

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 071**

51 Int. Cl.:

C25C 1/10	(2006.01)
C25B 11/04	(2006.01)
C25B 11/12	(2006.01)
C25B 15/02	(2006.01)
C25B 1/21	(2006.01)
C23C 18/24	(2006.01)
C25D 5/56	(2006.01)
C23C 18/20	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/US2014/021618**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14164272**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14779082 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 2971260**

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

30 Prioridad:

12.03.2013 US 201313795382

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

27.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEARSON, TREVOR;
CLARKE, TERENCE;
CHAPANERI, ROSHAN, V.;
ROBINSON, CRAIG;
HYSLOP, ALISON y
SINGH, AMRIK**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 745 071 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 manganeso (III) en ácido sulfúrico fuerte

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a un proceso mejorado para atacar químicamente plásticos con capacidad de chapado tales como ABS y ABS/PC.

10 **Antecedentes de la invención**

El chapado de sustratos no conductores (es decir, plásticos) con metal para una variedad de finalidades es bien conocido en la técnica. Las molduras de plástico son relativamente económicas de producir y el plástico chapado con metal se usa para muchas aplicaciones. Por ejemplo, los plásticos chapados con metal se usan para decoración y para la fabricación de dispositivos electrónicos. Un ejemplo de un uso decorativo incluye piezas de automóvil tales como molduras. Los ejemplos de usos electrónicos incluyen circuitos impresos, en donde el metal chapado en un patrón selectivo comprende los conductores de la placa de circuito impreso y plásticos chapados con metal usados para el blindaje de IEM. Las resinas de ABS son los plásticos más habitualmente chapados para fines decorativos, mientras que las resinas fenólicas y epoxídicas son los plásticos más habitualmente chapados para la fabricación de placas de circuito impreso.

El chapado sobre superficies de plástico se usa en la producción de una variedad de artículos de consumo. Las molduras de plástico son relativamente económicas de producir y el plástico chapado se usa para muchas aplicaciones, que incluyen molduras para automóviles. Hay muchas etapas implicadas en el chapado de plástico. La primera etapa implica atacar químicamente el plástico para proporcionar adhesión mecánica de los revestimientos metálicos posteriores y proporcionar una superficie adecuada para la adsorción del catalizador de paladio que se aplica típicamente para catalizar el depósito de la capa metálica inicial a partir de un proceso autocatalítico de chapado de níquel o cobre. Después de esto, se pueden aplicar depósitos de cobre, níquel y/o cromo.

El ataque químico inicial de los componentes de plástico es una parte esencial del proceso general. Sin embargo, solo ciertos tipos de componentes de plástico son adecuados para el chapado. Los tipos más habituales de plástico para la electrodeposición son acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS) o una mezcla de ABS con policarbonato (ABS/PC). El ABS consiste en dos fases. La primera fase es una fase relativamente dura que consiste en un copolímero de acrilonitrilo/estireno y la segunda fase es una fase de polibutadieno más blanda.

Actualmente, este material se ataca químicamente casi exclusivamente usando una mezcla de ácidos crómico y sulfúrico, que es muy eficaz como agente de ataque químico para ABS y ABS/PC. La fase de polibutadieno del plástico contiene dobles enlaces en la cadena principal del polímero, que son oxidados por el ácido crómico, lo que provoca, por lo tanto, la descomposición y disolución completa de la fase de polibutadieno expuesta en la superficie del plástico, que proporciona un ataque químico eficaz a la superficie del plástico.

Un problema con la etapa tradicional de ataque químico con ácido crómico es que el ácido crómico es un carcinógeno reconocido y está cada vez más regulado, lo que requiere que, siempre que sea posible, el uso de ácido crómico se reemplace por alternativas más seguras. El uso de una solución de ataque de ácido crómico también tiene desventajas bien conocidas y graves, que incluyen la toxicidad de los compuestos de cromo, que dificulta su eliminación, los residuos de ácido crómico que permanecen sobre la superficie del polímero, que inhiben la deposición sin electrodos, y la dificultad para lavar los residuos de ácido crómico de la superficie de polímero después del tratamiento. Además, las soluciones de ácido sulfúrico con cromo hexavalente calientes son por naturaleza peligrosas para los trabajadores. Las quemaduras y el sangrado del tracto respiratorio superior son habituales en los trabajadores que trabajan rutinariamente con estas soluciones de ataque químico de cromo. Por lo tanto, es muy deseable que se desarrollen alternativas más seguras a las soluciones de ataque químico de cromo ácidas.

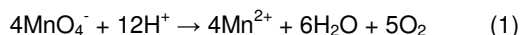
Los primeros intentos para reemplazar el uso de ácido crómico para atacar químicamente plásticos típicamente se centraron en el uso de iones permanganato como alternativa al ácido crómico. El uso de permanganato en combinación con ácido se describe en la patente US-4.610.895 de Tubergen y col. Posteriormente, el uso de permanganato en combinación con una etapa de activación con paladio iónico se sugirió en la patente de EE. UU. con n.º de publicación 2005/019958 de Bengston. El uso de soluciones ácidas de permanganato en combinación con iones perhalo (p. ej., perclorato o peryodato) se describió en la patente de EE. UU. con n.º de publicación 2009/0092757 de Satou. Por último, el uso de iones permanganato en ausencia de cationes de metal alcalino o metal alcalinotérreo se describió en la publicación internacional n.º WO 2009/023628 de Enthone.

Las soluciones de permanganato también se describen en la patente US-3.625.758 de Stahl y col. Stahl sugiere la idoneidad de indistintamente un baño de cromo y ácido sulfúrico o una solución de permanganato para preparar la superficie. Además, la patente US-4.948.630 de Courduvelis y col., describe una solución alcalina caliente de permanganato que también contiene un material, tal como hipoclorito sódico, que tiene un potencial de oxidación superior al potencial de oxidación de la solución de permanganato. La patente US-5.648.125 de Cane describe el uso de una

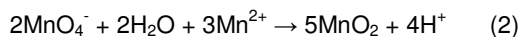
solución alcalina de permanganato que comprende permanganato potásico e hidróxido sódico, en donde la solución de permanganato se mantiene a una temperatura elevada, es decir, entre aproximadamente 75 °C y 93 °C (165 °F y 200 °F).

Como se observa fácilmente, se han sugerido muchas soluciones de ataque químico como reemplazo para el ácido crómico en procesos para preparar sustratos no conductores para la metalización. Sin embargo, ninguno de estos procesos ha demostrado ser satisfactorio por diversas razones económicas, de rendimiento y/o medioambientales y, por lo tanto, ninguno de estos procesos ha conseguido éxito comercial o ha sido aceptado por la industria como un reemplazo adecuado para el ataque químico con ácido crómico. Además, la estabilidad de estas soluciones de ataque químico a base de permanganato también puede ser deficiente, lo que da como resultado la formación de lodo de dióxido de manganeso.

La tendencia de las soluciones a base de permanganato a formar lodo y experimentar autodescomposición ha sido investigada por los inventores en la presente memoria. En condiciones fuertemente ácidas, los iones permanganato pueden reaccionar con iones hidrógeno para producir manganeso (II).



Los iones manganeso(II) formados mediante esta reacción pueden experimentar a continuación una reacción adicional con los iones permanganato, lo que forma un lodo de dióxido de manganeso según la reacción siguiente:



Por lo tanto, las formulaciones a base de soluciones fuertemente ácidas de permanganato son intrínsecamente inestables independientemente de si el ion permanganato se añade mediante sales de permanganato de metal alcalino o se genera electroquímicamente en el sitio. En comparación con los ataques químicos de ácido crómico usados actualmente, la deficiente estabilidad química del permanganato ácido lo hace eficazmente inútil para su aplicación comercial a gran escala. Los ataques químicos de permanganato alcalino son más estables y se usan ampliamente en la industria de las placas de circuito impreso para el ataque químico de placas de circuito impreso a base de epoxi, pero el permanganato alcalino no es un agente de ataque químico eficaz para plásticos tales como ABS o ABS/PC. Por lo tanto, el manganeso (VII) es improbable que consiga amplia aceptación comercial como agente de ataque químico para estos materiales.

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

Sin embargo, actualmente no hay un agente de ataque químico para plásticos comercialmente satisfactorio adecuado a base de indistintamente permanganato (indistintamente en forma ácida o alcalina), o manganeso en cualquier otro estado de oxidación o usando otros ácidos u oxidantes.

Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad en la técnica de un agente de ataque químico mejorado para preparar sustratos de plástico para la electrodeposición posterior que no contenga ácido crómico y que sea comercialmente aceptable.

Sumario de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar un agente de ataque químico para sustratos de plástico que no contiene ácido crómico.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un agente de ataque químico para sustratos de plástico que es comercialmente aceptable.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un agente de ataque químico para sustratos de plástico que es a base de iones manganeso.

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

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

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una etapa de pretratamiento mejorada para acondicionar el sustrato de plástico antes del ataque químico.

En una realización, la presente invención se refiere generalmente a una celda electrolítica que comprende:

una solución de electrolito que comprende iones manganeso(III) en una solución de ácido sulfúrico y un ácido adicional seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido metanodisulfónico y combinaciones de los mismos, en donde la solución comprende ácido sulfúrico al menos 8 M;
 un cátodo en contacto con la solución de electrolito; y
 un ánodo en contacto con la solución de electrolito.

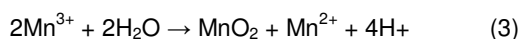
En otra realización, la presente invención se refiere generalmente a electrodos que son adecuados para la oxidación electroquímica de iones manganeso(II) a iones manganeso(III) en una solución de ácido fuerte.

En otra realización, la presente invención se refiere generalmente a un método para la oxidación electroquímica de iones manganeso(II) a iones manganeso(III) que comprende las etapas de:
 proporcionar un electrolito que comprende una solución de iones manganeso(II) en una solución de ácido sulfúrico a una concentración de al menos 8 M, y un ácido adicional seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido metanodisulfónico y combinaciones de los mismos en una celda electrolítica, en donde la celda electrolítica comprende un ánodo y un cátodo;
 aplicar una corriente entre el ánodo y el cátodo; y
 oxidar el electrolito para formar iones manganeso(III), en donde los iones manganeso(III) forman un complejo metaestable.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los inventores de la presente invención han descubierto que el manganeso trivalente se puede producir fácilmente mediante electrólisis a baja densidad de corriente de iones manganeso divalentes en una solución de ácido fuerte, preferiblemente una solución de ácido sulfúrico fuerte, con la máxima preferencia una solución de ácido sulfúrico al menos 8 M. Más particularmente, los inventores de la presente invención han descubierto que una solución de iones manganeso trivalentes en una solución fuertemente ácida es capaz de atacar químicamente ABS.

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



Sin embargo, en una solución de ácido sulfúrico fuerte, el ion manganeso trivalente se vuelve metaestable y forma un complejo de sulfato de color púrpura cereza/rojo. Los inventores han descubierto que este complejo de sulfato es un medio adecuado para el ataque químico de ABS y tiene muchas ventajas sobre los ataques químicos exentos de cromo de la técnica anterior.

Por lo tanto, se puede proporcionar un método para preparar una solución capaz de atacar químicamente un sustrato de plástico que no se reivindica, comprendiendo el método las etapas de:
 proporcionar un electrolito que comprende una solución de iones manganeso(II) en una solución de al menos un ácido en una celda electrolítica, en donde la celda electrolítica comprende un ánodo y un cátodo; y
 aplicar una corriente al ánodo y el cátodo de la celda electrolítica; y
 oxidar el electrolito para formar iones manganeso(III), en donde los iones manganeso(III) forman un complejo metaestable.

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

Aunque se contempla que tanto el ácido fosfórico como el ácido sulfúrico serían adecuados para las composiciones de la presente invención, el ácido es ácido sulfúrico. A temperaturas ambiente, la semivida de los iones manganeso(III) en ácido sulfúrico 7 M se encuentra en el orden de 2 años. En comparación, la semivida de concentraciones similares de iones manganeso(III) en ácido fosfórico 7 M fue alrededor de 12 días. Se sugiere que la estabilidad superior de los iones manganeso(III) en ácido sulfúrico se debe a la formación de complejos de manganeso-sulfato y la concentración superior de concentración de iones 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 otros ácidos inorgánicos tales como el ácido fosfórico pueden ser utilizables en las composiciones de la presente invención, se usa ácido sulfúrico.

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

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

2) Como el ánodo funciona a una densidad de corriente muy baja, se puede usar un cátodo pequeño en relación al área del ánodo para evitar la reducción catódica de los iones Mn(III). Esto elude la necesidad de una celda dividida y facilita el diseño de una celda de regeneración de agente de ataque químico.

3) Como el proceso no produce iones permanganato, no hay posibilidad de producir heptóxido de manganeso en la solución (esto es un riesgo de seguridad importante, ya que es violentamente explosivo).

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

5) Como otros procesos de ataque químico se basan en permanganato, el resultado de la reacción del permanganato con iones Mn(II) provoca una rápida "formación de lodos" con dióxido de manganeso y una vida útil muy corta del ataque químico. Esto no debería ser un problema con el ataque químico a base de Mn(III) (aunque puede haber algo de desproporción a lo largo del tiempo).

6) La producción electrolítica de Mn(III) según la presente invención no produce gases tóxicos. Aunque se puede producir algo de hidrógeno en el cátodo, debido a los bajos requisitos de corriente, este será inferior al producido mediante muchos procesos de chapado.

Como se describe en la presente memoria, en una realización preferida, el ácido es ácido sulfúrico. La concentración de ácido sulfúrico es al menos 8 molar, preferiblemente entre aproximadamente 9 y aproximadamente 15 molar. La concentración de ácido sulfúrico es importante en el proceso. Por debajo de una concentración de aproximadamente 9 molar, la velocidad de ataque químico se ralentiza y por encima de aproximadamente 14 molar, la solubilidad de los iones manganeso en la solución se vuelve baja. De forma adicional, las concentraciones muy altas de ácido sulfúrico tienden a absorber humedad del aire y son peligrosas de manipular. Por lo tanto, en una realización más preferida, la concentración de ácido sulfúrico es entre aproximadamente 12 y 13 molar, la cual está lo suficientemente diluida como para permitir la adición segura de agua al ataque químico y es lo suficientemente fuerte como para optimizar la velocidad de ataque químico del plástico. A esta concentración de ácido sulfúrico, se puede disolver hasta alrededor 0,08 M de sulfato de manganeso a la temperatura de funcionamiento preferida del ataque químico. Para el ataque químico óptimo, la concentración de iones manganeso en solución debe ser tan alta como se pueda conseguir.

Los iones 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 manganeso(II) conocidas en la técnica también serían utilizables en la puesta en práctica de la invención. La concentración de iones manganeso(II) puede estar en el intervalo de entre aproximadamente 0,005 molar y la saturación. En una realización, el electrolito también comprende dióxido de manganeso coloidal. Este se puede formar en cierta medida como resultado natural de la desproporción de manganeso(III) en solución, o se puede añadir deliberadamente.

Los iones manganeso(III) se pueden generar convenientemente por medios electroquímicos mediante la oxidación de iones manganeso(II). Además, generalmente es preferible que el electrolito no contenga iones permanganato.

Como se describe en la presente memoria, para obtener velocidades rápidas de ataque químico sobre el plástico ABS, es necesario usar una concentración alta de ácido. La presencia de iones sulfato o bisulfato es necesaria para formar un complejo con los iones manganeso y una concentración molar de ácido sulfúrico de al menos 8 M es necesaria para obtener buena estabilidad del ataque químico. Para un buen ataque químico del plástico, se descubrió que es necesaria una concentración de ácido sulfúrico de al menos aproximadamente 12 M para un ataque químico rápido. Esta tiene el efecto de reducir la solubilidad de los iones manganeso en el baño y la solubilidad máxima de los iones manganeso en el baño a la temperatura de funcionamiento es aproximadamente 0,08 M. Como la velocidad de ataque químico depende de la concentración de iones manganeso(III) en solución y el porcentaje máximo de conversión para mantener la estabilidad es aproximadamente 50 %, sería deseable aumentar la cantidad de manganeso que se puede disolver en el baño.

Los inventores han descubierto que es posible aumentar la cantidad de manganeso que se puede disolver en el baño reemplazando una porción del ácido sulfúrico por otro ácido en el que los iones manganeso pueden ser más solubles.

La elección de ácidos que pueden ser adecuados está limitada. Por ejemplo, el ácido clorhídrico produciría cloro en los ánodos y el ácido nítrico produciría óxidos nítricos en el cátodo. Cabe esperar que los ácidos perclórico y peryódico generen iones permanganato que se descompondrían a dióxido de manganeso. Los ácidos orgánicos generalmente serían rápidamente oxidados por los iones manganeso(III). Por lo tanto, los ácidos que tendrían tanto la estabilidad necesaria a la oxidación como la capacidad de aumentar la solubilidad de los iones manganeso en el baño son el ácido metanosulfónico y el ácido metanodisulfónico. Puesto que la solubilidad del manganeso(II) es mucho mejor en ácido metanosulfónico (y ácido sulfúrico) de lo que es en ácido metanodisulfónico, las elecciones anteriores producen mejor rendimiento. Por lo tanto, el ácido metanosulfónico es el ácido adicional preferido y el ácido sulfúrico es el ácido primario preferido.

En base a esto, la presente invención también se refiere generalmente a un electrolito para el ataque químico de plásticos ABS y ABS/PC que comprende ácido sulfúrico en combinación con indistintamente ácido metanosulfónico o metanodisulfónico para obtener mejor solubilidad de los iones manganeso en el baño, en donde el electrolito contiene al menos 8 M de ácido sulfúrico y contiene aproximadamente 0 M a aproximadamente 6 M de ácido metanosulfónico o ácido metanodisulfónico, preferiblemente ácido metanosulfónico de aproximadamente 1 M a aproximadamente 6 M.

Más particularmente, la presente invención se refiere generalmente a una celda electrolítica que comprende:

una solución de electrolito que comprende iones manganeso(III) en una solución de ácido sulfúrico y un ácido adicional seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido metanodisulfónico y combinaciones de los mismos, en donde la solución comprende ácido sulfúrico al menos 8 M; un cátodo en contacto con la solución de electrolito; y un ánodo en contacto con la solución de electrolito.

Además, la presente invención también se refiere generalmente a un método para la oxidación electroquímica de iones manganeso(II) a iones manganeso(III) que comprende las etapas de: proporcionar un electrolito que comprende una solución de iones manganeso(II) en una solución de ácido sulfúrico a una concentración de al menos 8 M, y un ácido adicional seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido metanodisulfónico y combinaciones de los mismos en una celda electrolítica, en donde la celda electrolítica comprende un ánodo y un cátodo; aplicar una corriente entre el ánodo y el cátodo; y oxidar el electrolito para formar iones manganeso(III), en donde los iones manganeso(III) forman un complejo metaestable.

Una vez que el electrolito se ha oxidado para formar un complejo metaestable, el plástico con capacidad de chapado se puede sumergir en el complejo metaestable durante un período de tiempo para atacar químicamente la superficie del plástico con capacidad de chapado. En una realización, el plástico con capacidad de chapado se sumerge en el complejo metaestable a una temperatura de entre 30 y 80 °C. La velocidad de ataque químico aumenta con la temperatura y es lenta por debajo de 50 °C.

El límite superior de temperatura lo determina la naturaleza del plástico que se está atacando químicamente. El ABS se comienza a deformar por encima de 70 °C, por lo tanto, en una realización preferida, la temperatura del electrolito se mantiene entre aproximadamente 50 y aproximadamente 70 °C, especialmente cuando se atacan químicamente en materiales de ABS. El período de tiempo de la inmersión del plástico en el electrolito es preferiblemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 minutos.

Los artículos de ataque químico de esta manera se pueden galvanizar posteriormente usando un pretratamiento convencional para plásticos chapados o la superficie atacada químicamente del plástico se puede usar para mejorar la adhesión de pintura, lacas u otros revestimientos superficiales.

La concentración de iones manganeso(II) usada en el ataque químico de esta invención se puede determinar por medio de voltametría cíclica. La oxidación está controlada por la difusión, por lo que es necesaria la agitación eficaz de la solución de ataque químico durante el proceso de oxidación electrolítica.

El ánodo y cátodo utilizables en la celda electrolítica descrita en la presente memoria pueden comprender diversos materiales. El cátodo puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en platino, titanio platinado, niobio, titanio revestido con óxido de iridio, y plomo. En una realización preferida, el cátodo comprende platino o titanio platinado. En otra realización preferida, el cátodo comprende plomo. El ánodo también puede comprender titanio platinado, platino, óxido de iridio/tántalo, niobio, diamante dopado con boro, o cualquier otro material adecuado.

Los inventores descubrieron que, mientras que la combinación de iones manganeso(III) y ácido sulfúrico fuerte (es decir, 8-15 molar) puede atacar químicamente el plástico ABS, el agente de ataque químico también es muy agresivo para los electrodos necesarios para producir los iones manganeso(III). En particular, los ánodos que tienen un sustrato de titanio pueden ser degradados rápidamente por el agente de ataque químico.

Por lo tanto, en un intento de determinar un material de electrodo más adecuado, se examinaron diversos materiales de electrodo distintos, que incluyen plomo y grafito. Se determinó que el carbono vítreo y el carbono vítreo reticulado eran más robustos y eran capaces de producir iones manganeso(III) cuando se aplicaba una corriente eléctrica, preferiblemente de entre 0,1 y 0,4 A/dm² (en base a la superficie específica nominal). Además, como el carbono vítreo y el carbono vítreo reticulado puede que no sean rentables para usar como electrodo en aplicaciones comerciales, el ánodo también se puede fabricar de fibra de carbono tejida.

La fibra de carbono se fabrica a partir de fibras de poliacrilonitrilo (PAN). Estas fibras se someten a un proceso de oxidación a temperaturas crecientes seguido de una etapa de carbonización a una temperatura muy superior en una atmósfera inerte. Las fibras de carbono se tejen a continuación para proporcionar una lámina que se usa típicamente en combinación con diversos sistemas de resina para producir componentes de alta resistencia. Las láminas de fibra de carbono también tienen buena conductividad eléctrica y las fibras tienen típicamente una estructura turboestrática (es decir, de capa desordenada). Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que esta estructura es la que hace eficaces las fibras de carbono como electrodo. Los átomos de carbono hibridados en SP² en la red proporcionan buena conductividad eléctrica, mientras que los átomos de carbono hibridados en SP³ enlazan las capas gráficas entre sí, lo que las inmoviliza en su lugar y proporciona, por lo tanto, buena resistencia química.

Un material preferido para usar en los electrodos de la invención comprende una fibra de carbono tejida que contiene al menos 95 % de carbono y no impregnada con ninguna resina. Para facilitar la manipulación y el proceso de tejido, las fibras de carbono se aprestan típicamente con una resina epoxídica y esta puede comprender hasta

2 % del peso de la fibra. En este porcentaje bajo, cuando se usa como un electrodo, el aprestado de epoxi es retirado rápidamente por el alto contenido de ácido sulfúrico del ataque químico. Esto puede provocar una ligera decoloración inicial del ataque químico, pero no afecta a las prestaciones. Después de esta etapa de "rodaje" inicial, el ánodo parece ser resistente al electrolito y es eficaz en la oxidación de iones manganeso(II) a manganeso(III).

Los ánodos se pueden construir montando el material de fibra de carbono tejida en un marco adecuado con una preparación previa para contacto eléctrico. También es posible usar fibra de carbono como cátodo en la generación de iones manganeso(III), pero es más conveniente usar plomo, particularmente porque el cátodo es mucho más pequeño que el ánodo si se usa una celda no dividida.

La densidad de corriente que se puede aplicar en la celda electrolítica está limitada en parte por el sobrepotencial de oxígeno sobre el material de ánodo elegido. Como ejemplo, en el caso de ánodos de titanio platinado, por encima de una densidad de corriente de aproximadamente $0,4 \text{ A/dm}^2$, el potencial del ánodo es lo suficientemente alto como para liberar oxígeno. En este momento, la eficacia de la conversión de iones manganeso(II) a iones manganeso(III) cae y, por lo tanto, se desperdicia cualquier aumento adicional en la densidad de corriente. Además, hacer funcionar los ánodos al sobrepotencial más alto requerido para producir la densidad de corriente superior tiende a producir dióxido de manganeso en la superficie del ánodo en lugar de iones manganeso(III).

Sorprendentemente, se descubrió que los ánodos de plomo se pueden usar eficazmente en la celda electrolítica descrita en la presente memoria. El plomo se pasiva en ácido sulfúrico fuerte debido a la formación de una capa de sulfato de plomo sobre la superficie que tiene una solubilidad muy limitada en ácido sulfúrico. Esto pasiva el ánodo hasta que se alcanza un sobrepotencial muy alto (más 2 V frente a un electrodo de hidrógeno estándar). A potenciales por encima de este nivel, se produce una mezcla de oxígeno y dióxido de plomo. Mientras que cabe esperar que tal potencial de funcionamiento alto favorecería la producción de oxígeno y la formación de iones permanganato en lugar de iones manganeso(III), los experimentos que usaron un ánodo de plomo produjeron solo iones manganeso(III) y ningún permanganato. Esto se puede verificar diluyendo el ataque químico con agua; los iones manganeso(III) desproporcionan, lo que produce dióxido de manganeso marrón e iones manganeso(II). La filtración de la solución produce una solución prácticamente incolora característica de los iones manganeso(II) en lugar del color púrpura de los iones permanganato.

Los inventores de la presente invención han descubierto que es necesario supervisar la velocidad de oxidación cuando se usan ánodos de plomo debido a la eficacia muy alta de estos ánodos para la oxidación de iones manganeso(II). Por lo tanto, si la velocidad de oxidación no se supervisa y controla, se oxida una proporción demasiado alta de iones manganeso(II), lo que deja una concentración muy baja de manganeso(II). En ausencia de iones manganeso(II), el ánodo comienza a oxidar los iones manganeso(III) a manganeso(IV), lo que forma rápidamente dióxido de manganeso insoluble.

En base a esto, es importante que no se oxide más de 50 % y, preferiblemente no más de 25 %, de la concentración original de iones manganeso(II) a iones manganeso(III) para mantener la estabilidad del electrolito. En el caso de los ánodos de plomo, esto implica monitorizar la acumulación de iones manganeso(III) mediante titulación de la solución de ataque químico o usar un electrodo de redox y detener la electrólisis cuando el contenido de manganeso(III) alcanza el nivel deseado. A una concentración de ácido sulfúrico de 12,5 M, es necesario tener una concentración de más de 0,01 M de iones manganeso(III) para un ataque químico eficaz y una estabilidad máxima, y no más de 0,04 M en base al contenido total de manganeso de 0,08 M.

Los ánodos pueden comprender plomo o una aleación de plomo adecuada, y el tipo de aleación elegido puede afectar a la eficacia de conversión. El plomo puro o el plomo que contiene un porcentaje pequeño de estaño son particularmente eficaces y producen eficacias de conversión de aproximadamente 70 %. También se descubrió que, con un grado razonable de agitación, se pueden aplicar densidades de corriente sorprendentemente altas sin dejar de mantener esta velocidad de conversión.

Tras electrólisis prolongada usando un ánodo de plomo, se observó que a menudo se formaba una película de dióxido de manganeso. Una vez que se ha nucleado una cantidad significativa de dióxido de manganeso sobre la superficie del electrodo, este tiende a engrosar bastante rápidamente. Sin embargo, el dióxido de manganeso se reduce fácilmente electroquímicamente de nuevo a iones de manganeso(II). Por lo tanto, la acumulación de dióxido de manganeso se puede mitigar o eliminar mediante el proceso de invertir periódicamente la corriente de la celda. El período de tiempo entre inversiones de corriente no es crítico, siempre y cuando se aplique suficiente carga culómbica durante la fase de inversión para reducir la cantidad de dióxido de manganeso que se ha depositado sobre la superficie de nuevo a iones manganeso(II).

En base a esto, cuando se usan electrodos de plomo y aleación de plomo con el fin de generar iones manganeso(III) en soluciones de ácido sulfúrico con el fin de atacar químicamente ABS o ABS/PC, el proceso de electrólisis se interrumpe preferiblemente cuando los iones manganeso(II) han alcanzado una concentración de trabajo adecuada que puede ser entre 0,01 y 0,04 M en base al contenido total de manganeso de 0,08 M, de tal modo que permanece en solución una concentración eficaz de iones manganeso(II) tal que el baño es estable y no precipita cantidades excesivas de dióxido de manganeso. Los materiales de electrodo preferidos incluyen, por ejemplo, plomo puro, plomo/antimonio que contiene aproximadamente 4 % de antimonio, ánodos de plomo/estaño que contienen hasta 5 % de estaño y ánodos de plomo/estaño/calcio. En la puesta en práctica de la invención también se pueden usar otras aleaciones de plomo

adecuadas. Además, el uso de corriente invertida periódicamente evita la acumulación de películas de dióxido de manganeso sobre el ánodo. Esto es útil para mantener la eficacia de conversión de los ánodos y reducir o eludir la necesidad de retirar y limpiar los ánodos del tanque de ataque químico o la celda de regeneración.

5 Además, para la generación eficaz de iones 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 al menos aproximadamente 10:1. Por este medio, el cátodo se puede sumergir directamente en el electrolito y no es necesario tener una celda dividida. Aunque el proceso funcionaría con una disposición de celda dividida, esto introduciría complejidad y gastos innecesarios.

10

La invención se ilustrará ahora con referencia a los ejemplos no limitativos siguientes:

Ejemplo comparativo 1:

15 Una solución de 0,08 molar de sulfato de manganeso(II) en ácido sulfúrico 12,5 molar (500 ml) se calentó a 70 °C y una pieza de ABS de grado galvanizable se sumergió en la solución. Incluso después de una hora sumergida en esta solución, no hubo ataque químico discernible del panel de prueba y tras el lavado, la superficie no se “humectó” y no soportaría una película de agua continua.

Ejemplo 1:

La solución del Ejemplo comparativo 1 se electrolizó sumergiendo un ánodo de titanio platinado de un área de 1 dm² y un cátodo de titanio platinado de superficie específica 0,01 dm² en la solución y aplicando una corriente de 200 mA durante 5 horas.

25

Durante este período de electrólisis, se observó que la solución cambiaba de color de casi incolora a un color púrpura/rojo muy intenso. Se confirmó que no había presentes iones permanganato.

30

Esta solución se calentó a continuación a 70 °C y se sumergió una pieza de ABS de grado galvanizable en la solución. Después de 10 minutos de inmersión, la pieza de prueba se humectó completamente y soportaría una película de agua continua después del lavado. Tras 20 minutos de inmersión, la muestra se lavó en agua, se secó y se examinó usando un microscopio electrónico de barrido (MEB). Este examen reveló que la pieza de prueba se atacó sustancialmente y eran visibles muchas indentaciones de ataque químico.

Ejemplo 2:

Una solución que contenía 12,5 M de ácido sulfúrico y sulfato de manganeso(II) 0,08 M se electrolizó usando un ánodo de titanio platinado a una densidad de corriente de 0,2 A/dm². Se usó un cátodo de titanio platinado que tenía un área de menos de 1 % del área del ánodo para evitar la reducción catódica de los iones Mn(III) producidos en el ánodo. La electrólisis se realizó durante un tiempo lo suficientemente largo como para que pasaran suficientes culombios para oxidar todos los iones manganeso(II) a manganeso(III). La solución resultante fue de un color púrpura cereza/rojo intenso. No se generaron iones permanganato durante esta etapa. Esto también se confirmó mediante espectroscopía visible; los iones Mn(III) produjeron un espectro de absorción completamente diferente al de una solución de permanganato.

40

Ejemplo 3:

La solución de ataque químico preparada como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 2 se calentó a 65-70 °C en un agitador magnético/placa calentadora y se sumergieron probetas prueba de ABS en la solución durante períodos de tiempo de 20 y 30 minutos. Algunas de estas probetas se examinaron mediante MEB y algunas se procesaron en una secuencia normal de pretratamiento de chapado sobre plástico (reducción en M-neutralizar, prebañar, activar, acelerar, níquel sin electrodos, chapado de cobre hasta 25-30 micrómetros). Estas probetas de prueba se recocieron a continuación y se sometieron a pruebas de resistencia al desprendimiento usando una máquina Instron.

50

Las pruebas de resistencia al desprendimiento llevadas a cabo sobre probetas galvanizadas durante 30 minutos demostraron una resistencia al desprendimiento que variaba entre aproximadamente 1,5 y 4 N/cm.

55

Se obtuvieron voltamogramas cíclicos a partir de una solución que contenía ácido sulfúrico 12,5 M y sulfato de manganeso 0,08 M usando un electrodo de disco rotatorio (EDR) de platino que tenía una superficie específica de 0,196 cm² a diferentes velocidades de rotación. Se usó un potenciostato modelo 263A y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata junto con el EDR.

60

En todos los casos, la exploración directa presentó un pico a alrededor de 1,6 V frente a Ag/AgCl seguido de una meseta hasta alrededor de 1,75 V seguida de un aumento en la corriente. La exploración inversa produjo una meseta similar (a una corriente ligeramente inferior y un pico alrededor de 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 primario en el mecanismo. La meseta indica el intervalo de potencial a lo largo del que se forman iones Mn(III) mediante oxidación electroquímica.

65

Se realizó una exploración potencioestática a 1,7 V. Se observó que la corriente caía inicialmente y a continuación aumentaba a lo largo de un período de tiempo. La densidad de corriente a este potencial varió entre 0,15 y 0,4 A/dm².

5 Después de este experimento, se tomó una medición galvanostática a una densidad de corriente constante de 0,3 A/dm². Inicialmente, la densidad de corriente aplicada se consiguió mediante un potencial de aproximadamente 1,5 V, pero, a medida que el experimento progresó, después de aproximadamente 2400 segundos, se observó un aumento en el potencial hasta aproximadamente 1,75 V.

10 Después de un período de ataque químico durante más de 10 minutos, se observó que la superficie de las probetas de prueba de ABS se humectaba completamente y soportaría una película de agua continua tras el lavado. Después de un período de 20 o 30 minutos, los paneles se atacaron químicamente de manera notable.

Ejemplo 4:

15 Se formuló una solución que comprendía ácido sulfúrico 10,5 M y ácido metanosulfónico 2 M. A una temperatura de 68-70 °C, fue posible disolver 0,16 M de sulfato manganoso con facilidad, mientras que en el caso comparativo de disolver sulfato manganoso en una solución de ácido sulfúrico 12,5 M, solo fue posible disolver 0,08 M. La solución formulada se electrolizó para producir una concentración de manganeso(III) de iones manganeso(III) 20 0,015 M, que proporcionó una velocidad de ataque químico comparable a la obtenida a partir de una solución de ácido sulfúrico 12,5 M que tenía una concentración de manganeso(III) de 0,015 M.

La electrólisis en el baño del Ejemplo 4 se continuó hasta que el contenido de manganeso(III) alcanzó 0,04 M y se atacó químicamente otro panel. Se obtuvo una velocidad de ataque químico mejorada a esta concentración superior de iones manganeso(III) (aproximadamente 25 % superior a la obtenida a una concentración de 0,015 M).

Ejemplo comparativo 2:

30 Un electrodo que comprendía grafito y que tenía una superficie específica nominal medida de 1 dm² se sumergió en 500 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en ácido sulfúrico 12,5 M a una temperatura de 65 °C. El cátodo de esta celda fue una pieza de plomo que tenía una superficie específica nominal medida de 0,1 dm². Se aplicó una corriente de 0,25 A a la celda, lo que proporcionó una densidad de corriente nominal del ánodo de 0,25 A/dm² y una densidad de corriente nominal del cátodo de 2,5 A/dm².

35 Se observó que el ánodo de grafito se desmenuzaba y degradaba rápidamente en un plazo de menos de 1 hora de electrolisis. Además, no se observó oxidación de iones de manganeso(II) a manganeso(III).

Ejemplo comparativo 3:

40 Un electrodo que comprendía un revestimiento de sustrato de titanio con un revestimiento mixto de óxido de tántalo/iridio (50 % de óxido de tántalo, 50 % de óxido de iridio) y que tenía una superficie específica nominal medida de 1 dm² se sumergió en 500 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en ácido sulfúrico 12,5 M a una temperatura de 65 °C. El cátodo de esta celda fue una pieza de plomo que tenía una superficie específica nominal medida de 0,1 dm². Se aplicó una corriente de 0,25 A a la celda que proporcionó una densidad de corriente nominal del ánodo de 0,25 A/dm² y una densidad de corriente nominal del cátodo de 2,5 A/dm².

45 Se observó que se formaba rápidamente manganeso(III) en la solución y la solución resultante era capaz de atacar químicamente plástico ABS y producir buena adhesión tras la electrodeposición posterior del plástico tratado. Sin embargo, después de un período de funcionamiento de dos semanas (electrolizando la solución durante 8 horas/día), se observó que el revestimiento se levantaba del sustrato de titanio y que el propio sustrato de titanio se disolvía en la solución.

Ejemplo comparativo 4:

55 Un electrodo que comprendía un sustrato de titanio revestido con platino y que tenía una superficie específica nominal medida de 1 dm² se sumergió en 500 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en ácido sulfúrico 12,5 M a una temperatura de 65 °C. El cátodo de esta celda fue una pieza de plomo que tenía una superficie específica nominal medida de 0,1 dm². Se aplicó una corriente de 0,25 A a la celda que proporcionó una densidad de corriente nominal del ánodo de 0,25 A/dm² y una densidad de corriente nominal del cátodo de 2,5 A/dm².

60 Se observó que se formaba rápidamente manganeso(III) en la solución y la solución resultante era capaz de atacar químicamente plástico ABS y producir buena adhesión tras la electrodeposición posterior del plástico tratado. Sin embargo, después de un período de funcionamiento de dos semanas (electrolizando la solución durante 8 horas/día), se observó que el revestimiento se levantaba del sustrato de titanio y que el propio sustrato de titanio se disolvía en la solución.

65

Ejemplo 5:

Un electrodo que comprendía carbono vítreo y que tenía una superficie específica nominal medida de $0,125 \text{ dm}^2$ se sumergió en 100 ml de una solución que contenía 0,08 M de sulfato de manganeso en ácido sulfúrico 12,5 M a una temperatura de 65 °C. El cátodo de esta celda fue una pieza de alambre de platino que tenía una superficie específica nominal medida de $0,0125 \text{ dm}^2$. Se aplicó una corriente de 0,031 A a la celda que proporcionó una densidad de corriente nominal del ánodo de $0,25 \text{ A/dm}^2$ y una densidad de corriente nominal del cátodo de $2,5 \text{ A/dm}^2$.

Se observó que se formaba rápidamente manganeso(III) en la solución y la solución resultante era capaz de atacar químicamente plástico ABS y producir una buena adhesión tras la electrodeposición posterior del plástico tratado. El electrodo no pareció afectado por períodos de electrólisis prolongados.

Ejemplo 6:

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

Se observó que se formaba rápidamente manganeso(III) en la solución y la solución resultante era capaz de atacar químicamente plástico ABS y producir buena adhesión tras la electrodeposición posterior del plástico tratado. El electrodo no pareció afectado por períodos de electrólisis prolongados. La electrólisis se llevó a cabo a lo largo de dos semanas usando este electrodo y no se pudo detectar ninguna degradación observable. El bajo coste y la fácil disponibilidad de este material lo hace adecuado para muchas aplicaciones comerciales.

Ejemplo 7:

Un ánodo que consistía en plomo que tenía una superficie específica eficaz (es decir, sin contar la parte posterior del electrodo) de $0,4 \text{ dm}^2$ se sumergió en un vaso de precipitado que contenía 2 litros de una solución que comprendía 0,08 M de sulfato de manganeso en ácido sulfúrico 12,5 M a una temperatura de 68-70 °C. El otro electrodo de la celda consistió en un cátodo de plomo que tenía una superficie específica de aproximadamente $0,04 \text{ dm}^2$. La solución se agitó con un agitador magnético para obtener agitación moderada sobre la superficie del manganolito. Se aplicó una densidad de corriente de $0,4 \text{ A/dm}^2$ al ánodo y se determinó la velocidad de manganeso(III) frente al tiempo de electrólisis. La cantidad de manganeso(III) se determinó diluyendo una muestra del baño con ácido fosfórico para evitar la desproporción del manganeso(III) y la titulando con una solución de sulfato ferroso amónico usando difenilamina disuelta en ácido como indicador.

El experimento se repitió usando una densidad de corriente de $0,8 \text{ A/dm}^2$ y $1,6 \text{ A/dm}^2$. En las condiciones hidrodinámicas del experimento (es decir, agitación moderada usando un agitador magnético), la oxidación no pareció estar limitada por el transporte de masa a una densidad de corriente de $1,6 \text{ A/dm}^2$, ya que la eficacia de conversión fue la misma que la obtenida a $0,4 \text{ A/dm}^2$ (70 %). Se realizó un experimento adicional a $3,2 \text{ A/dm}^2$ y se descubrió que la eficacia de conversión había caído a 42 % y la velocidad de generación de manganeso(III) fue solo aproximadamente 10 % superior a la obtenida a $1,6 \text{ A/dm}^2$. Esto indica que, en las condiciones de agitación usadas en el experimento, la densidad de corriente general limitante para la generación de manganeso era aproximadamente $1,6 \text{ A/dm}^2$. Esto corresponde a una velocidad de conversión aproximadamente cuatro veces superior a la que se puede conseguir a partir de un ánodo de titanio platinado.

Los resultados de estos experimentos demuestran que se pueden generar iones manganeso(III) mediante electrosíntesis usando iones manganeso(II) en ácido sulfúrico a una concentración relativamente alta y trabajando a densidades de corriente bajas usando un ánodo de platino o titanio platinado, y que se pueden conseguir mejoras adicionales del proceso usando diversos materiales de ánodo distintos, que incluyen ánodos de carbono vítreo, fibra de carbono, plomo y aleación de plomo.

Además, la velocidad de ataque químico más lenta del ataque químico a base de manganeso de la invención, en comparación con la velocidad de ataque químico obtenida a partir de un ataque químico de ácido crómico, ha demostrado una necesidad de proporcionar una etapa de pretratamiento para producir valores de adhesión superiores y hacer posibles tiempos de ataque químico más cortos.

El objetivo de la etapa de pretratamiento es acondicionar la superficie del plástico que se va a atacar químicamente para que se ataque más rápida y uniformemente, lo que conduce a tiempos de ataque químico más cortos y mejor adhesión.

Se conoce el uso de disolventes para acondicionar la superficie de plásticos ABS. Sin embargo, los reglamentos recientes limitan estrictamente la viabilidad de usar disolventes volátiles en una línea de chapado, ya que

frecuentemente son ininflamables y presentan problemas de salud y seguridad (muchos son reprotóxicos y también pueden provocar daño hepático). Por lo tanto, la selección de disolventes está limitada.

5 El carbonato de propileno es un disolvente relativamente seguro que tiene buena solubilidad en agua, baja toxicidad y baja inflamabilidad (el punto de inflamación es 135 °C) y es ideal desde un punto de vista de la salud y seguridad. La gamma-butirolactona también sirve, pero es más tóxica y en algunos países es un fármaco controlado debido a su uso recreativo.

10 En la presente invención se descubrió que se pueden obtener mejores resultados en combinación con las soluciones de ataque a base de manganeso descritas en la presente memoria cuando se combina el uso de carbonato de propileno con un hidroxiaácido orgánico tal como ácido láctico, ácido glicólico o ácido glucónico. El uso de carbonato de propileno por sí solo o con un agente humectante proporciona buena adhesión y tiempos de ataque reducidos, pero el aspecto cosmético de las mezclas de ABS/PC es deficiente después del ataque químico, la activación y la galvanización posterior porque es propenso a la corrosión alveolar. La combinación de carbonato de propileno con estos hidroxiaácidos en la etapa de pretratamiento es eficaz para evitar este problema.

15 Típicamente, la concentración de carbonato de propileno es entre aproximadamente 100 y aproximadamente 500 ml/l y la concentración del ácido orgánico es entre aproximadamente 100 y aproximadamente 500 ml/l. Además, la temperatura de funcionamiento es típicamente entre aproximadamente 20° y 70 °C y el tiempo de inmersión es entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 minutos.

20 Por lo tanto, la presente invención también se refiere generalmente a una composición de pretratamiento para el sustrato de plástico con capacidad de chapado que comprende gamma-butirolactona o carbonato de propileno en combinación con un hidroxiaácido orgánico tal como ácido láctico, ácido glicólico o ácido glucónico.

25 **Ejemplo comparativo 5:**

Una probeta de prueba compuesta por una mezcla de ABS/PC que consistía en 45 % de policarbonato se sumergió en una solución que contenía 150 ml/l de carbonatos de propileno durante los tiempos y a la temperatura presentados en la Tabla 1. Después de esto, el panel se lavó y atacó químicamente en una solución que contenía ácido sulfúrico 12,5 M y manganeso 0,08 M, donde 0,015 M de los iones manganeso se habían oxidado electrolíticamente a manganeso(III). El ataque químico se llevó a cabo durante 30 minutos a una temperatura de 68-70 °C. Después de este tratamiento, el panel se lavó, se activó usando una secuencia estándar de pretratamiento de chapado sobre plásticos (activador de paladio MacDermid D34, acelerador MacDermid y níquel sin electrodos MacDermid J64 según las fichas técnicas) y a continuación se galvanizó en cobre. Se examinó el aspecto cosmético de los paneles y se realizó una prueba de adhesión cuantitativa retirando el depósito del sustrato usando una máquina de pruebas de tracción Instron. Los valores de adhesión obtenidos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores de adhesión

	Adhesión (N/cm)		
	Cara 1	Cara 2	Promedio
10 minutos, 40 °C	8,46	9,23	8,85
5 minutos, 40 °C	4,78	5,19	4,99
10 minutos, 70 °C	5,79	5,02	5,41
5 minutos, 70 °C	11,54	8,77	10,16

40 Los valores de adhesión son bastante variables y se comprobó que se observaban manchas y corrosión alveolar sobre las piezas galvanizadas. El revestimiento de cobre también presentó corrosión alveolar.

45 **Ejemplo 8:**

Los experimentos realizados en el Ejemplo comparativo 5 se repitieron, pero usando un preacondicionador que comprendía 150 ml/l de carbonato de propileno y 250 ml/l de solución de ácido láctico al 88 %. Estos resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla 2.

50 Tabla 2. Valores de adhesión

	Adhesión (N/cm)		
	Cara 1	Cara 2	Promedio
10 minutos, 40 °C	9,75	7,55	8,65
5 minutos, 40 °C	9,84	--	9,84
10 minutos, 70 °C	9,32	9,61	9,47
5 minutos, 70 °C	9,17	10,03	9,60

El uso de este preacondicionador, que incluía ácido láctico, proporcionó mejoras en la consistencia de la adhesión. Después del chapado, se observó que el aspecto cosmético era excelente, estando exento de manchas y corrosión alveolar.

5

REIVINDICACIONES

1. Una celda electrolítica que comprende:
- 5 una solución de electrolito que comprende iones manganeso(III) e iones manganeso(II) en una solución de que comprende ácido sulfúrico y un ácido adicional seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido metanodisulfónico y combinaciones de los mismos, en donde la solución comprende ácido sulfúrico de al menos 8 M;
- 10 un cátodo en contacto con la solución de electrolito; y
un ánodo en contacto con la solución de electrolito.
2. La celda electrolítica según la reivindicación 1, en donde la solución comprende opcionalmente al menos ácido sulfúrico 12 M, y/o en donde la solución comprende ácido metanosulfónico o metanodisulfónico entre 1 M y 6 M, y/o en donde la solución comprende ácido sulfúrico de 9 a 15 molar y ácido metanosulfónico entre 1 M y 6 M.
3. La celda electrolítica según la reivindicación 1, en donde un área del ánodo es mayor que un área del cátodo y/o en donde el ánodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en carbono vítreo, carbono vítreo reticulado, fibras de carbono tejidas, plomo, aleación de plomo, titanio platinado, platino, óxido de iridio/tántalo, niobio, diamante dopado con boro, y combinaciones de uno o más de los anteriores, preferiblemente plomo o aleación de plomo;
- 20 en donde, cuando el ánodo comprende plomo o aleación de plomo, la celda electrolítica también comprende opcionalmente un medio para monitorizar la concentración de Mn(II) en la solución.
- 25 4. La celda electrolítica según la reivindicación 1, en donde el cátodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en platino, titanio platinado, óxido de iridio/tántalo, niobio y plomo, en donde opcionalmente el cátodo comprende plomo o en donde el cátodo comprende titanio platinado o platino.
- 30 5. Un método para la oxidación electroquímica de iones manganeso(II) a iones 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 a una concentración de al menos 8 M, y un ácido adicional seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido metanodisulfónico y combinaciones de los mismos en una celda electrolítica, en donde la celda electrolítica comprende un ánodo y un cátodo;
- 40 aplicar una corriente entre el ánodo y el cátodo; y
oxidar el electrolito para formar iones manganeso(III), en donde los iones manganeso(III) forman un complejo metaestable.
6. El método según la reivindicación 5, en donde el electrolito comprende ácido metanosulfónico entre 1 M y 6 M.
- 45 7. El método según la reivindicación 5, en donde el ánodo comprende plomo o aleación de plomo, comprendiendo opcionalmente además la etapa de monitorizar la acumulación de iones manganeso(III) en la solución;
- 50 en donde opcionalmente, además, cuando el método comprende la etapa de monitorizar la acumulación de iones manganeso(III) en la solución, opcionalmente no más de 50 % de la concentración original de iones manganeso(II) se oxida a iones manganeso(III), preferiblemente no más de 25 % de la concentración original de iones manganeso(II) se oxida a iones manganeso(III); y/o en donde opcionalmente, además, cuando el método comprende la etapa de monitorizar la acumulación de iones manganeso(III) en la solución, la acumulación de iones manganeso(III) se supervisa opcionalmente usando un electrodo redox, en donde la electrólisis se detiene cuando el contenido de manganeso(III) alcanza el nivel deseado; y/o
- 55 en donde opcionalmente, además, cuando el método comprende la etapa de supervisar la acumulación de iones manganeso(III) en la solución, la acumulación de iones manganeso(III) se supervisa opcionalmente titulando la solución de ataque químico, en donde la electrólisis se detiene cuando el contenido de manganeso(III) alcanza el nivel deseado; y/o
- 60 en donde opcionalmente, además, cuando el método comprende la etapa de monitorizar la acumulación de iones manganeso(III) en la solución, el método comprende además monitorizar la concentración de iones manganeso(II) en la solución.
- 65 8. El método según la reivindicación 5, que comprende la etapa de invertir periódicamente la corriente en la celda electrolítica, mediante la cual se evita la acumulación de dióxido de manganeso sobre el ánodo.

9. El método según la reivindicación 5, que comprende además la etapa de poner en contacto un plástico con capacidad de chapado con el complejo metaestable durante un período de tiempo para atacar químicamente el plástico con capacidad de chapado,
 5 en donde opcionalmente el plástico con capacidad de chapado comprende acrilonitrilo-butadieno-estireno o acrilonitrilo-butadieno-estireno/policarbonato, y/o
 en donde antes de poner en contacto el plástico con capacidad de chapado con el complejo metaestable, el plástico con capacidad de chapado se pone en contacto con una composición de pretratamiento para acondicionar la superficie del plástico con capacidad de chapado; comprendiendo la composición de pretratamiento un disolvente seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, gamma-
 10 butirrolactona y combinaciones de los mismos, preferiblemente en donde el disolvente comprende carbonato de propileno,
 en donde opcionalmente la solución de pretratamiento comprende además un hidroxácido orgánico, preferiblemente en donde el hidroxácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido láctico, ácido glicólico, ácido glucónico y combinaciones de uno o más de los anteriores;
 15 en donde opcionalmente, además, cuando la solución de pretratamiento comprende un hidroxácido orgánico, la composición de pretratamiento se mantiene a una temperatura de entre 20 y 70 °C y el plástico con capacidad de chapado se pone en contacto con la composición de pretratamiento durante 2 a 10 minutos.
10. El método según la reivindicación 5, en donde los iones manganeso(II) se obtienen a partir de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sulfato de manganeso, carbonato de manganeso e hidróxido de manganeso, y/o
 20 en donde la solución comprende adicionalmente dióxido de manganeso coloidal, y/o
 en donde la concentración de los iones manganeso(II) en el electrolito es entre 0,005 molar y la saturación, y/o
 en donde el electrolito no contiene ningún permanganato.
11. El método según la reivindicación 5, en donde el cátodo comprende un material seleccionado del grupo que consiste en platino, titanio platinado, óxido de iridio/tántalo, niobio y plomo,
 25 en donde opcionalmente el cátodo comprende plomo y/o
 en donde el cátodo comprende titanio platinado o platino.
12. El método según la reivindicación 5, en donde la densidad de corriente del ánodo es entre 0,1 y 0,4 A/dm², y/o
 30 en donde la temperatura del electrolito se mantiene entre 30 °C y 80 °C.