción de iones metálicos en los gérmenes de Pd/Sn adsorbidos después en toda la superficie de la muestra,
- Engrosamiento de la capa metálica así obtenida, por vía electrolítica.

40 Las etapas anteriores puede ir seguido además de una o más etapas intermedias de enjuague con agua o con ayuda de soluciones acuosas. Se tendrá en cuenta además que algunos procesos de metalización denominados chapado directo (o "direct plating") no incluyen ninguna etapa de deposición química.

Para llevar a cabo sucesivamente estos diferentes tratamientos, las piezas se colocan en soportes (o marcos) que se mueven de un baño a otro, posiblemente pasando por etapas intermedias de enjuague. Por lo general, estos soportes consisten en un núcleo de metal recubierto de plástico, por ejemplo PVC.

45 Uno de los problemas encontrados durante la metalización de las piezas de plástico en un soporte proviene de la exposición simultánea de las piezas de plástico y los soportes en cada una de las etapas, lo que puede llevar a la metalización del soporte. Industrialmente, sin embargo, es importante que los soportes de las piezas no se metalicen. De hecho, si el soporte está metalizado, será necesario prever una etapa posterior de desmetalización, que induzca costes no deseados, así como un consumo excesivo de productos químicos. Además, la presencia de metal en los soportes provoca la aparición de defectos de metalización relacionados con los soportes que se vuelven conductores. Esta etapa adicional también afecta negativamente a la productividad del proceso de metalización. Además, generalmente se lleva a cabo utilizando ácido clorhídrico, ácido nítrico o decapado electrolítico en medio básico. Se comprende que algunos de estos tratamientos pueden ser tóxicos para el medio ambiente. Por último,

cuando el soporte se metaliza al mismo tiempo que las piezas, no es posible evaluar correctamente la cantidad de reactivo a aplicar, ya que no se conoce la tasa de recubrimiento del soporte, lo que puede llevar a la deposición de una capa de metal demasiado fina en la superficie de las piezas.

5 Además, por razones técnicas o estéticas, puede ser necesario metalizar solo parcialmente algunas piezas, especialmente cuando incluyen elementos impresos que no deben metalizarse. Para ello, actualmente se utilizan varios métodos. Uno de ellos, llamado de "bi-inyección", consiste en inyectar dos o más materiales durante la fabricación de la pieza, metalizándose uno de los materiales menos que el otro u otros. Otro método se basa en la utilización de una pintura económica que permite conservar las piezas recubiertas en estado bruto.

10 Hasta la fecha, el método más corrientemente utilizado para impedir la metalización del soporte consiste en acondicionar el soporte y la pieza a metalizar en el baño de satinado. De hecho, después de un tiempo de ataque más o menos largo por el baño de satinado, el soporte generalmente de PVC se vuelve más rugoso que la pieza a metalizar. Esta rugosidad permite absorber en el soporte el cromo hexavalente que constituye un veneno para los baños de metalización química. Por lo tanto, el cromo actúa en el baño de deposición química como agente protector del soporte.

15 Sin embargo, las exigencias medioambientales, la salud y las nuevas regulaciones restringen cada vez más el uso de cromo hexavalente, que es tóxico para los seres humanos y el medio ambiente, e impulsan la aplicación de procedimientos de metalización alternativos que no llevan cromo. Por lo tanto, se ha propuesto sustituir las soluciones de iones de permanganato por baños de satinado convencionales. En este contexto, conviene por consiguiente poner también a punto otras técnicas distintas del "envenenamiento" con cromo hexavalente, para
20 permiten evitar la metalización de los soportes.

La solicitud de patente WO 2013/135862 describe un procedimiento de metalización para superficies de plástico sin cromo, en el que los soportes se tratan con iones yodato, preferentemente en una fase avanzada del procedimiento, para evitar su metalización. Se entiende que esta etapa de procesamiento puede afectar la posterior adherencia del metal a las piezas que, siendo solidarias con los soportes, se tratan simultáneamente, o sea evitan la metalización
25 de las piezas. Además, en este procedimiento, las piezas a metalizar también se someten a un tratamiento previo utilizando un derivado de glicol, como el acetato de 2-(2-etoxietoxi)etilo o butoxietanol. Además aumenta el costo del proceso y afecta su impacto medioambiental, es probable que este tratamiento previo favorezca también la metalización del soporte. El documento US 3.619.243 describe un procedimiento para evitar la metalización de un soporte de al menos una pieza de plástico que comprende la puesta en contacto del soporte en plastisol (a base de PVC) con un inhibidor de tipo formamida antes de depositar la pieza por ejemplo en ABS sobre el soporte, de oxidar
30 la superficie con un ácido, de activar y finalmente de ponerla en un baño electroquímico.

Por lo tanto, subsiste la necesidad de disponer de un procedimiento sencillo, poco costoso y que no genere compuestos orgánicos volátiles, que permita metalizar selectivamente piezas de plástico no conductoras, es decir, impedir la metalización del soporte o de una parte de estas piezas, sin afectar la calidad o la resistencia mecánica
35 del depósito metálico.

Resumen de la invención

Sorprendentemente, ha parecido al solicitante que esta necesidad podría satisfacerse utilizando determinados compuestos específicos como inhibidores de metalización. Además, estos compuestos se pueden usar indistintamente en procesos de metalización con o sin cromo, y en procesos que usan o no paladio en la etapa de
40 activación de la superficie de las piezas de plástico.

La invención se refiere a un método para impedir la metalización de un soporte de al menos una pieza de plástico sometida a un proceso de metalización según la reivindicación 1.

También se refiere a un método de metalización selectiva de una pieza de plástico asociada a un soporte según la reivindicación 7.

45 Descripción detallada de la invención

Definiciones

Según la presente invención, se entiende por "piezas de plástico" los objetos cuya superficie está hecha de un material plástico (polímero) no conductor. Estos objetos pueden estar enteramente constituidos por una o más capas de material polimérico no conductor o pueden estar constituidos de materiales metálicos y/o vítreos y/o de un
50 material polimérico conductor recubierto con una o más capas de material polimérico no conductor.

Además, el término "soporte" o "marco" designa un sistema metálico que está adaptado para permitir la realización de al menos algunas etapas de un proceso de metalización de una pieza o, con preferencia, simultáneamente para un gran número de piezas.

Las piezas de plástico utilizadas en el proceso de metalización según la presente invención pueden comprender un material plástico no conductor seleccionado entre los polímeros termoplásticos y los polímeros termoendurecibles, de origen natural o sintético, seleccionados entre las resinas epoxi, ABS (copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno); una poliamida; policarbonato; un poliéster tal como poli(metacrilato de metilo), poli (tereftalato de etileno) y poli (tereftalato de butileno); una poliéter imida; poli(fluoruro de vinilideno); una polieteretercetona; una poliolefina tal como polietileno o polipropileno; poli(oximetileno); poliestireno; poli(sulfuro de fenileno); y una mezcla de dichos polímeros. En concreto, el material plástico no conductor puede ser ABS, una poliamida, un policarbonato o una mezcla de dichos polímeros. Más concretamente, está hecho de ABS o una mezcla de ABS/policarbonato. Según una realización de la invención, este material plástico puede comprender, además del polímero o polímeros que lo forman, una o más cargas orgánicas y/o inorgánicas destinadas especialmente a reforzarlo, tales como la sílice, fibras de carbono, fibras de vidrio o fibras de aramida (especialmente PPD-T). Estas piezas se utilizan especialmente en el campo de la automoción o también como componentes del envasado de productos cosméticos o elementos sanitarios.

Por su parte, el soporte está hecho o recubierto de un material plástico distinto del que forma la superficie de las piezas, generalmente hecho de al menos un polímero mezclado con uno o más plastificantes, en concreto cloruro de polivinilo o PVC.

En un modo de realización, las piezas de plástico comprenden áreas que se desea que no se metalicen. En este caso, la solución inhibidora utilizada según la invención puede ponerse en contacto con las piezas después de enmascarar las partes a preservar. En esta realización, se prefiere usar una máscara de PVC u otro material que tenga más afinidad con la solución inhibidora que el material plástico que constituye las piezas. Alternativamente, la superficie de las piezas puede comprender al menos dos zonas hechas de diferentes materiales, obtenidas, por ejemplo, por inyección múltiple. La diferencia en la afinidad de estos materiales por la solución inhibidora conduce entonces a una metalización selectiva de determinadas partes de las piezas. De este modo es posible metalizar selectivamente las piezas que tienen una parte de la superficie hecha de un material plástico que comprende ABS o una mezcla de ABS/policarbonato y otra parte de la superficie que comprende policarbonato. El procedimiento de inyección múltiple permite obtener piezas que presentan una zona transparente o translúcida y una zona opaca, u obtener una parte de dos componentes que tiene más ventajas económicamente que dos componentes ensamblados mecánicamente. En otro modo de realización, la solución inhibidora se usa según la invención para evitar la metalización del soporte de las piezas de plástico. En este caso, se pone en contacto con todo el soporte, ya sea antes de que se fije a las piezas o una vez fijado a las piezas. De hecho, se ha observado que la solución inhibidora utilizada según la invención tiene una mayor afinidad por el PVC que constituye el soporte que por los materiales poliméricos que forman la superficie de las piezas que se van a metalizar, por lo que no es necesario tratar el soporte por separado. Bien entendido que estas dos realizaciones pueden combinarse. En la práctica, se prefiere que el conjunto formado por las piezas y su soporte se sumerja en la solución inhibidora según la invención. Esto da como resultado una ausencia de metalización del soporte así como posiblemente partes de la pieza a preservar.

Según un modo de realización preferido, el proceso de metalización según la invención comprende el conjunto de las etapas sucesivas siguientes:

- a) Fijación de las piezas a metalizar en el soporte;
- b) Limpieza, especialmente desengrase, de piezas;
- c) Oxidación de la superficie de dichas piezas;
- d) Activación de la superficie de dichas piezas;
- e) opcionalmente, deposición química de metal sobre dicha superficie;
- f) Deposición electrolítica de metal.

En este caso, la etapa que consiste en poner la solución inhibidora en contacto con la pieza de trabajo y/o con el soporte se lleva a cabo antes de la etapa (c), posiblemente antes de la etapa (b), o incluso antes de la etapa (a). Es preferible que esta etapa se lleve a cabo entre las etapas (b) y (c) mencionadas anteriormente. Alternativamente, se puede llevar a cabo durante las etapas (a) y/o (b).

La etapa (b) es una etapa de limpieza o desengrase bien conocida por los expertos en la técnica; especialmente, puede llevarse a cabo mediante un baño ligeramente alcalino.

La etapa (c) anterior consiste en un tratamiento oxidante, utilizando una solución oxidante especialmente a base de ácido nítrico, clorhídrico o sulfúrico, un permanganato, un clorato, un nitrato, un peróxido, un reactivo de Fenton, cromo hexavalente y/u ozono. Se prefiere no utilizar cromo hexavalente en esta etapa. Más preferentemente, la solución oxidante es una solución permanganato de sodio o de potasio (mejor de sodio) que permite conferir a la superficie del soporte y de las piezas una rugosidad fina, generalmente inferior a 0,1 μm , y al mismo tiempo crear funciones oxigenadas en la superficie de las piezas, convenientemente funciones quelantes de tipo ácido

carboxílico. Además, se prefiere que la solución oxidante tenga un pH ácido, por ejemplo, inferior a 2 o incluso inferior a 1. Esta etapa se puede llevar a cabo sumergiendo el soporte fijado a las piezas en un baño de solución oxidante durante un período de, por ejemplo, 1 a 60 minutos, convenientemente de 5 a 30 minutos. La temperatura del baño puede estar comprendida entre 20 y 40°C.

5 En la etapa (d), se crean partículas de metal catalítico en la superficie de las piezas previamente oxidadas. Estas se pueden elegir entre partículas de cobre, plata, oro, níquel, platino, paladio, iridio, rodio o cobalto. Según una realización preferida de la invención, estas partículas pueden crearse en la superficie de las piezas que se van a metalizar aplicando en esta última una solución que contiene uno de los metales mencionados anteriormente, preferentemente cobre o níquel, en forma de sal con un ion tetrafluoroborato, sulfato, bromuro, fluoruro, yoduro, 10 nitrato, fosfato o cloruro, por ejemplo, preferentemente con un ion sulfato o cloruro. Esta solución tiene preferentemente un pH mayor que 7 y convenientemente entre 9 y 11, preferentemente entre 10 y 11. Es preferible que este pH se consiga agregando amoníaco a la solución metálica en lugar de hidróxido de sodio. Además, según una realización preferida de la invención, la solución metálica no contiene agente complejante orgánico. Las piezas a metalizar pueden empaparse en la solución metálica durante un período de un minuto a una hora, por ejemplo, de 15 10 a 20 minutos. Al final de esta etapa, los grupos orgánicos presentes en la superficie de las piezas como resultado del tratamiento oxidante se unen por quelación o complejación a los iones metálicos aplicados se durante la etapa (d).

En otra realización de la invención, la superficie de las piezas a metalizar puede recubrirse con una solución de coloide metálico en la etapa (d). Se usa convenientemente un coloide de Pd/Sn obtenido convencionalmente por 20 reducción de cloruro de paladio usando cloruro de estaño (II) en presencia de un ácido fuerte tal como el ácido clorhídrico. En este caso, la etapa (d) generalmente se descompone en una subetapa de activación, descrita anteriormente, seguida de una subetapa de aceleración, que consiste en sumergir la pieza a metalizar, previamente activada, en un baño, especialmente de ácido sulfúrico, lo que permite oxidar los iones Sn II a iones Sn IV y liberar las partículas de paladio adsorbidas.

25 Al final de la etapa (d), la superficie de las piezas a metalizar está recubierta con gérmenes de un metal catalítico y, por lo tanto, puede someterse opcionalmente a la etapa (e) de deposición química o, de lo contrario, directamente a la etapa (f) de deposición electroquímica. En la etapa (e), las piezas generalmente se sumergen de antemano en una solución reductora básica que contiene al menos un agente reductor tal como borohidruro de sodio, hidrazina, hipofosfito de sodio o dimetilaminoborano. Esta solución puede contener además una sal del metal a depositar en 30 las piezas, o ir seguida una etapa de aplicación de una solución que contenga esta sal. Generalmente se trata de un sulfato de un catión metálico seleccionado entre los iones de plata, oro, cobalto, cobre, hierro, níquel, paladio y platino, prefiriéndose los iones de níquel y cobre en esta invención. Las soluciones usadas en la etapa (e) pueden comprender además un agente complejante y/o un agente regulador del pH. Se prefiere que la etapa de reducción se lleve a cabo a pH muy básico, generalmente entre 11 y 13, y a una temperatura entre 30 y 50°C.

35 Al final de la etapa (e), se obtiene una pieza metalizada, cuya capa metálica superficial puede engrosarse por electrólisis, de acuerdo con la etapa (f), según procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. Alternativamente, la etapa (f) se puede llevarse a cabo directamente después de la etapa (d).

40 Todas las soluciones empleadas en el proceso descrito anteriormente son soluciones acuosas. Además, las etapas (b), (c), (d) y (e) se llevan a cabo por inmersión de las piezas y el soporte en baños que comprenden los reactivos adecuados para llevar a cabo cada etapa, aunque es posible, alternativamente, aplicar las soluciones descritas anteriormente por pulverización.

45 El procedimiento descrito anteriormente puede comprender además otras etapas intermedias, tales como etapas de enjuague de piezas, especialmente con agua a la que se añade opcionalmente detergente y/o una base, o una etapa de tratamiento con la ayuda de un agente reductor, especialmente entre las etapas (c) y (d), en concreto cuando el tratamiento oxidante se lleva a cabo con cromo hexavalente o un permanganato de metal alcalino.

50 Como se indicó anteriormente, se aplica una solución inhibidora al soporte y posiblemente a las piezas aguas arriba de la etapa (c). Esta solución comprende al menos un inhibidor de la metalización elegido entre los compuestos a base de azufre y específicamente entre sulfito de sodio, tiourea, tioles, tioéteres, compuestos que llevan al menos un grupo tiol y/o tiazolilo y mezclas de los mismos. Entre esta lista, se prefieren los compuestos orgánicos de azufre y, más concretamente, los tioles, los tioéteres y los compuestos que llevan al menos el grupo tiol y/o tiazolilo. El inhibidor de la metalización puede estar opcionalmente asociado al menos a un inhibidor complementario seleccionado entre: el ácido oxálico, una sal de plomo, una sal de cadmio, una sal de estaño, una sal de aluminio, urea, nitrato de talio, tetrafluoroborato de 4-nitrobenzenodiazonio y ácido 4-aminobenzoico. Los inhibidores complementarios en forma de sales pueden estar formados por sales orgánicas o inorgánicas, especialmente 55 sulfato, nitrato, oxalato o acetato, sin que esta lista sea restrictiva. Entre los inhibidores de metalización mencionados anteriormente, se prefiere utilizar tioles y tioéteres, en particular tioéteres heterocíclicos aromáticos tales como mercaptobenzotiazol. La solución inhibidora contiene convenientemente una concentración de inhibidor que representa de 0,01 g/l (0,0001% m) a 10 g/l (0,1% m), por ejemplo de 0,01 g/l (0,0001% m) a 10 g/l (0,1% m), en peso con respecto al volumen total de la composición.

En un modo de realización, la solución que comprende el inhibidor de la metalización tiene un pH comprendido entre 0,5 y 6 y preferentemente entre 1 y 3. Dicha solución, por lo tanto, comprende preferentemente un compuesto que regula el pH a este valor, que se selecciona convenientemente entre ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

- 5 En un modo de realización, la solución inhibidora comprende además al menos un agente viscosificante que puede elegirse especialmente entre los hidrocoloides tales como los derivados de celulosa, especialmente carboximetilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa; gelatina; extractos de algas tales como agar-agar, alginatos y carrageninas; polímeros sintéticos tales como alcohol polivinílico, poliésteres de ácido acrílico y metacrílico, incluido el polimetacrilato de hidroxietilo, y las sales de poli(ácido acrílico) y poli(ácido metacrílico); almidón y sus derivados;
- 10 galactomananos tales como la goma guar; y sus mezclas, sin que esta lista sea restrictiva.

La invención se entenderá mejor a la luz de los ejemplos siguientes, que se dan con a título de ilustración solamente y no tienen por objeto limitar el alcance de esta invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Procedimiento de metalización utilizando cromo (activación sin paladio)

- 15 Se prepara una muestra para metalizar fijando una pieza de referencia en ABS en un soporte de PVC convencional. Después de desengrasar, la muestra (soporte + pieza) se coloca durante 20 minutos en un baño que contiene 40 g/l de mercaptobenzotiazol, 100 ml/l de ácido sulfúrico (95%) y 25 g/l de carboximetilcelulosa. El baño se termostata a 40°C. Luego la muestra se sumerge en un baño de satinado calentado a 65°C, durante 10 minutos, comprendiendo el baño 400 g/l de ácido sulfúrico y 400 g/l de ácido crómico, después en una solución de hidracina a 10 g/l. Luego
- 20 se sumerge en un baño de catálisis mantenido a 30°C, que contiene un coloide de Pd/Sn en una cantidad suficiente para obtener una concentración de paladio de 30 ppm en el baño, después en un baño de aceleración a 50°C a base de ácido sulfúrico. Se procede a continuación a la deposición química de níquel en una solución acuosa que contiene 10 g/l de sulfato de níquel, 10 g/l de hipofosfito de sodio, 50 g/l de amoníaco al 33%, hasta obtener una deposición de 0,3 µm en la superficie de la pieza.
- 25 No se observa metalización del soporte.

Ejemplo 2: Procedimiento de metalización sin cromo (activación sin paladio)

- Una pieza en ABS así como una pieza de dos materiales que presentan a la vez zonas de ABS/PC y zonas de PC se fijan en un soporte de PVC plastificado. Después de desengrasar, el conjunto se empapa en una solución que
- 30 contiene 8 g/l de mercaptobenzotiazol, 100 ml/l de ácido fosfórico (85%) y 25 g/l de carboximetilcelulosa durante 15 minutos. El baño está regulado a 40°C. Después del enjuague, el conjunto se sumerge durante 10 minutos en un baño de satinado que contiene permanganato de sodio y ácido fosfórico. Después del enjuague, el conjunto se empapa durante 5 minutos en un baño de activación que contiene sulfato de cobre pentahidratado y amoníaco y, después de un nuevo enjuague, en una solución reductora que contiene borohidruro de sodio e hidróxido de sodio. Por último, el conjunto se sumerge en un baño de cobreado químico, que incluye cobre, EDTA, hidróxido de sodio y
- 35 formaldehído (Circuposit 3350-1 de ROHM & HAAS).

Al final de este proceso, no se observa ningún rastro de metalización en el soporte ni en la zona de policarbonato de las piezas bi-inyectadas, mientras que la pieza de referencia en ABS y las zonas en ABS/PC de las piezas de dos materiales están completamente metalizadas.

Ejemplo 3: Procedimiento de metalización sin cromo (activación con paladio)

- 40 Una pieza de ABS así como una pieza de dos materiales que presentan a la vez zonas de ABS/PC y zonas de PC se fijan en un soporte de PVC plastificado. Después de desengrasar, el conjunto se empapa en una solución que contiene 12 g/l de (2-cloro-1,3-tiazol-5-il)metanol, 100 ml/l de ácido fosfórico (85%) y 25 g/l de carboximetilcelulosa durante 15 minutos. El baño está regulado a 40°C. Después del enjuague, el conjunto se sumerge durante 10 minutos en un baño de satinado que contiene permanganato de sodio y ácido fosfórico. Después de enjuagar, el
- 45 conjunto se remoja durante 3 minutos en un baño de activación de paladio que comprende 250 ml/l de ácido clorhídrico y 38 ml/l de mezcla de paladio y cloruro de estaño (catalizador 9F de ROHM & HAAS). Después de un nuevo enjuague, el conjunto se sumerge en un baño llamado de aceleración, a base de ácido sulfúrico.

- Al final de este proceso, no se observa ningún rastro de metalización en el soporte ni en la zona de policarbonato de las piezas bi-inyectadas, mientras que la pieza de referencia en ABS y las zonas en ABS/PC de las piezas de dos
- 50 materiales están completamente metalizadas.

Ejemplo 4 (comparativo): Procedimiento de metalización sin cromo (activación sin paladio)

Una pieza en ABS así como una pieza de dos materiales que presentan a la vez zonas de ABS/PC y zonas de PC se fijan en un soporte de PVC plastificado. Después del desengrasado, el conjunto se sumerge durante 10 minutos en un baño de satinado que contiene permanganato de sodio y ácido fosfórico. Después del enjuague, la mezcla se

empapa durante 5 minutos en un baño de activación que contiene sulfato de cobre pentahidratado y amoníaco y, después de enjuagar, en una solución reductora que contiene borohidruro de sodio e hidróxido de sodio. Por último, el conjunto se sumerge en un baño de cobreado químico, que contiene cobre, EDTA, hidróxido de sodio y formaldehído (Circuposit 3350-1 de ROHM & HAAS).

- 5 Al final de este proceso, se constata que una parte del soporte está metalizada y también se observan trazas de metalización en las zonas de policarbonato de las piezas de dos materiales.

Las piezas de referencia y las zonas en ABS/PC de las piezas de dos materiales están completamente metalizadas.

Ejemplo 5 (comparativo): Proceso de metalización sin cromo (activación con paladio)

- 10 Una pieza en ABS así como una pieza de dos materiales que presentan a la vez zonas de ABS/PC y zonas de PC se fijan en un soporte de PVC plastificado. Después del desengrasado, el conjunto se sumerge durante 10 minutos en un baño de satinado que contiene permanganato de sodio y ácido fosfórico. Después del enjuague, la mezcla se remoja durante 3 minutos en un baño de activación de paladio que comprende 250 ml/l de ácido clorhídrico y 38 ml/l de mezcla de paladio y cloruro de estaño (catalizador 9F de ROHM & HAAS). Después de un nuevo enjuague, el conjunto se sumerge en un baño llamado de aceleración, a base de ácido sulfúrico.

- 15 Al final de este proceso, se constata que el conjunto del soporte y las piezas está completamente metalizado, incluidas las zonas de policarbonato de las piezas de dos materiales, que se supone que no deben metalizarse.

Ejemplo 6: Estudio de diferentes inhibidores de la metalización.

El protocolo descrito en el ejemplo 2 se ha reproducido modificando la naturaleza del inhibidor de metalización. La tabla siguiente resume los resultados obtenidos para los diferentes inhibidores probados.

Ejemplo	Inhibidor	Concentración (g/l)	Metalización pieza		Ausencia de metalización en soporte
			ABS/PC	PC	
Ej. 6A	Ácido tiazol-2-il-acético	5	Sí	No	OK
Ej. 6B	2-mercaptobenzotiazol	4	Sí	No	OK
Ej. 6C	5-cloro-2-mercaptobenzotiazol	6	Sí	No	OK
Ej. 6D	2-mercapto-3-butanol	11	Sí	No	OK
Ej. 6E	Hidrocloruro de 2-tiazol-2-il-etilamina	8	Sí	No	OK
Ej. 6F	4-feniltiazol-2-tiol	23	Sí	No	OK

- 20 Como se deduce de la tabla anterior, todos los inhibidores de la metalización de la invención permiten metalizar selectivamente las piezas y partes de las piezas a metalizar y preservar el soporte y las partes de piezas a preservar eventualmente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para impedir la metalización de un soporte de al menos una pieza de plástico sometida a un proceso de metalización, en la que el soporte está formado o recubierto por un material plástico distinto del que forman la superficie de las piezas y hecho de cloruro de polivinilo mezclado con uno o varios plastificantes, comprendiendo dicho método las etapas sucesivas:
- de oxidación de la superficie de dicha pieza,
 - de activación de la superficie oxidada por creación de partículas de metal catalítico en la superficie de las piezas, y
 - de deposición química y/o electroquímica de metal en la superficie activada,
- 10 caracterizado porque comprende una etapa de puesta en contacto de dicho soporte, antes de dicha etapa de oxidación, con una solución inhibidora que comprende al menos un inhibidor de metalización elegido entre sulfito de sodio, tiourea, tioles, tioéteres, llevando los compuestos al menos un grupo tiol y/o tiazolilo y sus mezclas.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución inhibidora tiene un pH comprendido entre 0,5 y 6 y preferentemente entre 1 y 3.
- 15 3. Método según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución inhibidora comprende además un regulador de pH.
4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque el regulador de pH se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución inhibidora comprende además un viscosificante.
- 20 6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el viscosificante se elige entre los derivados de celulosa; gelatina; extractos de algas; polímeros sintéticos; almidón y sus derivados; galactomananos; y sus mezclas.
7. Procedimiento de metalización selectiva de una pieza de plástico asociada a un soporte, que comprende las etapas sucesivas:
- de oxidación de la superficie de dicha pieza sin utilizar cromo hexavalente,
 - 25 - de activación de la superficie oxidada por creación de partículas de metal catalítico en la superficie de las piezas, y
 - de deposición química y/o electroquímica de metal sobre la superficie activada,
- 30 comprendiendo dicho procedimiento una etapa de puesta en contacto de dicha pieza, antes de dicha etapa de oxidación, con una solución inhibidora que comprende al menos un inhibidor de metalización elegido entre sulfito de sodio, tiourea, tioles, tioéteres, compuestos que llevan al menos el grupo tiol y/o tiazolilo y sus mezclas, en el que la solución inhibidora se pone en contacto con las piezas después de enmascarar las partes a preservar con ayuda de un material que presenta más afinidad con la solución inhibidora que el material plástico que constituye las piezas, o la superficie de las piezas comprende al menos dos zonas de diferentes materiales, obtenidas por ejemplo por inyección múltiple.