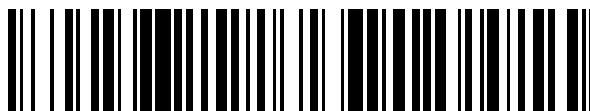


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 711**

51 Int. Cl.:

C01B 25/234 (2006.01)
C25D 5/56 (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01)
C23C 18/20 (2006.01)
C23C 18/24 (2006.01)
C23C 18/54 (2006.01)
H05K 3/18 (2006.01)
C23F 1/46 (2006.01)
C23C 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2017 PCT/EP2017/055086**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153298**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2017 E 17708274 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3426600**

54 Título: **Método para recuperar el ácido fosfórico a partir de una solución de grabado químico de ácido fosfórico/sal permanganato de metal alcalino empobrecida**

30 Prioridad:

08.03.2016 EP 16305263

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.07.2020

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

BROUZES, ALEXANDRE y
LAURENT, MATTHIEU

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 776 711 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

Método para recuperar el ácido fosfórico a partir de una solución de grabado químico de ácido fosfórico/sal permanganato de metal alcalino empobrecida

5 Esta invención se refiere a un método para recuperar ácido fosfórico a partir de una solución de grabado químico de ácido fosfórico/sal de permanganato de metal alcalino que contiene al menos un óxido de manganeso.

También se dirige a un proceso para metalizar un sustrato no conductor, que comprende una etapa de oxidación de una solución de grabado químico con ácido fosfórico/sal de permanganato de metal alcalino, en el que dicha solución de grabado químico se trata según el método anterior.

Antecedentes de la invención

10 Las superficies de plástico se recubren frecuentemente con capas metálicas adecuadas, ya sea por razones técnicas o con fines decorativos. Por ejemplo, pueden formarse estructuras conductoras de electricidad en la superficie de un sustrato de plástico con miras a fabricar circuitos integrados, o puede crearse una superficie metalizada en piezas de automóviles, envases cosméticos o gafas, para mejorar su apariencia. Aunque existen varias técnicas para depositar una capa de metal sobre una superficie de plástico, los procesos de recubrimiento siempre incluyen una primera etapa
15 para grabar químicamente la superficie con el fin de aumentar su rugosidad o incluso crear agujeros en la misma para proporcionar un efecto de anclaje y garantizar así suficiente resistencia a la adherencia de las capas metálicas depositadas. Esta etapa de grabado químico ha utilizado durante mucho tiempo soluciones de grabado químico de cromo VI, que han sido reemplazadas por otras soluciones oxidantes que son menos perjudiciales para el medio ambiente y menos dañinas para la salud humana (véase, por ejemplo, el documento US 2004/096584) Estas
20 soluciones de grabado químico alternativas, como las soluciones ácidas de permanganatos alcalinos descritas en el documento WO 2011/132144 en nombre del solicitante, ambos aumentan la rugosidad de la superficie del sustrato y crean funciones de oxígeno sobre el mismo. En estas soluciones, hasta 20 g/l del permanganato alcalino se mezclan normalmente con una solución de ácido fosfórico del 40 al 85% y opcionalmente con aditivos como agentes humectantes y antiespumantes, y la solución resultante se calienta a una temperatura entre 30 y 90 °C antes de
25 sumergir el sustrato plástico en el mismo.

Un inconveniente de tales soluciones de grabado químico es que la especie permangánica no es la forma más estable de manganeso, ya que tiende a formar diversos óxidos de manganeso, incluido el dióxido de manganeso. El baño de grabado químico se empobrece en iones de permanganato que deben reponerse hasta que el baño se vuelva tan viscoso que tenga que cambiarse. La formación de dióxido de manganeso no solo reduce el efecto de decapado de
30 la solución de grabado químico, sino que también produce un coloide con ácido fosfórico. Este coloide dificulta la recuperación del ácido fosfórico mediante filtración o centrifugación para su uso posterior, ya que sería necesario para mejorar aún más el impacto ambiental del proceso de metalización. Además, la deposición de este coloide sobre el sustrato plástico puede afectar negativamente a su metalización homogénea.

Para evitar la formación de dióxido de manganeso, se ha propuesto en el documento US 2011/0140035 para sustituir el permanganato alcalino con iones Mn (VII) obtenidos mediante oxidación anódica a partir de una solución que contiene iones Mn^{2+} tal como una solución de $MnSO_4$. Sin embargo, esta etapa de oxidación afecta el costo del
35 proceso de metalización.

Como alternativa, se ha propuesto en el documento WO 2013/135864 para reducir la concentración de ácido fosfórico en el baño de grabado químico a un valor entre 0,02 y 0,6 mol/l y mantener una alta concentración de permanganato. El inconveniente de esta solución es que la etapa de grabado químico no es tan efectivo como se necesita, lo que requiere llevar a cabo una etapa preliminar de tratamiento del sustrato plástico con una solución acuosa de un compuesto de glicol para aumentar la fuerza de adhesión entre el sustrato plástico y la capa de metal depositada sobre el mismo. Además, la formación de dióxido de manganeso no se previene por completo, lo que requiere añadir al
40 proceso una etapa más para hacer reaccionar el dióxido de manganeso con un agente reductor como una solución ácida de peróxido de hidrógeno. Estas dos etapas adicionales impactan claramente el costo de este proceso.

El documento US-3,506,397 trata específicamente el problema de separar el ácido fosfórico de una mezcla compleja formada con permanganato de potasio y otras especies de manganeso. Este proceso implica añadir ácido oxálico a la solución de grabado químico empobrecida para precipitar la materia sólida que después se filtra para recuperar el ácido fosfórico. Además del costo del ácido oxálico, el inconveniente de este proceso es que la concentración de ácido
50 oxálico debe ajustarse con precisión para evitar que contamine la solución de ácido fosfórico que se recupera. Además, el precipitado formado es difícil de filtrar debido a la viscosidad de la composición. Finalmente, la reducción de las especies de manganeso por ácido oxálico da como resultado la formación de dióxido de carbono que no es ecológico.

Los documentos US 2005/199587 A1 y US 2011/256413 A1 divulgan ambos un proceso para metalizar un sustrato no conductor.

Compendio

En vista de lo anterior, sigue existiendo la necesidad de proporcionar una alternativa barata para recuperar ácido fosfórico de una solución de grabado químico que contiene una sal de permanganato de metal alcalino.

5 Los inventores ahora han descubierto que los óxidos de manganeso coloidales formados dentro de la solución de grabado químico podrían fusionarse calentando la solución a una temperatura entre 100 y 200 °C, que después permite su separación del ácido fosfórico por centrifugación. El ácido fosfórico puede así recuperarse fácilmente y en forma concentrada. Después puede reutilizarse para la preparación de una solución de grabado químico fresca, lo cual es ventajoso desde el punto de vista económico del proceso y desde una perspectiva ambiental. Además, el proceso de esta invención no utiliza ninguna entidad química que pueda contaminar el ácido fosfórico.

10 Por lo tanto, esta invención se dirige a un método para recuperar ácido fosfórico a partir de una solución de grabado químico de ácido fosfórico/sal de permanganato de metal alcalino que contiene al menos un óxido de manganeso, caracterizado por que dicho proceso comprende las siguientes etapas sucesivas:

(a) calentar la solución de grabado químico a una temperatura entre 90 °C y 200 °C para fusionar dicho al menos un óxido de manganeso,

15 (b) enfriar la suspensión resultante,

(c) centrifugar la suspensión enfriada para separar una fase líquida de una fase sólida, y

(d) recuperar dicha fase líquida que contiene ácido fosfórico.

También se refiere a un proceso para metalizar un sustrato no conductor, que comprende las etapas sucesivas de:

20 – oxidación de dicho sustrato con una solución de grabado químico que comprende ácido fosfórico y una sal de permanganato de metal alcalino,

– activación de dicho sustrato oxidado poniéndolo en contacto con una solución acuosa básica de al menos una sal metálica, para proporcionar iones metálicos sobre dicho sustrato,

– reducción de dichos iones metálicos en partículas de elementos metálicos, y

– recubrimiento electrolítico y/o electrodeposición de metal,

25 caracterizado porque dicha solución de grabado químico se trata según el método mencionado anteriormente. Con otras palabras en dicha solución de grabado químico, dicho ácido fosfórico se reutiliza y se recupera por el método mencionado anteriormente.

La oxidación de dicho sustrato significa tratar dicho sustrato para proporcionar un sustrato oxidado y una solución de grabado químico empobrecida.

30 También se refiere al uso de un aparato que comprende al menos un plato, un dispositivo calentador, un dispositivo enfriador, una centrífuga para recuperar ácido fosfórico según el método mencionado anteriormente y proporcionar el ácido fosfórico recuperado para el proceso mencionado anteriormente.

Descripción detallada

35 El método como se describe en el presente documento tiene como objetivo recuperar el ácido fosfórico de una solución de grabado químico de ácido fosfórico/sal de permanganato de metal alcalino que contiene al menos un óxido de manganeso. Esta solución de grabado químico se ha preparado mezclando ácido fosfórico con una sal de permanganato de metal alcalino y se ha utilizado en la etapa de grabado químico de un proceso de metalización destinado a proporcionar una capa de metal sobre un sustrato no conductor, como un sustrato de polímero (o plástico). En dicho proceso, el propósito de la solución de grabado químico es, como se explicó anteriormente, tratar la superficie

40 para crear agujeros en la superficie del sustrato o aumentar la rugosidad del mismo y, opcionalmente, crear funciones de oxígeno en el sustrato, como funciones quelantes, especialmente funciones carboxilo.

En la preparación de esta solución de grabado químico, la sal de permanganato de metal alcalino puede ser permanganato de sodio o permanganato de potasio, preferiblemente permanganato de sodio. Puede mezclarse en una cantidad de 1 g/l a 25 g/l, y preferiblemente de 5 a 10 g/l, con ácido fosfórico en una cantidad de 5 a 20 mol/l, preferiblemente de 8 a 14 mol/l, en relación con el volumen total de la solución de grabado químico. El ácido fosfórico se usa normalmente como una solución de 40-90% en agua, preferiblemente como una solución de 85%. La cantidad de ácido fosfórico en la solución de grabado químico varía normalmente del 50 al 70%. El pH de la solución de grabado químico suele ser inferior a 2, preferiblemente inferior a 1.

45

La solución de grabado químico preferiblemente no comprende ningún otro disolvente que no sea agua. Puede comprender además ácido sulfúrico en una cantidad de 1:50 a 1:2 (p/p), y preferiblemente de 1:10 a 1:5 (p/p), en

50

relación con el ácido fosfórico. Además o alternativamente, la solución de grabado químico puede incluir al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en: un agente humectante, un agente antiespumante, y mezclas de los mismos. Ejemplos de agentes humectantes son fluorocarbonos, especialmente compuestos perfluorados, que pueden usarse en una concentración entre aproximadamente 0,0001 M y aproximadamente 1,0 M, preferiblemente entre aproximadamente 0,001 M y aproximadamente 0,5 M, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,01 M y aproximadamente 0,1 M.

La solución de grabado químico se usa para grabar un sustrato no conductor sumergido en dicha solución. Los sustratos adecuados comprenden polímeros, madera, vidrio y cartón, por ejemplo. La solución de grabado químico utilizada en esta invención se aplica preferiblemente a sustratos de polímeros y más específicamente a sustratos que consisten o están recubiertos con una capa de polímero que comprende al menos un polímero termoplástico y/o elastomérico y opcionalmente uno o más rellenos orgánicos y/o inorgánicos tales como sílice, fibras de vidrio, fibras de aramida, nanotubos de carbono, negro de carbón y fibras de carbono. Los ejemplos de polímeros incluyen poliolefinas tales como polipropileno y polietileno; resinas de acrilonitrilo-butanodieno-estireno (ABS); poliamidas; policarbonatos; poliésteres tales como poli(metacrilato de metilo), poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); polieterimidias; fluoruro de polivinilideno; poli(oximetileno); polieteretercetonas; poliestireno; poli(sulfuro de fenileno); y sus mezclas.

El grabado químico puede realizarse a una temperatura entre 15 y 70 °C, preferiblemente entre 15 y 45 °C y aún preferiblemente entre 20 y 40 °C, y generalmente se lleva a cabo durante un período de tiempo de entre 1 minuto a 60 minutos, preferiblemente de 5 minutos a 30 minutos. El sustrato plástico puede sumergirse en la solución de grabado químico, que de otro modo puede rociarse o aplicarse sobre el sustrato de cualquier manera adecuada.

Por lo tanto, la solución de grabado químico usualmente se ha mantenido a una temperatura entre 15 y 70 °C antes de realizar el proceso de recuperación de esta invención. Esto ha resultado en la formación de uno o más óxidos de manganeso, especialmente dióxido de manganeso, en la solución de grabado químico. Estos óxidos forman coloides que son difíciles de separar del ácido fosfórico. Para este propósito, la solución de grabado químico se calienta, según esta invención, a una temperatura entre 90 y 200 °C, preferiblemente de 110 a 160 °C, aún preferiblemente de 130 a 150 °C. La solución de grabado químico empobrecida puede mantenerse a esta temperatura durante 10 a 120 minutos, por ejemplo durante 20 a 100 minutos y preferiblemente de 40 a 80 minutos. Esta etapa de calentamiento puede realizarse por medio de una placa de calentamiento, una barra calentadora, un fluido de transferencia de calor, una fuente de gas, un calentador de microondas o un calentador infrarrojo, por ejemplo.

Durante esta etapa de calentamiento, los óxidos de manganeso se unen, y los residuos plásticos resultantes del grabado químico del sustrato también se depositan, cuando están presentes, de modo que se obtiene una suspensión. Después de enfriar la suspensión resultante a una temperatura de 20 a 60 °C, preferiblemente de 30 a 50 °C, por ejemplo, esta suspensión puede decantarse o no, antes de someterla a una o más etapas de centrifugación en orden para separar la fase sólida formada por los óxidos de manganeso que se han asentado (y opcionalmente los residuos de polímero) de la fase líquida que comprende ácido fosfórico. El sobrenadante se recupera. Opcionalmente puede filtrarse si es necesario.

La solución de ácido fosfórico así obtenida puede mezclarse con una sal de permanganato de metal alcalino para preparar una solución de grabado químico fresca. Opcionalmente, su concentración puede ajustarse antes o después de la adición de la sal de permanganato de metal alcalino.

El método descrito anteriormente puede llevarse a cabo como parte de un proceso de metalización que comprende las etapas sucesivas de:

- oxidación del sustrato con una solución de grabado químico que comprende ácido fosfórico y una sal de permanganato de metal alcalino, como se describió anteriormente,
- activación de dicho sustrato oxidado poniéndolo en contacto con una solución acuosa básica de al menos una sal metálica, para proporcionar iones metálicos sobre dicho sustrato,
- reducción de dichos iones metálicos en partículas de elementos metálicos, y
- recubrimiento electrolítico y/o electrodeposición de metal.

Se entiende que según la invención, el ácido fosfórico usado en este proceso se obtuvo mediante el método descrito anteriormente que recupera este ácido fosfórico para su reutilización a partir de una solución de grabado químico empobrecida para un baño de grabado químico. La solución de grabado químico empobrecida se obtiene después de usar la solución de grabado químico en un proceso de metalización como se describió anteriormente.

La etapa de activación consiste en depositar iones metálicos sobre el sustrato, que pueden ser quelados y/o complejados por las funciones de oxígeno creadas en su superficie. Los metales adecuados comprenden cobre, níquel, zinc, plata, oro, platino, paladio, iridio, rodio y cobalto, por ejemplo. Los iones metálicos correspondientes pueden depositarse a partir de una solución acuosa básica que comprende una sal metálica de estos metales. Los

iones contrarios adecuados para formar estas sales pueden ser, por ejemplo, iones tetrafluoroborato, sulfato, bromuro, cloruro, fluoruro, yoduro, nitrato o fosfato. Las sales metálicas preferidas son sulfato de cobre, cloruro de cobre, sulfato de níquel y cloruro de níquel. Esta solución acuosa tiene un pH superior a 7, preferiblemente de 9 a 11 y aún preferiblemente de 10 a 11, que puede alcanzarse añadiendo una base a la solución acuosa de la sal metálica, preferiblemente amoníaco. Según una realización preferida de esta invención, esta solución acuosa no comprende ningún agente quelante orgánico o inorgánico ni ningún otro compuesto orgánico. El sustrato puede ponerse en contacto con esta solución acuosa durante 30 segundos a 1 hora y generalmente de 1 a 5 minutos.

La reducción de los iones metálicos puede realizarse entonces poniendo en contacto el sustrato con una solución reductora básica que contiene al menos un agente reductor, tal como borohidruro de sodio, hidrazina, hipofosfito de sodio o dimetilaminoborano, y opcionalmente un agente complejante y/o un agente de ajuste del pH. Preferiblemente, el pH de la solución reductora varía de 11 a 13. La reducción puede realizarse a una temperatura de 30 a 50 °C.

Esta solución reductora puede contener opcionalmente una sal metálica. De lo contrario, la etapa de reducción es seguida por una etapa de recubrimiento electrolítico que consiste en poner en contacto una solución acuosa de una sal metálica con la superficie reducida del sustrato. Las sales metálicas descritas anteriormente pueden usarse para este propósito. La capa de metal obtenida en esta etapa puede espesarse aún más por electrodeposición, si es necesario.

El proceso anterior puede incluir opcionalmente una etapa preliminar de inmersión del sustrato en una solución que comprende un inhibidor de metalización tal como un compuesto que contiene azufre, preferiblemente un tioéter o un compuesto que lleva un grupo tiol o tiazolilo, más preferiblemente mercaptobenzotiazol. Otros inhibidores de la metalización comprenden ácido oxálico, una sal de plomo, una sal de cadmio, una sal de tinción, una sal de talio, una sal de aluminio, urea, tetrafluoroborato de 4-nitrobencendiazonio y ácido 4-aminobenzoico. Esto es ventajoso en el caso en que el estante que lleva el sustrato está hecho o recubierto con cloruro de polivinilo y el sustrato comprende otro material, como una resina ABS, o cuando el sustrato comprende dos materiales de superficie diferentes que tienen una afinidad diferente por la metalización. Inhibidor, como áreas de ABS y áreas de policarbonato. El inhibidor de metalización evita así que el estante y/o algunas partes del sustrato se metalicen. Este inhibidor de metalización se incluye preferiblemente en una composición inhibidora acuosa que comprende un ácido inorgánico y que tiene un pH de 1 a 3. Esta solución puede incluir adicionalmente un viscosificador tal como un derivado de celulosa.

El proceso de metalización también puede comprender etapas intermedias de enjuagar el sustrato con agua opcionalmente mezclada con un detergente y/o una base, si es necesario.

Para lograr la presente invención, puede usarse un aparato que comprende al menos un plato como una realización de un recipiente apropiado, un dispositivo calentador, un dispositivo enfriador y una centrífuga para recuperar el ácido fosfórico según el método explicado anteriormente y proporcionar el fosfórico recuperado ácido para el proceso como se explicó anteriormente.

El dispositivo calentador comprende medios de una placa calefactora, una barra calentadora, un fluido de transferencia de calor, una fuente de gas, un calentador de microondas o un calentador infrarrojo.

El aparato puede comprender además, p. ej., medios de dosificación y mezcla para preparar la solución de grabado químico utilizada en dicho proceso.

Ejemplos

Esta invención se entenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos que se dan solo con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1: Recuperación de ácido fosfórico de una solución de grabado químico agotada

Los sustratos de plástico se grabaron químicamente en un baño de grabado químico formado mezclando 700 ml de ácido fosfórico (85%) con 10 g/l de permanganato de sodio. El baño se mantuvo a 40 °C y se usó durante varios días. Después se colocó 1 L del baño de grabado químico empobrecido en un plato y se determinó la cantidad de manganeso mediante plasma inductivo acoplado (ICP). El baño se calentó después a 150°C por medio de una placa de calentamiento, bajo agitación. Se ensayaron tres tiempos diferentes de residencia (calentamiento) y dos baños diferentes. Después de enfriar a temperatura ambiente, el baño calentado se centrifugó (100 kG) y se recogió el sobrenadante. El contenido de manganeso en el sobrenadante fue determinado por ICP.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla a continuación.

Tiempo de residencia (min)	[Mn] antes del tratamiento (g/L)	[Mn] después del tratamiento (mg/L)	Manganeso residual (%)
30	4,2	640	15,2%
45	4,2	268	6,4%
70	8,8	116	1,3%

- 5 Esta tabla demuestra que cuanto más tiempo se calienta el baño empobrecido, menor es la cantidad de manganeso residual. En cualquier caso, la solución de ácido fosfórico así obtenida puede usarse nuevamente para preparar una solución de grabado químico fresca para usar en el proceso de metalización.

Ejemplo 2: Impacto del método de separación

Se repitió el proceso del Ejemplo 1, excepto que se ensayaron varios métodos de separación, como se muestra en la tabla a continuación.

Método	Tiempo de tratamiento (1L)	Observaciones
Filtración al vacío (embudos de vidrio sinterizado; 10-16 μm)	4 horas	Líquido claro obtenido. Obstrucción del filtro
Decantación (tanque de decantación)	24-28 horas	Líquido claro obtenido. Engorroso
Centrifugación por lotes (4.000 rpm)	5 min	Líquido claro obtenido.
Centrifugación continua (10.000 rpm)	aprox. 1 minuto	Líquido claro obtenido.

- 10 De esta tabla se deduce que la centrifugación es el mejor método para separar los óxidos de manganeso que se han asentado de la solución de ácido fosfórico para recuperarse, ya que proporciona una excelente eficiencia de separación dentro de un marco de tiempo industrialmente aceptable.

REIVINDICACIONES

1. Método para recuperar ácido fosfórico a partir de una solución de grabado químico de ácido fosfórico/sal de permanganato de metal alcalino empobrecido que contiene al menos un óxido de manganeso, caracterizado por que dicho proceso comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - 5 (a) calentar la solución de grabado químico a una temperatura entre 90 °C y 200 °C para fusionar dicho al menos un óxido de manganeso,
 - (b) enfriar la suspensión resultante,
 - (c) centrifugar la suspensión enfriada para separar una fase líquida de una fase sólida, y
 - (d) recuperar dicha fase líquida que contiene ácido fosfórico.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución de grabado químico se calienta a una temperatura de 110 a 160 °C, preferiblemente de 130 a 150 °C en la etapa (a).
3. El método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la sal de permanganato de metal alcalino es permanganato de sodio o permanganato de potasio, preferiblemente permanganato de sodio.
- 15 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que, para la preparación de la solución de grabado químico, la sal de permanganato de metal alcalino se mezcla en una cantidad de 1 g/l a 25 g/l, y preferiblemente de 5 a 10 g/l, con ácido fosfórico en una cantidad de 5 a 20 mol/l, preferiblemente de 8 a 14 mol/l, en relación con el volumen total de la solución de grabado químico.
- 20 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el calentamiento en la etapa (a) se realiza por medio de una placa de calentamiento, una barra calentadora, un fluido de transferencia de calor, una fuente de gas, un calentador de microondas o un calentador infrarrojo.
6. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la solución de ácido fosfórico obtenida en la etapa (d) se mezcla después con una sal de permanganato de metal alcalino para preparar una solución de grabado químico fresca.
- 25 7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la solución de grabado químico usada proviene de un proceso para metalizar un sustrato no conductor, que comprende las etapas sucesivas de:
 - oxidación de dicho sustrato con una solución de grabado químico que comprende ácido fosfórico y una sal de permanganato de metal alcalino, para proporcionar un sustrato oxidado y una solución de grabado químico empobrecida,
 - activación de dicho sustrato oxidado poniéndolo en contacto con una solución acuosa básica de al menos una
 - 30 sal metálica, para proporcionar iones metálicos sobre dicho sustrato,
 - reducción de dichos iones metálicos en elementos metálicos, y
 - revestimiento electrolítico y, opcionalmente, electrodeposición de metal.
8. Un proceso para metalizar un sustrato no conductor, que comprende las etapas sucesivas de:
 - oxidación de dicho sustrato con una solución de grabado químico que comprende ácido fosfórico y una sal de
 - 35 permanganato de metal alcalino,
 - activación de dicho sustrato oxidado poniéndolo en contacto con una solución acuosa básica de al menos una sal metálica, para proporcionar iones metálicos sobre dicho sustrato,
 - reducción de dichos iones metálicos en elementos metálicos, y
 - revestimiento electrolítico y, opcionalmente, electrodeposición de metal,
- 40 caracterizado por que en dicha solución de grabado químico, dicho ácido fosfórico se reutiliza y se recuperó por el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Uso de un aparato que comprende al menos un plato, un dispositivo calentador, un dispositivo enfriador y una centrífuga para recuperar el ácido fosfórico según el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y proporcionar el ácido fosfórico recuperado para el proceso como se reivindica en la reivindicación 8.