

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 400**

51 Int. Cl.:

C25D 5/56 (2006.01)

C23C 18/24 (2006.01)

C23C 18/30 (2006.01)

C23C 18/20 (2006.01)

C23C 18/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2015** **PCT/EP2015/056195**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015** **WO15150156**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015** **E 15711529 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 3126547**

54 Título: **Composición y procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor**

30 Prioridad:

01.04.2014 EP 14163083

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

06.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MIDDEKE, DR. HERMANN;
SCHNEIDER, STEVE y
FELS, CARL CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 785 400 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

Composición y procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de una disolución de decapado y un procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos usando la disolución de decapado. La disolución de decapado se basa en una disolución estabilizada de permanganato ácido. Después del tratamiento con la disolución de decapado, los artículos pueden metalizarse.

Antecedentes de la invención

10 Los artículos fabricados a partir de plástico no conductor pueden metalizarse mediante un procedimiento de metalización sin corriente eléctrica o alternativamente mediante un procedimiento de electrodeposición directa. En ambos procedimientos, el artículo primero se limpia y decapa. El decapado se realiza normalmente por medio de ácido cromosulfúrico. El decapado sirve para hacer que la superficie del artículo sea receptiva a la metalización posterior, de tal manera que las superficies de los artículos se humecten bien con las respectivas disoluciones en las posteriores etapas de tratamiento y en última estancia que el metal depositado tenga una adherencia
15 suficientemente firme sobre la superficie.

Después del decapado, el plástico se activa para la metalización sin corriente eléctrica por medio de un activador que comprende un metal noble, y luego se metaliza mediante metalización sin corriente eléctrica. Posteriormente, también se puede aplicar electrolíticamente una capa más gruesa de metal. En el caso del procedimiento de electrodeposición directa, que no necesita una metalización sin corriente eléctrica, la superficie decapada se trata
20 típicamente con una disolución de coloide de paladio. Posteriormente, la superficie se pone en contacto con una disolución alcalina que comprende iones de cobre complejados con un agente complejante para aumentar la conductividad. Esta etapa conduce a la formación de una capa de cobre y por lo tanto a una capa de metal sobre la superficie del artículo con una conductividad elevada. Después de esto, el artículo se puede metalizar electrolíticamente directamente (Documento EP 1 054 081 B1).

25 Otra posibilidad para proporcionar una capa suficiente conductora eléctricamente sobre la superficie decapada es tratarla con una disolución de iones metálicos y luego con una disolución de sulfuro.

Estas dos etapas de tratamiento generan una capa de sulfuro metálico conductora eléctricamente sobre la superficie decapada antes de metalizarla mediante electrodeposición directa. (EP 1 0010 52 A2).

30 Como las disoluciones de decapado basadas en ácido cromosulfúrico son tóxicas, la literatura describe intentos de reemplazarla con disoluciones de decapado que comprenden sales de permanganato.

El documento EP 202 57 08 A1 describe una disolución decapante y un procedimiento de decapado para decapar superficies de plástico ABS o superficies de mezcla de polímeros ABS antes de una posterior metalización de estas superficies. La disolución de decapado incluye iones Mn (VII) y un ácido inorgánico. La disolución de decapado está libre de iones alcalinos y alcalinotérreos que se consigue generando iones Mn (VII) por oxidación anódica de sales
35 de manganeso (II). Se pueden añadir mediadores redox como iones Ag (I), Bi (V), V (V), Mo (VI), Cu (II), Ti (II), Au (I), Fe (II), Ce (III), o Sb (II) con el fin de aumentar la eficacia de la oxidación anódica. La ausencia de compuestos de permanganato de metal alcalino solventa el problema de la rápida auto-descomposición de la disolución de permanganato ácido. La disolución decapante del documento EP 202 57 08 tiene la desventaja de que es laboriosa de preparar y los eductos, las sales de manganeso (II), son caras ya que tienen que estar libres de iones de metales alcalinos y alcalinotérreos. El procedimiento de decapado y el procedimiento de metalización que incluye el decapado, requieren un equipamiento adicional que hace los procedimientos y las respectivas líneas del procedimiento incluso más caros y laboriosos.
40

Aunque las disoluciones de permanganato ácido pueden ser adecuadas para decapar superficies de plásticos y se puede obtener una suficiente fuerza de adhesión entre la capa de metal depositada y el sustrato de plástico, las disoluciones de permanganato ácido son inestables. Cuando se decapa la superficie del sustrato, los iones de permanganato se reducen y el producto final es dióxido de manganeso. El dióxido de manganeso cataliza la formación de dióxido de manganeso adicional y oxígeno y conduce a la auto-descomposición del permanganato. De este modo, el efecto del decapado de una disolución de permanganato ácido recién preparada será insuficiente ya a partir de algunas horas. La disolución de decapado de permanganato ácido puede ser mejorada por adición de permanganato lo que causa un alto consumo de compuestos de permanganato. Además, la concentración de dióxido de manganeso aumenta adicionalmente. Además, el dióxido de manganeso forma un precipitado que es difícil de retirar de la disolución de decapado. Como resultado de este enriquecimiento, la viscosidad de la disolución de decapado aumentará hasta un punto en el que la disolución de decapado debe ser descartada, ya que no se pueden conseguir más resultados de decapado satisfactorios.
45
50

Adicionalmente, el precipitado se extiende durante todo el procedimiento de metalización de las superficies de plástico y afecta a la deposición metálica, de modo que finalmente se depositan capas de metal defectuosas o de lo contrario insuficientes. Por lo tanto, no se puede conseguir una alta calidad constante de la metalización.

5 El documento GB 2 428 885 A describe una disolución de decapado para identificar defectos en silicio, comprendiendo la disolución un agente oxidante (p. ej. ácido nítrico), un agente para retirar óxido (p.ej. ácido hidrofúrico) y sulfato de cobre. El decapado ocurre preferiblemente en los sitios defectuosos (p.ej. defectos de apilamiento, micro defectos en la masa etc) y el sulfato de cobre se deposita preferiblemente en los sitios defectuosos haciéndolos así visibles.

10 El documento SU 1104377 A describe un reactivo para el desarrollo de la frontera entre aceros inoxidables y al carbono y aleaciones. El reactivo comprende, en agua, ácido sulfúrico, sulfato de cobre, urotropina y permanganato de potasio.

Objetivo de la presente invención

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una disolución estable de permanganato ácido que sea fácil de preparar, que tenga una vida larga y minimice el consumo de permanganato.

15 Otro objetivo fue proporcionar un método para decapar eléctricamente superficies de plástico no conductor que tenga un efecto decapante suficiente.

Otro objetivo fue proporcionar un método para metalizar eléctricamente superficies de plástico no conductor de artículos con una calidad alta y constante de la metalización y una suficiente fuerza de adhesión de la capa de metal depositada sobre las superficies de plástico.

20 Sumario de la invención

Estos objetivos se consiguen mediante la disolución y procedimientos siguientes.

Una disolución de decapado para tratar superficies de plástico no conductor, que comprende

(i) al menos un ácido,

donde la concentración del al menos un ácido va de 0.02 - 0.6 mol/l basado en un ácido monobásico; y

25 (ii) al menos una sal de permanganato seleccionada entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo,

donde la sal de permanganato está presente en la disolución de decapado en una concentración entre 30 g/l y 250 g/l; y

30 (iii) al menos una fuente de un ion metálico, donde el metal del ion metálico se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio,

donde la relación molar de iones permanganatos según (ii) respecto de iones metálicos según (iii) va de 5:1 a 40:1.

El ion metálico según (iii) estabiliza la disolución de decapado. Esto significa que la presencia de iones metálicos según (iii) previene la auto-descomposición de la disolución de decapado ácida que contiene permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo.

35 Un procedimiento para decapar eléctricamente superficies de plástico no conductor de artículos, comprendiendo la etapa del procedimiento:

A) tratar la superficie de plástico con al menos una disolución de decapado para tratar superficies de plástico no conductor, comprendiendo la disolución de decapado

(i) al menos un ácido,

40 (ii) al menos una sal de permanganato seleccionada entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo, y

(iii) al menos una fuente de un ion metálico, donde el metal del ion metálico se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio,

donde la relación molar de iones permanganatos según (ii) respecto de iones metálicos según (iii) va de 5:1 a 40:1.

45 Usar la disolución de decapado descrita anteriormente en un procedimiento de decapado conduce a superficies de plástico no conductor eléctricamente suficientemente decapadas.

Un procedimiento para metalizar eléctricamente superficies de plástico no conductor de artículos, comprendiendo las etapas del procedimiento:

A) tratar la superficie de plástico con al menos una disolución de decapado para tratar superficies de plástico no conductor, comprendiendo la disolución de decapado

- 5 (i) al menos un ácido,
- (ii) al menos una sal de permanganato seleccionada entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo, y
- (iii) al menos una fuente de un ion metálico, donde el metal del ion metálico se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio,

10 donde la relación molar de iones permanganatos según (ii) respecto de iones metálicos según (iii) va de 5:1 a 40:1, y

B) metalizar la superficie de plástico con una disolución metalizante.

Usar la disolución de decapado descrita anteriormente en un procedimiento de metalización conduce a depósitos de metal sin defectos superficiales y una fuerza de adhesión suficiente de la capa de metal depositada sobre las superficies de plástico.

15 Descripción de los dibujos

Figura 1: evolución de oxígeno en una disolución comparativa de permanganato ácido que no contiene iones metálicos según (iii).

Figura 2: evolución de oxígeno en una disolución de permanganato ácido de la invención que contiene iones metálicos según (iii).

20 Figura 3: evolución de oxígeno en disoluciones que contienen concentraciones variadas de permanganato en ausencia o presencia de iones metálicos según (iii).

Figura 4: evolución de oxígeno en una disolución comparativa de permanganato ácido que contiene iones metálicos diferentes de los iones metálicos según (iii).

Descripción detallada de la invención

25 La disolución de decapado de la invención comprende al menos un ácido, al menos una sal de permanganato seleccionada entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo, y al menos una fuente de un metal según (iii).

Los permanganatos de metal alcalino se seleccionan entre el grupo que comprende permanganato de potasio, permanganato de sodio, permanganato de litio y permanganato de rubidio, preferiblemente permanganato de potasio y permanganato de sodio. Los permanganatos de metal alcalinotérreo se seleccionan entre el grupo que comprende permanganato de magnesio y permanganato de calcio, preferiblemente permanganato de calcio. La sal de permanganato está presente en la disolución de decapado en una concentración entre 30 g/l y 250 g/l, preferiblemente entre 30 g/l y 180 g/l, más preferiblemente entre 90 g/l y 180 g/l. Debido a su solubilidad, el permanganato de potasio puede estar presente en la disolución de decapado en una concentración de hasta 70 g/l. El permanganato de sodio puede estar presente en la disolución de decapado en una concentración de hasta 250 g/l. El límite de concentración más bajo para cada una de estas dos sales es típicamente 30 g/l. El contenido de permanganato de sodio está preferiblemente entre 90 g/l y 180 g/l.

En otra realización de la presente invención, la concentración de la sal de permanganato puede ser incluso más baja. En esta realización, la concentración de la sal de permanganato va preferiblemente de 5 g/l a 250 g/l, más preferiblemente de 10 g/l a 180 g/l, lo más preferiblemente de 15 g/l a 150 g/l.

La disolución de decapado es ácida, lo que significa que contiene al menos un ácido según (i). Los ácidos que se usan en la disolución de decapado son preferiblemente ácidos inorgánicos. El ácido inorgánico en la disolución de decapado se selecciona entre el grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. La concentración de ácido es baja lo que contribuye además a la estabilidad de la disolución de decapado. La concentración de ácido está entre 0.02 - 0.6 mol/l basado en un ácido monobásico. Preferiblemente, está entre 0.06 y 0.45 mol/l, más preferiblemente entre 0.07 y 0.30 mol/l, basado en cada caso en un ácido monobásico. Se da preferencia al uso de ácido sulfúrico en una concentración entre 0.035 y 0.15 mol/l, que corresponde a una concentración de ácido entre 0.07 y 0.30 mol/l basado en un ácido monobásico. La sal de permanganato y el ácido de la disolución de decapado de la presente invención contribuyen a la estabilidad de la disolución de decapado si están contenidos en los intervalos de concentración especificados anteriormente. Una disolución de permanganato ácido es muy reactiva. La reacción de oxidación con la superficie de plástico forma luego muchas especies de manganeso (IV) que precipitan. Estas especies de manganeso (IV) son predominantemente óxidos de manganeso

(IV) o hidratos de óxidos y se refieren en este texto en adelante simplemente como dióxido de manganeso. El precipitado de dióxido de manganeso tiene un efecto disruptivo sobre la posterior metalización si se mantiene sobre la superficie del plástico. El dióxido de manganeso cataliza también la reacción del permanganato con agua según la fórmula (2) y así conduce a la inestabilidad de una disolución de decapado.

5 Formula (2): $4 \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{MnO}_2 + 3 \text{O}_2 + 4 \text{OH}^-$

Ventajosamente, las disoluciones de decapado se mantendrían por lo tanto libres de dióxido de manganeso. Se ha descubierto que, sorprendentemente, la formación de especies de dióxido de manganeso que son difíciles de retirar decrece de manera notable cuando los iones metálicos según (iii) están presentes en una disolución de decapado de permanganato ácido.

10 El metal del ion metálico según (iii) se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio. Preferiblemente, el metal puede seleccionarse entre cobre, níquel y cinc. Más preferiblemente, el metal puede seleccionarse entre cobre.

La al menos una fuente para un ion metálico según (iii) se selecciona entre sales solubles en agua de los metales listados anteriormente del ion metálico según (iii). Preferiblemente, la al menos una fuente de un ion metálico se selecciona entre sales de sulfato, fosfato, nitrato y permanganato solubles en agua de los metales listados anteriormente del ion metálico. Más preferiblemente, la al menos una fuente de un ion metálico se selecciona entre sulfato de cobre, fosfato de cobre, nitrato de cobre, permanganato de cobre, nitrato de plata, sulfato de cinc, nitrato de cinc, permanganato de cinc, sulfato de cadmio, nitrato de cadmio, sulfato de titanio, nitrato de titanio, sulfato de circonio, sulfato de níquel, nitrato de níquel, sulfato de rodio y sus hidratos. Lo más preferiblemente, la al menos una fuente de un ion metálico se selecciona entre sulfato de cobre, fosfato de cobre, nitrato de cobre, permanganato de cobre y sus hidratos. La concentración del ion metálico según (iii) va de 1 mmol/l a 1 mol/l, preferiblemente de 10 mmol/l a 1 mol/l, más preferiblemente de 10 mmol/l a 100 mmol/l, lo más preferiblemente de 30 mmol/l a 100 mmol/l.

En otra realización de la presente invención, la concentración del ion metálico según (iii) va preferiblemente de 1 mmol/l a 90 mmol/l, más preferiblemente de 1 mmol/l a 80 mmol/l.

25 La relación molar de iones permanganato según (ii) respecto de iones metálicos según (iii) va de 5:1 a 40:1, preferiblemente de 10:1 a 20:1.

Las etapas en los procedimientos de la presente invención se llevan a cabo siguiendo la secuencia especificada, pero no necesariamente en sucesión inmediata. Son posibles otras etapas del procedimiento y adicionalmente etapas de enjuagado en cada caso, preferiblemente con agua, para llevarse a cabo entre las etapas.

30 El procedimiento de la invención para decapar eléctricamente superficies de plástico no conductor de artículos comprende la etapa del procedimiento:

A) tratar la superficie de plástico con al menos una disolución de decapado para tratar superficies de plástico no conductor, comprendiendo la disolución de decapado

(i) al menos un ácido,

35 (ii) al menos una sal de permanganato seleccionada entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo, y

(iii) al menos una fuente de un ion metálico, donde el metal del ion metálico se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio

La disolución de decapado puede emplearse a temperaturas entre 30 °C y 90 °C, preferiblemente entre 55 °C y 75 °C, lo más preferiblemente entre 65 °C y 72 °C.

El tiempo de tratamiento óptimo depende de la superficie de plástico a tratar y la temperatura seleccionada de la disolución de decapado. Para superficies de plástico ABS y ABS/PC, la mejor fuerza de adhesión entre la superficie de plástico y la capa de metal aplicada posteriormente se consigue en un tiempo de tratamiento entre 5 y 30 minutos, preferiblemente entre 10 y 25 minutos y más preferiblemente entre 10 y 15 minutos. Un tiempo de tratamiento más largo de 30 minutos no conduce generalmente a una mejora adicional en las fuerzas de adhesión.

Las superficies de plástico no conductor eléctricamente se han fabricado a partir de al menos un plástico no conductor eléctricamente. En una realización de la presente invención, el al menos un plástico no conductor eléctricamente se selecciona entre el grupo que comprende un copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero ABS), una poliamida (PA), un policarbonato (PC) y una mezcla de un copolímero ABS con al menos otro polímero.

En una realización preferida de la invención, el plástico no conductor eléctricamente es un copolímero ABS o una mezcla de un copolímero ABS con al menos otro polímero. El al menos otro polímero es más preferiblemente policarbonato (PC), lo que significa que se da preferencia particular a mezclas ABS/PC.

El procedimiento de la invención para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos comprende las etapas del procedimiento:

A) tratar la superficie de plástico con al menos una disolución de decapado para tratar superficies de plástico no conductor, comprendiendo la disolución de decapado

- 5 (i) al menos un ácido,
- (ii) al menos una sal de permanganato seleccionada entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo, y
- (iii) al menos una fuente de un ion metálico, donde el metal del ion metálico se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio, y

10 B) metalizar la superficie de plástico con una disolución metalizante.

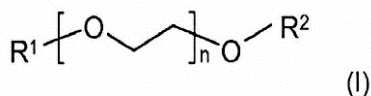
La etapa A) del procedimiento se lleva a cabo tal como se ha descrito para el procedimiento para decapar superficies de plástico no conductor eléctricamente anteriores.

En una realización preferida de la invención, la etapa A) del procedimiento le precede llevar a cabo la siguiente etapa adicional del procedimiento:

15 etapa de pretratamiento: tratar la superficie de plástico en una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de glicol.

Esta etapa adicional del procedimiento se refiere en este texto en adelante como etapa de pretratamiento. Esta etapa de pretratamiento aumenta la fuerza de adhesión entre el plástico y la capa de metal.

Un compuesto de glicol se entiende que significa compuestos con la siguiente fórmula general (I):



20 donde

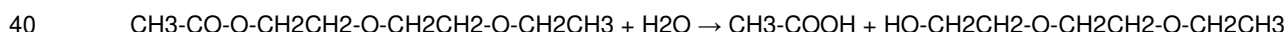
n es un número entero de 1 a 4; y

R1 y R2 son cada uno independientemente -H, -CH3, -CH2-CH3, -CH2-CH2-CH3, -CH(CH3)-CH3, -CH2-CH2-CH2-CH3, -CH(CH3)-CH2-CH2-CH3, -CH2-CH(CH3)-CH2-CH2-CH3, -CH(CH3)-CH2-CH2-CH2-CH3, -CH2-CH(CH3)-CH2-CH3, -CH2-CH2-CH(CH3)-CH3, -CH(CH2-CH3)-CH2-CH3, -CH2-CH(CH2-CH3)-CH3, -CO-CH3, -CO-CH2-CH3, -CO-CH2-CH2-CH3, -CO-CH(CH3)-CH3, -CO-CH(CH3)-CH2-CH3, -CO-CH2-CH(CH3)-CH3, -CO-CH2-CH2-CH2-CH3.

Según la fórmula general (I), los compuestos de glicol incluyen los glicoles en sí mismo y los derivados de glicol. Los derivados de glicol incluyen los éteres de glicol, los ésteres de glicol y los ésteres de éteres de glicol. Los compuestos de glicol son disolventes.

Los compuestos de glicol preferidos son etilenglicol, dietilenglicol, acetato de etilenglicol monometil-éter, acetato de etilenglicol monoetil-éter, acetato de etilenglicol monopropil-éter, acetato de etilenglicol, acetato de dietilenglicol monoetil-éter, acetato de dietilenglicol monometil-éter, acetato de dietilenglicol monopropil-éter, butilglicol, etilenglicol monobutil-éter, diacetato de etilenglicol y sus mezclas. Se da preferencia particular a acetato de dietilenglicol monoetil-éter, acetato de etilenglicol, diacetato de etilenglicol, butilglicol y sus mezclas

En el caso de usar ésteres de glicol y ésteres de éteres de glicol, es recomendable mantener el pH de la disolución acuosa del compuesto de glicol en el intervalo neutro con medidas adecuadas, con el fin en la medida de lo posible, de suprimir la hidrólisis para dar el alcohol y ácido carboxílico. Un ejemplo es la hidrólisis del acetato de dietilenglicol monoetil-éter:



La disolución de éster de glicol o éster de éter de glicol contiene un agente tamponante de pH para mantenerla así en el intervalo de pH neutro, que mantiene atrapados los protones obtenidos por hidrólisis del disolvente. Se ha descubierto que una mezcla tamponante de fosfato es suficientemente adecuada para este propósito. Los fosfatos de potasio solubles rápidamente permiten concentraciones suficientemente altas con una buena capacidad tamponante en concentraciones de disolución hasta de 40% en vol.

El tiempo de tratamiento óptimo para la superficie de plástico depende del plástico usado, la temperatura, y la naturaleza y concentración del compuesto de glicol. Tratar la superficie de plástico en una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de glicol contribuye a la fuerza de adhesión de la capa de metal depositada posteriormente. El tiempo de tratamiento de la etapa de pretratamiento está entre 1 y 30 minutos, preferiblemente entre 5 y 20 minutos y más preferiblemente entre 7 y 15 minutos.

La temperatura de tratamiento está entre 20 °C y 70 °C, dependiendo de la naturaleza del disolvente o la mezcla de disolventes utilizada. Se da preferencia a una temperatura de tratamiento entre 20 °C y 50 °C, preferencia particular a una temperatura de tratamiento entre 20 °C y 45 °C.

El tratamiento de las superficies de plástico en la etapa de pretratamiento puede llevarse a cabo en una disolución acuosa que comprende un compuesto de glicol o en una disolución acuosa que comprende dos o más compuestos de glicol diferentes. La concentración total de compuestos de glicol en la disolución acuosa es 5% en vol. - 50% en vol., preferiblemente 10% en vol. - 40% en vol. y más preferiblemente 20% en vol. - 40% en vol. Si se dice que la disolución contiene un compuesto de glicol, la concentración total corresponde a la concentración de este compuesto de glicol. Si se dice que la disolución contiene dos o más compuestos de glicol diferentes, la concentración total corresponde a la suma total de las concentraciones de todos los compuestos de glicol presentes. En el contexto de la disolución que contiene al menos un compuesto de glicol, los valores de concentración para el compuesto de glicol/compuestos de glicol en %, se entienden siempre como una concentración en % en vol.

En una realización preferida de la invención, la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo después de la etapa A) del procedimiento:

A i) tratar la superficie de plástico con una disolución de decapado alcalina.

La etapa A i) del procedimiento puede llevarse a cabo en el procedimiento para decapar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos y/o en el procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos. Si el procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente se lleva a cabo incluyendo la etapa B) del procedimiento, la etapa A i) de procedimiento se lleva a cabo preferiblemente después de la etapa A) del procedimiento y antes de la etapa B) del procedimiento. Preferiblemente, la etapa A i) del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento.

La disolución de decapado alcalina comprende:

1. al menos una sal de permanganato seleccionada entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreos y
2. una fuente de ion hidróxido.

Las sales de permanganato de la disolución de decapado alcalina se seleccionan entre las mismas sales de permanganato que se han listado para la disolución de decapado ácido; estas son las sales de permanganato según (ii). La sal de permanganato se selecciona independientemente para las disoluciones de decapado alcalinas y ácidas, lo que significa que las dos disoluciones de decapado pueden contener la misma sal de permanganato o las dos disoluciones de decapado pueden contener diferentes sales de permanganato.

La sal de permanganato está presente en la disolución de decapado alcalina en una concentración tal como se ha dado anteriormente para la disolución de decapado ácido. La concentración de la sal de permanganato para las disoluciones de decapado alcalinas y ácidas se selecciona independientemente, lo que significa que las dos disoluciones de decapado pueden contener la misma concentración de sal de permanganato o las dos disoluciones de decapado pueden contener diferentes concentraciones de sales de permanganato.

La fuente de ion hidróxido en la disolución de decapado alcalina se selecciona entre el grupo de hidróxidos de metal alcalino que comprende hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio. La fuente de ion es preferiblemente hidróxido de sodio. La fuente de ion hidróxido en la disolución de decapado alcalina se selecciona independientemente del permanganato de metal, lo que significa que la disolución de decapado alcalina puede comprender una fuente de ion hidróxido y permanganato de metal con el mismo ion metálico alcalino, o la disolución de decapado alcalina puede comprender una fuente de ion hidróxido y permanganato de metal con diferentes iones metálicos alcalinos.

La concentración de la fuente de ion hidróxido está entre 1 g/l y 100 g/l, preferiblemente entre 5 g/l y 50 g/l y más preferiblemente entre 10 g/l y 30 g/l.

La disolución de decapado alcalina puede emplearse a temperaturas entre 20 °C y 90 °C, preferiblemente entre 30 °C y 75 °C y más preferiblemente entre 30 °C y 60 °C. El tratamiento de las superficies de plástico con la disolución de decapado alcalina en el intervalo de temperatura entre 30 °C y 60 °C conduce a fuerzas de adhesión mayores. La estabilidad de la disolución de permanganato alcalino disminuye de alguna forma a temperaturas elevadas. En general, sin embargo, la disolución de permanganato alcalino es mucho más estable que la disolución de

permanganato ácido. La estabilidad de la disolución de permanganato alcalino no es crítica dentro del intervalo entre 40 °C y 60 °C.

El tiempo óptimo de tratamiento con la disolución de decapado alcalina depende del mismo modo de la superficie del plástico a tratar y la temperatura seleccionada de una disolución de decapado. El tiempo de tratamiento con la disolución de decapado alcalina está entre los intervalos de 1 y 20 minutos, preferiblemente entre 1 y 15 minutos y más preferiblemente entre 1 y 5 minutos. Un tiempo de tratamiento mayor de 20 minutos no conduce generalmente a ninguna mejora adicional de las fuerzas de adhesión.

En una realización preferida de la invención, la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo después de la etapa A) del procedimiento:

A ii) tratar la superficie del plástico en una disolución que comprende un agente reductor del dióxido de manganeso.

La etapa adicional A ii) del procedimiento se refiere también como un tratamiento de reducción. Este tratamiento de reducción reduce el dióxido de manganeso que está adherido a las superficies de plástico en iones de manganeso (II) solubles en agua. El tratamiento de reducción se lleva a cabo opcionalmente después de A i). La etapa A ii) del procedimiento puede llevarse a cabo en el procedimiento para decapar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos y/o en el procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos. Si el procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente se lleva a cabo incluyendo la etapa B) del procedimiento, la etapa A ii) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente después de la etapa A) del procedimiento y antes de la etapa B) del procedimiento; más preferiblemente después de la etapa A i) del procedimiento y antes de la etapa B) del procedimiento. Preferiblemente, la etapa del procedimiento A ii) se lleva a cabo entre las etapas del procedimiento A) y B).

Para este propósito, se usa una disolución ácida de un agente reductor. El agente reductor se selecciona entre el grupo que comprende sulfato de hidroxilamonio, cloruro de hidroxilamonio y peróxido de hidrógeno. Se da preferencia a una disolución ácida de peróxido de hidrógeno ya que el peróxido de hidrógeno no es tóxico ni forma complejos. El contenido de peróxido de hidrógeno en la disolución del tratamiento de reducción (disolución de reducción) está entre 25 ml/l y 35 ml/l de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% (% en peso), preferiblemente 30 ml/l de una disolución de peróxido de hidrógeno al 30% (% en peso).

El ácido usado en la disolución de reducción es un ácido inorgánico, preferiblemente ácido sulfúrico. La concentración del ácido es 0.5 mol/l a 5.0 mol/l, preferiblemente 1.0 mol/l a 3.0 mol/l, más preferiblemente 1.0 mol/l a 2.0 mol/l, basado en cada caso en un ácido monobásico. En el caso de usar ácido sulfúrico, se da preferencia particular a concentraciones de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% a 100 g/l de ácido sulfúrico al 96%, que corresponde a una concentración de ácido de 1.0 mol/l a 2.0 mol/l basado en un ácido monobásico.

El tratamiento de reducción en la etapa A ii) del procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 30 °C y 50 °C, preferiblemente entre 40 °C a 45 °C. El tratamiento de reducción se lleva a cabo durante un periodo entre 0.5 y 10 minutos, preferiblemente entre 1 y 6 minutos, más preferiblemente entre 3 y 6 minutos. Con el fin de conseguir una protección suficiente de los bastidores antes de la activación, es ventajoso aumentar el tiempo de tratamiento en la disolución de reducción de 3 a 10 minutos, preferiblemente de 3 a 6 minutos.

En una realización preferida de la invención, la superficie de los plásticos decapados se metaliza por medio de deposición metálica sin corriente eléctrica.

En esta realización el procedimiento de la presente invención comprende además la etapa A iii) del procedimiento, en la que se trata una superficie de plástico con una disolución de un coloide metálico o de un compuesto metálico.

El metal del coloide metálico o del compuesto metálico se selecciona entre el grupo que comprende los metales del grupo de transición I de la Tabla Periódica de los Elementos (PTE por sus siglas en inglés) y el grupo de transición VIII de la PTE.

El metal del grupo de transición VIII de la PTE se selecciona entre el grupo que comprende paladio, platino, iridio, rodio y una mezcla de dos o más de estos metales. El metal del grupo de transición I de la PTE se selecciona entre el grupo que comprende oro, plata y una mezcla de estos metales.

Un metal preferido en el coloide metálico es paladio. El coloide metálico se estabiliza con el coloide protector. El coloide protector se selecciona entre el grupo que comprende coloides metálicos protectores, coloides orgánicos protectores y otros coloides protectores. Como un coloide metálico protector, se da la preferencia a iones de estaño. El coloide orgánico protector se selecciona entre el grupo que comprende poli(alcohol vinílico), poli(vinilpirrolidona) y gelatina, preferiblemente poli(alcohol vinílico).

En una realización preferida de la invención, la disolución del coloide metálico en la etapa A iii) del procedimiento es una disolución activadora con un coloide de paladio/estaño. Esta disolución de coloide se obtiene a partir de una sal de paladio, una sal de estaño (II) y un ácido inorgánico. Una sal de paladio preferida es cloruro de paladio. Una sal de estaño (II) preferida es cloruro de estaño (II). El ácido inorgánico puede consistir en ácido hidrocórico o ácido

sulfúrico, preferiblemente ácido hidroclicóric. La disolución de coloide se forma mediante reducción del cloruro de paladio a paladio con la ayuda del cloruro de estaño (II). La conversión del cloruro de paladio al coloide es completa; por lo tanto, la disolución de coloide ya no contiene ningún cloruro de paladio.

- 5 Si, en las etapas posteriores del procedimiento, las superficies de plástico se metalizan sin corriente eléctrica, la concentración de paladio en la disolución del coloide es 5 mg/l - 100 mg/l, preferiblemente 20 mg/l - 50 mg/l y más preferiblemente 30 mg/l - 45 mg/l, basado en Pd²⁺.

Si las superficies de plástico en las etapas posteriores del procedimiento se metalizan mediante electrodeposición directa, la concentración de paladio en la disolución del coloide es 50 mg/l - 200 mg/l, preferiblemente 75 mg/l - 150 mg/l, más preferiblemente 100 mg/l - 150 mg/l, y más preferiblemente 80 mg/l - 120 mg/l, basado en Pd²⁺.

- 10 La concentración de cloruro de estaño (II) es 0.5 g/l - 10 g/l, preferiblemente 1 g/l - 5 g/l y más preferiblemente 2 g/l - 4 g/l, basado en Sn²⁺. La concentración de ácido hidroclicóric es 100 ml/l - 300 ml/l (37% en peso de HCl). Además, una disolución de coloide paladio/estaño comprende adicionalmente iones estaño (IV) que forman mediante oxidación los iones de estaño (II). La temperatura de la disolución del coloide durante la etapa B) del procedimiento es 20 °C - 50 °C y preferiblemente 35 °C - 45 °C. El tiempo de tratamiento con la disolución activadora es 0.5 min - 10 min, preferiblemente 2 min - 5 min y más preferiblemente 3 min - 5 min.

- 20 En otra realización de la invención, en la etapa A iii) del procedimiento, se usa la disolución de un compuesto metálico en lugar del coloide metálico. La disolución de un compuesto metálico usado es una disolución que comprende un ácido y una sal metálica. El metal en la sal metálica consiste en uno o más metales listados anteriormente de los grupos de transición I y VIII de la PTE. La sal metálica puede ser una sal de paladio, preferiblemente cloruro de paladio, sulfato de paladio y acetato de paladio, o una sal de plata, preferiblemente acetato de plata. El ácido es preferiblemente ácido hidroclicóric. Alternativamente, también es posible usar un complejo metálico, por ejemplo, una sal de complejo de paladio, tal como una sal de un complejo de paladio-aminopiridina. El compuesto metálico en la etapa A iii) del procedimiento está presente en una concentración de 40 mg/l a 80 mg/l, basado en el metal. La disolución del compuesto metálico puede emplearse a una temperatura de 25 °C a 70 °C, preferiblemente a 25 °C. El tiempo de tratamiento con la disolución de un compuesto metálico es 0.5 min - 10 min, preferiblemente 2 min - 6 min y más preferiblemente 3 min-5 min.

Antes de la etapa A iii) del procedimiento, la siguiente etapa adicional del procedimiento puede llevarse a cabo:

Protección del bastidor: tratar la superficie de plástico con una disolución que comprende iones yodato.

- 30 La etapa de protección del bastidor conduce a la protección de la carcasa de plástico de los bastidores frente la deposición metálica mientras se metalizan los artículos de plástico que están fijos a los bastidores.

- 35 La protección del bastidor se ejecuta a una temperatura de 20 °C a 70 °C, más preferiblemente de 45 °C a 55 °C. Los iones yodato están en forma de yodatos metálicos. Los yodatos metálicos se seleccionan entre el grupo que comprende yodato de sodio, yodato de potasio, yodato de magnesio, yodato de calcio y sus hidratos. La concentración de los yodatos metálicos está entre 5 g/l y 50 g/l, preferiblemente de 15 g/l y 25 g/l. La duración del tratamiento del bastidor con iones yodato está entre 1 y 20 minutos, preferiblemente entre 2 y 15 y más preferiblemente entre 5 y 10 minutos.

- 40 La disolución que comprende iones yodato puede comprender además un ácido. Los ácidos inorgánicos son preferidos. Los ácidos inorgánicos se seleccionan entre el grupo que comprende ácido sulfúrico y ácido fosfórico, preferiblemente ácido sulfúrico. La concentración de ácido es 0.02 mol/l a 2.0 mol/l, preferiblemente 0.06 mol/l a 1.5 mol/l, más preferiblemente 0.1 mol/l a 1.0 mol/l, basado en cada caso en un ácido monobásico. En el caso del uso de ácido sulfúrico, se da preferencia particular a concentraciones de 5 g/l de ácido sulfúrico al 96% a 50 g/l de ácido sulfúrico al 96%, que corresponde a una concentración ácida de 0.1 mol/l a 1.0 mol/l, basado en un ácido monobásico.

Entre las etapas A ii) y A iii) del procedimiento, se puede llevar a cabo la siguiente etapa adicional del procedimiento:

- 45 inmersión preliminar: tratar la superficie del plástico en una disolución acuosa ácida.

- 50 La disolución acuosa ácida usada en la etapa de inmersión preliminar se refiere como disolución de inmersión preliminar. La disolución de inmersión preliminar tiene la misma composición que la disolución del coloide en la etapa B) del procedimiento, sin la presencia del metal en el coloide y su coloide protector. La disolución de inmersión preliminar, en el caso del uso de una disolución de coloide paladio/estaño en la etapa A iii) del procedimiento, comprende exclusivamente ácido hidroclicóric si la disolución del coloide comprende del mismo modo ácido hidroclicóric. Para la inmersión preliminar, la breve inmersión en la disolución de inmersión preliminar a temperatura ambiente es suficiente. Sin enjuagar las superficies de plástico, se tratan directamente además con la disolución del coloide de la etapa B) del procedimiento después del tratamiento en la disolución de inmersión preliminar.

- 55 La etapa de inmersión preliminar se lleva a cabo preferiblemente cuando la etapa A iii) del procedimiento implica el tratamiento de una superficie de plástico con una disolución de un coloide metálico. La etapa de inmersión preliminar

se puede llevar a cabo también cuando la etapa A iii) del procedimiento implica el tratamiento de una superficie de plástico con una disolución de un compuesto metálico.

En la realización que incluye la deposición metálica sin corriente eléctrica, las siguientes etapas adicionales del procedimiento pueden llevarse a cabo entre las etapas A iii) y B) del procedimiento:

5 A iv) tratar la superficie de plástico en una disolución acuosa ácida y

A v) metalizar sin corriente eléctrica la superficie de plástico en una disolución metalizante.

Estas etapas adicionales A iv) y A v) del procedimiento se emplean cuando los artículos van a ser metalizados mediante un procedimiento de metalización sin corriente eléctrica, es decir se va a aplicar una primera capa de metal sobre las superficies de plástico mediante un procedimiento sin corriente eléctrica.

10 Si la activación en la etapa A iii) del procedimiento se ha llevado a cabo con un coloide metálico, las superficies de plástico se tratan en la etapa A iv) del procedimiento con una disolución aceleradora con el fin de retirar los constituyentes del coloide en la disolución del coloide, por ejemplo, un coloide protector, de las superficies de plástico. Si el coloide en la disolución del coloide en la etapa A iii) del procedimiento es un coloide de paladio/estaño, la disolución aceleradora usada es preferiblemente una disolución acuosa de un ácido. El ácido se selecciona, por
15 ejemplo, entre el grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido hidrocórico, ácido cítrico y ácido tetrafluorobórico. En el caso de un coloide de paladio/estaño, la disolución aceleradora ayuda a retirar los compuestos de estaño que sirven como coloide protector.

Alternativamente, en la etapa A iv) del procedimiento, se lleva a cabo un tratamiento reductor cuando, en la etapa A iii) del procedimiento, se ha usado una disolución de un compuesto metálico en lugar de un coloide metálico para la activación. La disolución reductora usada para este propósito comprende luego, si la disolución del compuesto metálico era una disolución de ácido hidrocórico de cloruro de paladio o una disolución ácida de una sal de plata, ácido hidrocórico y cloruro de estaño (II). La disolución reductora puede comprender también otro agente reductor, como NaH_2PO_2 o si no un borano o borohidruro, como un borano de metal alcalino o borano de metal alcalinotérreo o dimetilaminoborano. Se da preferencia a usar NaH_2PO_2 en la disolución reductora.

25 A la etapa A iv) del procedimiento y opcionalmente una o más etapas de enjuagado les sigue la etapa A v) del procedimiento en el que las superficies de plástico se metalizan sin corriente eléctrica. La deposición de níquel sin corriente eléctrica se realiza, por ejemplo, usando un baño de níquel convencional que comprende, entre otros, sulfato de níquel, un hipofosfito, por ejemplo, hipofosfito de sodio, como un agente reductor, y también agentes complejantes orgánicos y ajustadores del pH (por ejemplo un tampón). Del mismo modo, el agente de reducción
30 usado puede ser dimetilaminoborano o una mezcla de hipofosfito y dimetilaminoborano.

Alternativamente, es posible usar un baño de cobre sin corriente eléctrica para la deposición de cobre sin corriente eléctrica, comprendiendo típicamente el baño de cobre sin corriente eléctrica una sal de cobre, por ejemplo sulfato de cobre o hipofosfito de cobre, y también un agente reductor, como formaldehído o una sal de hipofosfito, por ejemplo un metal alcalino o sal de amonio, o ácido hipofosforoso, y adicionalmente uno o más agentes complejantes como ácido tartárico, y también un ajustador del pH como hidróxido de sodio.

35 Así, la superficie vuelta conductora puede metalizarse eléctricamente posteriormente de manera adicional con el fin de obtener una superficie funcional o decorativa.

En otra realización de la invención, las superficies de plástico se metalizan por medio de electrodeposición directa, lo que significa que las superficies de plástico se metalizan no sin corriente eléctrica sino directamente mediante un
40 procedimiento de metalización electrolítica. En esta realización, la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:

A iv) tratar las superficies de plástico en una disolución de conversión.

Preferiblemente la etapa A iv) del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A iii) y B) del procedimiento. Esta etapa A iv) del procedimiento es una etapa alternativa del procedimiento. Reemplaza las etapas A iv) y A v) de la realización en la que la superficie de los plásticos decapados se metaliza mediante deposición metálica sin corriente eléctrica. Las etapas restantes del procedimiento son idénticas para la realización que se refiere a la deposición metálica sin corriente eléctrica y para la realización que se refiere a la electrodeposición directa.

El efecto del tratamiento de las superficies de plástico en una disolución de conversión es que una capa conductora eléctricamente suficiente para una metalización electrolítica directa se forma sobre las superficies de plástico sin
50 previa metalización sin corriente eléctrica. Si el coloide en la disolución del coloide en la etapa A iii) del procedimiento es un coloide de paladio/estaño, la disolución de conversión usada es preferiblemente una disolución alcalina de iones de cobre complejada con un agente complejante. Por ejemplo, la disolución de conversión puede comprender un agente complejante orgánico, como ácido tartárico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o etanolamina y/o una de sus sales, y una sal de cobre, como sulfato de cobre.

- La disolución de conversión puede comprender (a) una sal metálica soluble, (b) un hidróxido de un metal del grupo IA, y (c) un agente complejante para un ion del metal de la sal metálica soluble según (a). El metal de la sal metálica soluble según (a) puede seleccionarse entre el grupo que comprende Cu, Ag, Au, Ni y sus mezclas. La sal metálica soluble según (a) puede seleccionarse entre el grupo que comprende sales de Ag(I), Ag(II), Au(I), Au(II), Ni(II) y Cu(II). Preferiblemente, la sal metálica soluble según (a) puede ser una sal de Cu (II). La sal metálica soluble según (a) puede estar presente en la disolución de conversión en una concentración que va de 0.2 mmol/l a 200 mmol/l, preferiblemente de 1 mmol/l a 100 mmol/l, más preferiblemente de 5 mmol/l a 20 mmol/l.
- El metal del hidróxido del metal del grupo IA según (b) puede seleccionarse entre el grupo que comprende Li, Na, K, Rb, Cs y sus mezclas, preferiblemente Li, Na, K y sus mezclas. El hidróxido del metal del grupo IA según (b) puede estar presente en la disolución de conversión en una concentración que va de 0.05 mol/l a 5 mol/l, preferiblemente de 0.1 mol/l a 3 mol/l, más preferiblemente de 0.5 mol/l a 2 mol/l.
- El agente complejante según (c) puede seleccionarse entre el grupo que comprende ácidos mono y policarboxílicos, como ácido tartárico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido acético, ácido succínico; agentes quelantes, como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA); alcanolaminas, como etanolamina; ácido iminosuccínico y/o sus derivados; sales de los anteriores; y sus mezclas. El agente complejante según (c) puede estar presente en la disolución de conversión en una concentración que va de 5 mmol/l a 5 mol/l, preferiblemente de 50 mmol/l a 3 mol/l, más preferiblemente de 100 mmol/l a 2 mol/l.
- Preferiblemente, la disolución de conversión es una disolución alcalina. Más preferiblemente, el valor de pH de la disolución de conversión va de 8 a 15, incluso más preferiblemente de 10 a 15 y lo más preferiblemente de 12 a 15.
- La temperatura de la disolución de conversión puede ir de 40 °C a 80 °C, preferiblemente de 45 °C a 70 °C, cuando se tratan las superficies de plástico no conductor. El tiempo de tratamiento puede ir de 1 minuto a 20 minutos, preferiblemente de 2 minutos a 10 minutos.
- Posteriormente la superficie de plástico que así se ha vuelto conductora puede metalizarse eléctricamente de manera adicional, con el fin de obtener una superficie funcional y decorativa.
- En otra realización preferida de la invención, las superficies de plástico se metalizan también por medio de electrodeposición directa. En esta realización, la siguiente etapa alternativa del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:
- A iv) tratar las superficies de plástico en una disolución que contiene sulfuro.
- Preferiblemente, la etapa alternativa A iv) del procedimiento se lleva a cabo después de las etapas A) o A i) del procedimiento. Esta etapa alternativa A iv) del procedimiento reemplaza la etapa A iv) de la realización en la que la superficie de los plásticos decapados se metaliza mediante electrodeposición directa vía tratamiento con una disolución de conversión y la etapa alternativa A iv) del procedimiento reemplaza las etapas A iv) y A v) de la realización en la que la superficie de los plásticos decapados se metaliza mediante deposición metálica sin corriente eléctrica. Sorprendentemente, este tratamiento genera una capa de sulfuro metálico sobre las superficies del plástico que es suficientemente conductora eléctricamente para permitir luego la electrodeposición directa. El metal del sulfuro metálico generado se origina a partir de la disolución de decapado que contiene una fuente de ion metálico según (iii) aplicado a la superficie de plástico en la etapa A) del procedimiento. Si, por ejemplo, la disolución de decapado que contiene 10 g/l de sulfato de cobre se usa en la etapa A) del procedimiento, la superficie del sustrato se cubre con una capa de dióxido de manganeso que contiene una cantidad de aproximadamente 0.7 g/m² de manganeso. Esta capa de dióxido de manganeso contiene iones cobre en una cantidad de aproximadamente 100 mg/m² de iones cobre. Esta cantidad de cobre es suficiente para permitir la electrodeposición directa en la posterior etapa B) del procedimiento.
- La superficie de plástico que así se ha vuelto conductora puede metalizarse posteriormente y adicionalmente de forma eléctrica, con el fin de obtener una superficie funcional y decorativa.
- Así, en esta realización es posible metalizar una superficie de plástico no conductor llevando a cabo solamente tres etapas del método:
- A) tratar la superficie de plástico con la al menos una disolución de decapado ácida que contiene iones metálicos según (iii) tal como se ha descrito anteriormente,
- A iv) tratar las superficies de plástico en una disolución que contiene sulfuro, y
- B) metalizar la superficie de plástico mediante electrodeposición directa.

Todas las etapas adicionales del procedimiento descritas anteriormente no son necesarias. Además, la capa de metal depositada es de buena calidad y tiene una buena fuerza de adhesión. Así, la disolución de decapado de permanganato ácido que contiene iones metálicos según (iii) no solo es perfectamente estable. También proporciona un buen decapado de superficies de plástico que conduce a una buena fuerza de adhesión de las capas de metal

depositadas sobre ellas. Además, permite la metalización directa de superficies de plástico en solamente tres etapas del procedimiento.

5 La fuente de sulfuro en la disolución que contiene sulfuro se selecciona entre los sulfuros de metal alcalino, sulfuros de metal alcalinotérreo y sulfuros de amonio. El sulfuro puede ser un monosulfuro, disulfuro, tetrasulfuro o un polisulfuro. Preferiblemente la fuente de sulfuro en la disolución que contiene sulfuro se selecciona entre monosulfuro de sodio, disulfuro de sodio, monosulfuro de potasio y disulfuro de potasio. La concentración de la fuente de sulfuro va de 0.5 a 50 g/l, preferiblemente de 0.5 a 10 g/l, más preferiblemente de 2 a 8 g/l.

10 La disolución que contiene sulfuro puede ser además una disolución alcalina. El valor de pH de la disolución que contiene sulfuro va de 8 a 12, preferiblemente de 9 a 11. Así, la disolución que contiene sulfuro comprende una fuente de iones hidróxido. La fuente de iones hidróxido en la disolución que contiene sulfuro se selecciona entre hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo e hidróxido de amonio. Preferiblemente la fuente de iones hidróxido se selecciona entre hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. La concentración de la fuente de iones hidróxido va de 1 a 25 g/l, preferiblemente de 5 a 10 g/l.

15 El tratamiento con la disolución de sulfuro se lleva a cabo durante un tiempo que va de 1 minuto a 10 minutos, preferiblemente de 2 a 7 minutos. El tratamiento con la disolución de sulfuro se lleva a cabo a una temperatura que va de 20 a 60 °C, preferiblemente de 30 a 50 °C.

20 El tratamiento con la disolución que contiene sulfuro tiene dos efectos. Reduce el dióxido de manganeso depositado sobre la superficie del sustrato de plástico durante la etapa A) del procedimiento. Así, retira el dióxido de manganeso y de este modo contribuye a la fuerza de adhesión de la capa de metal depositada posteriormente. Además, la disolución que contiene sulfuro forma una capa de sulfuro metálico conductor eléctricamente con los iones metálicos según (iii) que se origina a partir de la disolución de decapado de la invención. Sorprendentemente, los iones metálicos según (iii) no se retiran con la disolución que contiene sulfuro junto con el dióxido de manganeso aunque los iones metálicos están contenidos en la capa de dióxido de manganeso. Sorprendentemente, se mantiene una cantidad suficiente de iones metálicos según (iii) sobre la superficie del sustrato de plástico para generar una capa de sulfuro metálico con una conductividad eléctrica suficiente para la electrodeposición directa posterior.

En esta realización, la etapa de pretratamiento puede llevarse a cabo antes de la etapa A) del procedimiento:

etapa de pretratamiento: tratar la superficie de plástico en una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de glicol.

30 Esta etapa del procedimiento ya se ha descrito anteriormente y se lleva a cabo tal como se ha descrito anteriormente. Esta etapa del procedimiento es una etapa opcional del procedimiento; no es esencial para volver la superficie de plástico suficientemente conductora para permitir la electrodeposición directa.

En esta realización, la etapa A i) del procedimiento puede llevarse a cabo después de la etapa A) del procedimiento:

A i) tratar la superficie de plástico con una disolución de decapado alcalina.

35 Esta etapa del procedimiento ya se ha descrito anteriormente y se lleva a cabo tal como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, la etapa opcional A i) del procedimiento se lleva a cabo entre la etapa A) del procedimiento y la etapa B) del procedimiento, más preferiblemente entre la etapa A) del procedimiento y la etapa A iv) del procedimiento. Si se lleva a cabo la etapa alternativa A iii) del procedimiento, la etapa opcional A i) del procedimiento se lleva a cabo preferiblemente entre la etapa A) del procedimiento y la etapa alternativa A iii) del procedimiento. La etapa A i) del procedimiento es una etapa opcional del procedimiento; no es esencial para volver la superficie del plástico suficientemente conductora para permitir la electrodeposición directa. Pero si se lleva a cabo, la etapa opcional A i) del procedimiento contribuye a mejorar la fuerza de adhesión de la capa de metal depositada posteriormente sobre la superficie de plástico no conductora.

En esta realización, la siguiente etapa alternativa del procedimiento puede llevarse a cabo entre las dos etapas A) y B) del procedimiento:

45 A iii) tratar de la superficie de plástico en una disolución que contiene una fuente de iones metálicos.

Esta etapa alternativa A iii) del procedimiento reemplaza la etapa A iii) de la realización en la que la superficie de los plásticos decapados se metaliza mediante electrodeposición directa vía tratamiento con una disolución de conversión y la etapa alternativa A iii) del procedimiento reemplaza la etapa A iii) de la realización en la que la superficie de los plásticos decapados se metaliza mediante deposición metálica sin corriente eléctrica.

50 El metal del ion metálico según A iii) se selecciona entre titanio, circonio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, cobre, plata, cinc, bismuto y cadmio. Preferiblemente, el metal se selecciona entre titanio, circonio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, rutenio, cobalto, rodio, níquel, paladio, cobre, plata, cinc y cadmio. Más preferiblemente, el metal se selecciona entre cobre, níquel, cinc, cromo, y cobalto. Incluso más preferiblemente, el metal es cobre.

La al menos una fuente de un ion metálico según A iii) se selecciona entre sales solubles en agua de los metales listados anteriormente de ion metálico según A iii). Preferiblemente, la al menos una fuente de un ion metálico se selecciona entre sales de sulfato, fosfato, nitrato y permanganato solubles en agua, de los metales listados anteriormente del ion metálico. Más preferiblemente, la al menos una fuente de un ion metálico se selecciona entre sulfato de cobre, fosfato de cobre, nitrato de cobre, permanganato de cobre, nitrato de plata, sulfato de cinc, nitrato de cinc, permanganato de cinc, sulfato de cadmio, nitrato de cadmio, sulfato de titanio, nitrato de titanio, sulfato de circonio, sulfato de vanadilo, trióxido de cromo, trisulfato de cromo (III), sulfato de cromo (II), nitrato de cromo, sulfato de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de níquel, nitrato de níquel, sulfato de rodio, y sus hidratos. Lo más preferiblemente, la al menos una fuente de un ion metálico se selecciona entre sulfato de cobre, fosfato de cobre, nitrato de cobre, permanganato de cobre y sus hidratos. La concentración del ion metálico según A iii) va de 1 mmol/l a 1 mol/l, preferiblemente de 10 mmol/l a 1 mol/l, más preferiblemente de 10 mmol/l a 100 mmol/l, lo más preferiblemente de 30 mmol/l a 100 mmol/l.

La disolución que contiene una fuente de iones metálicos según A iii) puede emplearse a temperaturas que van de 20 a 60 °C, preferiblemente de 30 a 50 °C. El tratamiento con la disolución que contiene una fuente de iones metálicos según A iii) se lleva a cabo durante un tiempo que va de 1 minuto a 10 minutos, preferiblemente de 2 a 7 minutos.

La disolución que contiene una fuente de iones metálicos según A iii) puede ser una disolución alcalina. El valor de pH va de 7.5 a 12.5, preferiblemente de 8 a 12. Los agentes ajustadores del pH se seleccionan entre amonio y/o amina. Las aminas pueden ser monoetanolamina y/o trietanolamina.

Esta etapa alternativa A iii) del procedimiento es una etapa opcional del procedimiento; no es esencial hacer la superficie de plástico suficientemente conductora para permitir la electrodeposición directa.

Para su aplicación a escala industrial de la metalización de las superficies de plástico, los artículos se fijan generalmente a bastidores. Estos son sistemas de soporte metálico que permiten el tratamiento simultáneo de un gran número de artículos con las sucesivas disoluciones de las etapas individuales del procedimiento y con las últimas etapas para la deposición electrolítica de una o más capas de metal. Generalmente los bastidores están revestidos con plástico, es decir poli(cloruro de vinilo) (PVC por sus siglas en inglés). Por lo tanto, los bastidores, en principio, constituyen del mismo modo un sustrato para los procedimientos de metalización sobre superficies de plástico. Sin embargo, la metalización adicional de los bastidores no es deseable, ya que se tienen que retirar de nuevo las capas de metal de los bastidores después del revestimiento de los artículos. Esto significa un costo adicional y el inconveniente de la eliminación, en combinación con un consumo adicional de productos químicos. Además, en este caso la productividad de la planta de metalización es menor, ya que los bastidores se tienen que desmetalizar primero antes de ser cargados de nuevo con artículos. Si la desmetalización tiene que tener lugar usando ácido hidrocórico semi-concentrado y/o usando ácido nítrico, se producen vapores y aerosoles, y esto conduce a la corrosión del entorno. Otro problema es que cuando sucede la metalización del bastidor, ya no es posible conseguir una densidad actual definida de una manera reproducible ya que la extensión del revestimiento del bastidor habitualmente no se conoce, y del mismo modo el área superficial exacta del bastidor se desconoce. Luego la consecuencia es generalmente que la capa de metal aplicada sobre los artículos de plástico galvanizado es demasiado fina.

En otra realización de la invención, la metalización del bastidor puede prevenirse mediante tiras deslizantes de un material de plástico que no está decapado mediante la disolución de decapado de la invención sobre el revestimiento de plástico del bastidor. Preferiblemente, en la realización de la invención, que contiene la etapa del procedimiento de tratar las superficies de plástico en una disolución que contiene sulfuro, la metalización del bastidor puede prevenirse mediante tiras deslizantes de un material de plástico que no está decapado mediante la disolución de decapado de la invención sobre el revestimiento de plástico del bastidor. Prevenir la metalización del bastidor mediante esta etapa del procedimiento es una ventaja particular de la realización que contiene la etapa del procedimiento de tratar las superficies de plástico en una disolución que contiene sulfuro.

El material de plástico que no va a decaparse mediante la disolución de decapado de la invención se selecciona entre politetrafluoroetileno (PTFE por sus siglas en inglés), poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF por sus siglas en inglés), copolímeros de hexafluoropropileno (HFP) y fluoruro de vinilideno (VDF o VF2 por sus siglas en inglés), terpolímeros de tetrafluoroetileno (TFE), fluoruro de vinilideno (VDF) y hexafluoropropileno (HFP) o elastómeros que contienen perfluorometilviniléter (PMVE). Otros ejemplos de material de plástico que no va a decaparse mediante la disolución de decapado de la invención son terpolímeros de TFE, VDF y propileno; al igual que fluoroelastómeros compuestos de VDF, HFP, TFE, PMVE, y etileno. Preferiblemente, el material de plástico que no va a decaparse mediante la disolución de decapado de la invención puede ser un material de plástico termoretráctil. Preferiblemente, las tiras de un material de plástico que no va a decaparse mediante la disolución de decapado de la invención pueden tener también la forma de un tubo retráctil, preferiblemente un tubo termoretráctil.

Las tiras del material de plástico que no va a decaparse mediante la disolución de decapado de la invención se deslizan sobre el revestimiento de plástico en posiciones del bastidor donde la capa conductora eléctricamente de sulfuro de metal conduciría a la metalización del bastidor. Preferiblemente, estas posiciones están muy cerca de los contactos eléctricos del bastidor. Las tiras del material de plástico que no va a decaparse mediante la disolución de

decapado de la invención no están revestidas con una capa de sulfuro de metal conductor eléctricamente. Por lo tanto, interrumpen el contacto eléctrico con la capa de sulfuro de metal conductor que reviste las partes del revestimiento plástico original del bastidor y así previene la metalización del bastidor durante la electrodeposición directa.

- 5 Según esto, la etapa del procedimiento para deslizar tiras de un material de plástico que no va a decaparse mediante la disolución de decapado de la invención sobre el revestimiento plástico del bastidor puede llevarse a cabo antes de la etapa A) del procedimiento, preferiblemente antes de la etapa de pretratamiento.

La etapa B) del procedimiento según la invención es la metalización de la superficie de plástico con una disolución de metalización. La metalización en la etapa B) del procedimiento puede efectuarse electrolíticamente. Para la metalización electrolítica, es posible usar cualquier baño para deposición metálica deseado, por ejemplo para deposición de níquel, cobre, plata, oro, estaño, cinc, hierro, plomo y sus aleaciones. Tales baños para deposición son familiares para los expertos en la técnica. Normalmente se usa un baño de níquel Watts como un baño de níquel brillante, comprendiendo este sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico, y también sacarina como un aditivo. Un ejemplo de una composición usada como un baño de cobre brillante es uno que comprende sulfato de cobre, ácido sulfúrico, cloruro de sodio y compuestos de azufre orgánicos en los que el azufre está en un estado de oxidación bajo, por ejemplo, sulfuros orgánicos o disulfuros, como aditivos. En particular, las composiciones del baño para electrodeposición que son débilmente ácidas a alcalinas son adecuadas para la realización de la invención que contiene la etapa del procedimiento de tratar las superficies de plástico en una disolución que contiene sulfuro. El valor de pH de los baños para electrodeposición adecuados para esta realización va de 3 a 10.

- 20 El efecto de la metalización de la superficie de plástico en la etapa B) del procedimiento es que la superficie de plástico está revestida con metal, seleccionándose el metal entre los metales listados anteriormente para los baños para deposición.

En otra realización de la invención, después de la etapa B) del procedimiento, la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo:

- 25 B i) almacenamiento de la superficie de plástico metalizado a temperatura elevada.

Como en todos los procedimientos de electrodeposición en los que se reviste un no conductor mediante medios químicos húmedos con un metal, la fuerza de adhesión entre el metal y el sustrato de plástico aumenta en el primer periodo después de la aplicación de la capa de metal. A temperatura ambiente, este procedimiento se completa después de aproximadamente tres días. Esto puede acelerarse considerablemente al almacenar a temperatura elevada.

- 30 Tal etapa puede implicar tratar un artículo metalizado fabricado con plástico ABS a temperatura elevada en el intervalo de 50 °C a 80 °C durante un periodo entre 5 minutos y 60 minutos, preferiblemente a una temperatura de 70 °C. El efecto del tratamiento o almacenamiento de las superficies de plástico metalizado a temperatura elevada es que una fuerza de adhesión inicial relativamente baja mejora posteriormente, de tal manera que, después de la etapa B i) del procedimiento, se consigue una fuerza de adhesión de la capa de metal aplicada sobre la superficie de plástico que está dentro del intervalo deseado de al menos o mayor de 0.6 N/mm.

- 40 El procedimiento según la invención permite así, con una buena fiabilidad del procedimiento y una excelente fuerza de adhesión de las capas de metal aplicadas posteriormente, consecución de la metalización de las superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos. En este contexto, no solamente se metalizan superficies de plástico planas con una fuerza de adhesión alta mediante el procedimiento según la invención; en su lugar, también se proporcionan superficies de plástico conformadas de manera no homogénea con un revestimiento metálico fuertemente adherido.

Ejemplos

Ejemplo 1:

- 45 En una línea para deposición, se depositaron partes de mezcla ABS/PC (Acabados Frontales de Mini fabricados con Bayblend T45PG). Para conseguir esto, la línea comprendía las siguientes etapas del procedimiento: un tanque de 390 l que contenía una disolución de acetato de etilidiglicol al 40% a 25±1 °C (etapa de pretratamiento durante 7 minutos), un tanque de 525 l que contenía una disolución de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico (del 96%) a 70 °C (disolución de decapado ácida comparativa sin ion metálico según (iii); etapa de decapado en lugar de la etapa A) del procedimiento de la invención durante 10 minutos), un tanque de 340 l que contenía una disolución preparada con 25 ml/l de con ácido sulfúrico (del 96%) y 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30% (etapa A ii) del procedimiento) a 40 °C), una disolución para una inmersión previa (etapa de inmersión preliminar, 300 ml/l de ácido hidroclórico al 36% a temperatura ambiente), un baño activador (etapa A iii) del procedimiento), paladio coloidal, 40 mg/l, 37 °C durante 5 minutos), un acelerador (etapa A iv) del procedimiento), Adhemax ACC1 de Atotech a 45 °C, durante 5 minutos), un baño de níquel sin corriente eléctrica (etapa A v) del procedimiento), Adhemax Ni LFS de Atotech a 40 °C durante 10 minutos) seguido de una etapa de electrodeposición de cobre durante 70 minutos (Cupracid HT de Atotech, 3.5 A/dm², temperatura ambiente; etapa B) del

procedimiento). Entre todas las etapas se emplearon dos enjuagues con agua para limpiar la superficie de plástico y prevenir el arrastre de una disolución en un baño del procedimiento posterior.

Cada día, se depositó una superficie de plástico de 2 m² usando la disposición de la línea para deposición descrita. La concentración del permanganato en la etapa de decapado se monitorizó diariamente usando un método fotométrico (absorción a 520 nm). Usando el resultado, el permanganato consumido fue luego repuesto. Durante la primera semana de la operación, no se observó ningún consumo sustancial. En la segunda semana, se añadieron aproximadamente 2.5 kg de permanganato de sodio, se añadieron 11.5 kg en la siguiente semana, y casi 23 kg en la quinta semana de la operación en línea.

Después de la quinta semana se añadieron 20 g/l de sulfato de cobre pentahidratado a la disolución de decapado ácida para dar la composición de la disolución de decapado de la invención que contenía iones de cobre como iones metálicos según (iii). En la sexta y séptima semana de operación, no se observó ningún consumo sustancial de permanganato. Sin embargo, se revistieron completamente las partes de mezcla ABS/PC depositadas durante la semana sexta y séptima con metal y con la misma fuerza de adhesión alta como las partes depositadas durante la semana una a cinco. Así, las partes de ABS/PC se decaparon con una buena calidad mediante la disolución y método de decapado de la invención. El consumo de permanganato debido al decapado fue prácticamente indetectable y no dio lugar a consumo de permanganato debido al auto-descomposición en la disolución de decapado de la invención.

Ejemplo 2

En una aplicación en el laboratorio, se depositaron partes de plástico de diferente composición: ABS (Novodur P2MC) y mezclas de ABS-PC (Bayblend T45PG). Se usaron dos tanques de 70 l, que contenían una disolución de acetato de etilglicol al 40% a 25 °C para ABS-PC, y una disolución de butilglicol al 10% y acetato de etilglicol al 15% a 45 °C para el ABS. Las partes de ABS-PC se pre-trataron en su respectiva disolución durante 7 minutos y las partes de ABS se pre-trataron en su respectiva disolución durante 10 minutos (etapa de pretratamiento). Un tanque de decapado de 170 l contenía una disolución de permanganato ácido (100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 70 °C). Todas las partes de plástico se trataron con la disolución de permanganato ácido (disolución de decapado ácida comparativa sin ion metálico según (iii); etapa de decapado en lugar de la etapa A) del procedimiento) durante 10 minutos. Todas las otras etapas del procedimiento fueron las mismas que las ya descritas en el ejemplo 1, solamente en volúmenes menores de 70 l.

Después de una semana de deposición, se tuvo que retirar aproximadamente 5 kg de pasta de dióxido de manganeso húmedo del fondo del tanque de decapado. La pasta influía en el procedimiento de decapado conduciendo a algún salto en la deposición en las etapas posteriores del procedimiento. Después de limpiar el tanque y retirar el dióxido de manganeso de las paredes del tanque usando una disolución ácida de peróxido de hidrógeno, la disolución de decapado se bombeó de nuevo al tanque. Se añadieron 20 g/l de sulfato de cobre pentahidratado a la disolución de decapado ácida para dar la composición de la disolución de decapado de la invención que contenía iones de cobre como iones metálicos según (iii). Después de una semana de operación, la disolución de decapado ácida de la invención se bombeó de nuevo. Solamente se encontraron trazas de pasta de dióxido de manganeso. Así, el descenso del consumo de permanganato mostrado en el Ejemplo 1 viene acompañado de un descenso de la formación de dióxido de manganeso.

Ejemplo 3

En una línea de producción, se depositaron sustratos de plástico ABS. Para conseguir esto, se rellenó un tanque de 3500 l con una disolución de butilglicol al 10% y acetato de etilglicol al 15% y se mantuvo a 45 °C y los sustratos se trataron en él (etapa de pretratamiento durante 10 minutos). Después de una etapa de enjuagado con agua, los sustratos de plástico se trataron en un tanque de 4800 l que guardaba una disolución de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico a 70 °C (disolución de decapado ácida comparativa sin ion metálico según (iii); etapa de decapado en lugar de la etapa A) del procedimiento) durante 10 minutos. Este tanque se conectó a un clarificador laminar (volumen de 350 l) para separar la pasta de la disolución. Después de un enjuagado, los sustratos de plástico se trataron en una disolución de permanganato alcalino a 60 °C (30 g/l de NaMO₄ y 20 g/l de NaOH) durante 10 minutos; etapa A^{vi}) del procedimiento). Las superficies de plástico se limpiaron luego del dióxido de manganeso usando peróxido de hidrógeno ácido (25 ml/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30% a 40 °C; etapa A ii) del procedimiento). Posteriormente, los sustratos de plástico se sumergieron previamente tal como se ha especificado en el Ejemplo 1 (etapa de inmersión preliminar) y se activaron en un coloide de paladio (100 mg/l de paladio, NeoLink Activator, producto de Atotech) a 45 °C (etapa A iii) del procedimiento). Para obtener una capa conductora eléctricamente del coloide de paladio depositado, los sustratos se sumergieron en una disolución de conversión basada en iones de cobre (NeoLink de Atotech, etapa A iv) del procedimiento) durante 3 minutos a 55 °C. Todos los sustratos se depositaron con cobre al introducirlos en un baño para electrodeposición de cobre (Cupracid Ultra, de Atotech, etapa B) del procedimiento) a 20 °C durante 60 minutos y al aplicar 3.5 A/dm² de corriente.

Después de una semana de operación y de procesar solamente 3 m² de superficie de plástico, se separó aproximadamente 30 kg de pasta de dióxido de manganeso del clarificador laminar.

Después de la primera semana, se añadieron 20 g/l de sulfato de cobre pentahidratado a la disolución de decapado ácida para dar la composición de la disolución de decapado de la invención que contenía iones de cobre como iones metálicos según (iii). En la siguiente semana, se decaparon aproximadamente 15 m² de sustratos de plástico ABS. Después de esta semana, solamente se encontraron trazas de dióxido de manganeso.

5 Ejemplo 4

Tal como se ha mostrado en los ejemplos precedentes, el permanganato de la disolución de decapado ácida de la invención se consume predominantemente para decapar las superficies de los sustratos de plástico. Como resultado, se forma dióxido de manganeso que se separa en la disolución de decapado. En presencia de ácido el dióxido de manganeso cataliza la oxidación del agua, produciendo más dióxido de manganeso. En este proceso, se libera oxígeno. Por lo tanto, el oxígeno generado es un indicador de la reacción de descomposición del permanganato.

Se cerró un matraz de vidrio de fondo redondo con un volumen total de aproximadamente un litro con una tapa de vidrio que tenía una salida para la evolución de gas. Un tubo de silicona desde la salida conducía a un baño de agua donde se colocó un cilindro de vidrio graduado relleno con agua invertido para recoger todo el gas generado. El matraz de fondo redondo se situó en un vaso con agua mantenida a 70 °C. Se situaron exactamente 600 ml de una disolución de permanganato pre-calentada (100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%) en el matraz de vidrio. En esta disolución de permanganato, se decaparon previamente 3 dm² de sustrato de plástico ABS pre-tratado durante diez minutos (disolución de decapado ácida comparativa sin ion metálico según iii); etapa de decapado en lugar de la etapa A) del procedimiento de la invención). El sustrato se retiró de la disolución de permanganato. La tapa se colocó sobre el matraz, y después de dejar durante unos minutos para que se ajuste la temperatura, se recogió el gas generado.

Las cantidades de oxígeno colectadas durante los intervalos de tiempo específico se resumen en la Tabla 1 y los datos del primer ensayo se muestran en la Figura 1.

El ensayo se repitió. Esta vez la disolución de permanganato ácido contenía 10 g/l de sulfato de cobre pentahidratado y así correspondía a la disolución de decapado de la invención que contenía iones de cobre como iones metálicos según iii). Las cantidades de oxígeno recogido durante los intervalos de tiempo específico se resumen en la Tabla 2 y los datos del primer ensayo se muestran en la Figura 2.

En la disolución comparativa de permanganato ácido, la evolución de oxígeno continuó constantemente y la cantidad de oxígeno generado fue significativamente mayor que en la disolución de permanganato ácido de la invención que contenía iones metálicos según (iii). Además, la evolución de oxígeno se aproximó a un valor límite en la disolución de permanganato de la invención. Así, después de algún tiempo la evolución de gas cesó en la disolución de permanganato de la invención.

Tabla 1: evolución de oxígeno en la disolución de permanganato ácido sin ion metálico según (iii)

Duración [min]	0	10	32	55	85	123	166	200	260	320
Oxígeno [ml]	0	7	20	27	32	41	48	55	65	74

Table 2: evolución de oxígeno en la disolución de permanganato ácido con ion metálico según (iii)

Duración [min]	0	22	45	75	100	150	195	255	320
Oxígeno [ml]	5	13	21	23	28	29	29	31	32

Ejemplo 5

Fuerza de adhesión de capas de metal depositadas sobre superficies de plástico decapado

Se sumergieron cuatro partes de mezcla de ABS/PC (Acabados Frontales de Mini fabricados con Bayblend T45PG) durante 7 minutos en una disolución de acetato de etilglicol al 40% a 25±1 °C (etapa de pretratamiento). Todas las partes se enjuagaron bajo agua corriente durante un minuto. Posteriormente, las partes 1 y 3 se introdujeron en un baño de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96% (disolución de decapado ácida comparativa sin ion metálico según (iii); etapa de decapado en lugar de la etapa A) del procedimiento de la invención) durante 10 minutos. Paralelamente, las partes 2 y 4 se sumergieron en un baño de 100 g/l de permanganato de sodio, 10 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 20 g/l de sulfato de cobre pentahidratado, que se mantuvo a 70 °C (disolución de decapado ácida de la invención; etapa A) del procedimiento). Luego, las partes 3 y 4 se sometieron a otro decapado en una disolución de permanganato alcalino a 60 °C (30 g/l de NaMnO₄ y 20 g/l de NaOH) durante 10 minutos; etapa Aⁱⁱ) del procedimiento).

Luego, todas las partes se limpiaron para retirar el dióxido de manganeso depositado en una disolución de 50 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30% (etapa A ii) del procedimiento). Después de una breve inmersión en una disolución de 300 ml/l de ácido hidroclicórico al 36% (etapa del procedimiento de inmersión preliminar), las partes 1 y 2 se activaron en un activador coloidal basado en un coloide de paladio (Adhemax Akvigator PL de Atotech, 25 ppm de paladio) a 45 °C durante tres minutos (etapa A ⁱⁱⁱ) del procedimiento). Las partes 3 y 4 se activaron de la misma manera (Adhemax Akvigator PL de Atotech, 100 ppm de paladio).

Se retiraron las cáscaras protectoras de las partículas de paladio de las partes 1 y 2 a 50 °C durante cinco minutos (acelerador Adhemax ACC1 de Atotech, etapa A ^{iv}) del procedimiento). Las partes 1 y 2 se depositaron con níquel posteriormente a 45 °C sin corriente externa durante diez minutos (Adhemax LFS, de Atotech, etapa A ^v) del procedimiento) y se enjuagaron.

Para obtener una capa conductora eléctricamente del coloide de paladio depositado, las partes 3 y 4 se sumergieron en una disolución de conversión basada en iones de cobre (NeoLink de Atotech, etapa A iv) del procedimiento) durante 3 minutos a 55 °C.

Todas las partes se depositaron con cobre al introducirlas en un baño para electrodeposición de cobre (Cupracid Ultra, de Atotech, etapa B) del procedimiento) a 20 °C durante 60 minutos y al aplicar una corriente 3.5 A/dm².

Todas las partes se almacenaron a 80 °C durante 30 minutos (etapa B i) del procedimiento). Posteriormente, se usó un cuchillo para cortar una tira del panel de plástico metalizado de una anchura de aproximadamente 1 cm, y se usó un medidor de tracción (de Instron) para separar la capa de metal del plástico, (según la norma ASTM B 533 1985 Aprobada de nuevo en 2009). Las fuerzas de adhesión obtenidas se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: fuerza de adhesión de capas de metal depositadas sobre superficies de plástico decapado de forma diferente

Disolución de decapado de permanganato	Metalización	iones metálicos según (iii)	Fuerza de adhesión [N/mm]
Ácida	1. Deposición sin corriente	sin	1.21
	2. Electrodeposición	con	1.11
1. Ácida	Electrodeposición directa	sin	1.25
2. Alcalina		con	1.18

Ejemplo 6

Se sumergió un panel fabricado con ABS (Novodur P2MC) con dimensiones de 15 cm x 5 cm x 0.3 cm en una disolución de acetato de dietilenglicol etiléter al 15% y etilenglicolmonobutiléter al 10% a 45 °C durante 10 minutos (etapa de pretratamiento). La disolución se ajustó a pH 7 con un tampón fosfato de potasio. El panel se enjuagó con agua fría y luego se sumergió en un baño de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96% y 10 g/l de sulfato de cobre pentahidratado, que se mantuvo a 70 °C (disolución de decapado ácida de la invención, etapa A) del procedimiento) durante 10 minutos. Después de una etapa adicional de enjuagado, el panel se sumergió en una disolución de 5 g/l de sulfuro de sodio a 40 °C durante 3 minutos con el fin de obtener una capa conductora eléctricamente (etapa A iv) del procedimiento). El color de la superficie del panel cambió de marrón oscuro a amarillo beis. Posteriormente, el panel se sumergió en un baño para electrodeposición de níquel Watts y se conectó eléctricamente con una fuente de corriente eléctrica. El voltaje entre el panel y el ánodo se ajustó a 3.5 V. El panel se electrodepositó con níquel durante 6 minutos (etapa B) del procedimiento) y se enjuagó. Luego, el panel se electrodepositó con cobre en un baño de cobre ácido (Cupracid 210, producto de Atotech Deutschland GmbH) a 20 °C durante 60 minutos al aplicar 3.5 A/dm² de corriente (etapa B) del procedimiento). La capa de níquel y la capa de cobre cubrieron completamente la superficie del panel y no tenía defectos.

Ejemplo 7

El ejemplo 6 se repitió usando un panel fabricado con ABS/PC (Bayblend T45) que tenía las mismas dimensiones que el panel usado en el Ejemplo 6. Después de la deposición de la capa de cobre, el panel ABS/PC se almacenó a 70 °C durante 60 minutos (etapa B i) del procedimiento). Posteriormente, la fuerza de adhesión del apilamiento de capas depositadas de níquel y de cobre se midió tal como se ha descrito en el Ejemplo 5. La fuerza de adhesión estaba entre 0.7 y 0.9 N/mm.

Ejemplo 8

Se sumergió un panel fabricado con ABS (Polylac 727, producto de Chi Mei Corp.) con dimensiones de 15 cm x 5 cm x 0.3 cm en una disolución de acetato de dietilenglicol etiléter al 40% a 22 °C durante 10 minutos (etapa de pretratamiento). Luego, el panel se trató con una disolución de sulfuro y se electrodepositó con níquel y cobre tal

como se ha descrito en el Ejemplo 6. Posteriormente, la fuerza de adhesión del apilamiento de capas depositadas de níquel y de cobre se midió tal como se ha descrito en el Ejemplo 5. La fuerza de adhesión estaba entre 0.8 y 1.1 N/mm.

Ejemplo 9

- 5 Partes de un tubo fabricado con un copolímero de HFP y VDF (Viton, producto de DuPont) se deslizaron sobre los contactos de un bastidor que soportaba un revestimiento de PVC (etapa del procedimiento antes de la etapa de pretratamiento). El tubo recubría las juntas entre los contactos metálicos y el revestimiento de PVC. La parte de los contactos metálicos usada para fijar los artículos a depositar estaban libres del tubo. Las partes del tubo tenían una longitud de aproximadamente 5 mm. Para este ejemplo, se seleccionó un bastidor de sujeción antiguo que tenía una tendencia particularmente fuerte a la metalización del bastidor. Se fijó un molde de ABS a los contactos del bastidor de sujeción. El molde y el bastidor se trataron tal como se ha descrito en el Ejemplo 6. El molde de ABS se revistió completamente con una capa de níquel y una capa de cobre sin ningún defecto, mientras el bastidor estaba libre de cualquier depósito de metal.

Ejemplo 10

- 15 Se sumergieron cuatro moldes de ABS (tapas de válvula de Polyloc 727, producto de Shimei Corp.) en una disolución de acetato de dietilenglicol etiléter al 15% y etilenglicol-monobutiléter al 10% a 45 °C durante 2 minutos (etapa de pretratamiento). La disolución se ajustó a pH 7 con un tampón fosfato de potasio. Luego, los moldes se enjuagaron minuciosamente con agua fría.

- 20 Los moldes (1 a 4) se sumergieron en disoluciones según la invención (etapa A) del procedimiento) compuestas de 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%, 20 g/l de sulfato de cobre pentahidratado y variando las concentraciones de permanganato de sodio (véase la Tabla 4).

Las disoluciones de decapado de la invención tenían una temperatura de 70 °C. Los moldes de 1 a 4 se trataron con las disoluciones de decapado de la invención durante 10 minutos.

- 25 Luego, los moldes se limpiaron para retirar el dióxido de manganeso depositado en una disolución de 50 g/l de ácido sulfúrico del 96% y 30 ml/l de peróxido de hidrógeno al 30% (etapa A ii) del procedimiento). Después de una breve inmersión en una disolución de 300 ml/l de ácido hidroclicórico al 36% (etapa del procedimiento de inmersión preliminar), los moldes se activaron en un activador coloidal basado en un coloide de paladio (Adhemax Aktivator PL de Apotech, 25 ppm de paladio) a 45 °C durante cinco minutos (etapa A ⁱⁱⁱ) del procedimiento). Las cáscaras protectoras de las partículas de paladio se retiraron a 40 °C durante cinco minutos (acelerador Adhemax ACC1 de Atotech, etapa A ^{iv}) del procedimiento). Posteriormente, los moldes se depositaron con níquel a 40 °C sin corriente externa durante diez minutos (Adhemax LFS, de Atotech etapa A ^v) del procedimiento) y se enjuagaron. Posteriormente, los moldes se depositaron con cobre mediante su introducción en un baño para electrodeposición de cobre (Cupradic 5000, de Atotech, etapa B) del procedimiento) a 25 °C durante 60 minutos y al aplicar 4 A/dm² de corriente.

- 35 Los moldes se almacenaron a 80 °C durante 30 minutos (etapa B i) del procedimiento). Luego, la fuerza de adhesión de la capa de metal depositado se midió tal como se ha descrito en el Ejemplo 5. Las fuerzas de adhesión obtenidas se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4: fuerza de adhesión de capas de metal depositadas sobre superficies de plástico decapadas de manera diferente.

Concentración de permanganato [g/l]	Fuerza de adhesión [N/mm]
10	1.59
20	2.07
30	2.17

Ejemplo 11

- 40 Se midieron las cantidades de oxígeno generadas en las disoluciones de permanganato ácido variando las concentraciones de permanganato tal como se ha descrito en el Ejemplo 4 en ausencia y presencia de iones metálicos según (iii). Las concentraciones de los componentes de las disoluciones de permanganato y los resultados de las medidas se resumen en la Tabla 5 y se muestran en la Figura 3.

ES 2 785 400 T3

Tabla 5: evolución de oxígeno en la disolución de permanganato ácido en ausencia y presencia de ion metálico según (iii)

Tiempo [min]	0	5	10	15	25	30	45	60	75	90	105	120
5g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%												
Oxígeno [ml]	0	12	---	23	---	28	33	36	39	41	41	43
5g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 20g/l de CuSO ₄ x 5 H ₂ O												
Oxígeno [ml]	0	---	---	6	---	13	13	13	13	---	---	---
10g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%												
Oxígeno [ml]	0	---	---	13	---	18	20	26	32	32	32	32
10g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 20g/l de CuSO ₄ x 5 H ₂ O												
Oxígeno [ml]	0	---	---	0	---	0	0	0	0	0	0	0
30g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%												
Oxígeno [ml]	0	---	5	12	14	---	20	21	22	26	32	---
30g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 12g/l de CuSO ₄ x 5 H ₂ O												
Oxígeno [ml]	0	---	8	11	---	13	13	13	---	---	---	---
"---" significa: no medido.												

Ejemplo 12

- 5 Las cantidades de oxígeno generado se midieron en las disoluciones de permanganato ácido tal como se ha descrito en el Ejemplo 4 en ausencia y presencia de iones metálicos según (iii) (según la invención) y en presencia de iones metálicos diferentes de los iones metálicos según (iii) (comparativo). Las concentraciones de los componentes de las disoluciones de permanganato y los resultados de las medidas se resumen en la Tabla 6 y se muestran en la Figura 4.

Tabla 6: evolución de oxígeno en la disolución de permanganato ácido en ausencia y presencia de ion metálico según (iii)

100g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%												
Tiempo [min]	0	10	25	55	85	125	200	260				
Oxígeno [ml]	0	7	20	27	32	41	55	65				
100g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 10g/l de CuSO ₄ x 5 H ₂ O												
Tiempo [min]	0	10	30	50	60	140	200	240				
Oxígeno [ml]	0	21	24	26	26	29	30	30				
100g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 20g/l de CuSO ₄ x 5 H ₂ O												
Tiempo [min]	0	10	25	70	90	120	180	240				
Oxígeno [ml]	0	19	22	23	24	24	25	25				
100g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 3g/l de NaVO ₃												

ES 2 785 400 T3

Tiempo [min]	0	5	10	15	20	25	32	40	45	60			
Oxígeno [ml]	0	3	10	15	18	22	28	34	37	42			
100g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 20g/l de CoSO ₄ x 7 H ₂ O													
Tiempo [min]	0	5	15	20	40	60	90	110		135	180	210	240
Oxígeno [ml]	0	7	20	36	50	70	100	125		155	197	230	270
100g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 10g/l de CrO ₃													
Tiempo [min]	0		20	45	60								
Oxígeno [ml]	0		23	63	85								
100g/l de NaMnO ₄ , 10g/l de H ₂ SO ₄ al 96%, 10g/l de Fe ₂ (SO ₄) ₃ x 9 H ₂ O													
Tiempo [min]	0		10	15	20	30	40	45					
Oxígeno [ml]	0		36	72	99	147	181	200					
"---" significa: no medido.													

Se añadieron 16.2 g/l de sulfato de paladio (II) a una disolución compuesta de 100 g/l de permanganato de sodio y 10 g/l de ácido sulfúrico al 96%. A continuación, la disolución se descompuso casi explosivamente.

REIVINDICACIONES

1. Disolución de decapado para tratar superficies de plástico no conductor, que comprende

(i) al menos un ácido,

donde la concentración de el al menos un ácido que va de 0.02 - 0.6 mol/l basado en un ácido monobásico; y

5 (ii) al menos una sal de permanganato seleccionado entre los permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo.

donde la sal de permanganato está presente en la disolución de decapado en una concentración entre 30 g/l y 250 g/l; y

10 (iii) al menos una fuente de ion metálico, donde el metal del ion metálico se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio.

caracterizado por que la relación molar de iones permanganato según (ii) respecto de iones metálicos según (iii) va de 5:1 a 40:1.

2. La disolución de decapado según la reivindicación 1, caracterizada por que el metal del ion metálico según (iii) es cobre.

15 3. Procedimiento para decapar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos, que comprende las etapas del procedimiento de:

A) tratar la superficie de plástico con al menos una disolución de decapado para tratar superficies de plástico no conductor, comprendiendo la disolución de decapado

(i) al menos un ácido,

20 (ii) al menos una sal de permanganato seleccionado entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo, y

(iii) al menos una fuente para un ion metálico, donde el metal del ion metálico se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio.

donde la relación molar de iones permanganato según (ii) respecto de iones metálicos según (iii) va de 5:1 a 40:1.

25 4. Procedimiento para metalizar superficies de plástico no conductor eléctricamente de artículos, que comprende las etapas del procedimiento de:

A) tratar la superficie de plástico con al menos una disolución de decapado para tratar superficies de plástico no conductor, comprendiendo la disolución de decapado

(i) al menos un ácido,

30 (ii) al menos una sal de permanganato seleccionado entre permanganatos de metal alcalino y permanganatos de metal alcalinotérreo, y

(iii) al menos una fuente para ion metálico, donde el metal del ion metálico se selecciona entre titanio, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, níquel, cobre, plata, cinc y cadmio.

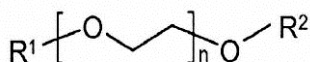
35 donde la relación molar de iones permanganato según (ii) respecto de iones metálicos según (iii) va de 5:1 a 40:1, y

B) metalizar la superficie de plástico con una disolución de metalización.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la etapa A) del procedimiento está precedido de la realización de la siguiente etapa adicional del procedimiento:

40 etapa de pretratamiento: tratar la superficie de plástico en una disolución acuosa que comprende al menos un compuesto de glicol.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el al menos un compuesto de glicol se selecciona entre compuestos de la fórmula general (I)



Fórmula (I)

donde

n es un número entero de 1 a 4; y

R1 y R2 son cada uno independientemente -H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH(CH₂-CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₃.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 - 6, caracterizado por que la superficie de plástico se ha fabricado a partir de al menos un plástico no conductor eléctricamente y el al menos un plástico no conductor eléctricamente se selecciona entre el grupo que comprende un copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno, una poliamida, un policarbonato y una mezcla de un copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno con al menos otro polímero.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 - 7, caracterizado por que la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo después de la etapa A) del procedimiento y, si la etapa B) del procedimiento se lleva a cabo, antes de la etapa B) del procedimiento:

A i) tratar la superficie de plástico con una disolución de decapado alcalina.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 - 8, caracterizado por que la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo después de la etapa A) del procedimiento y, si la etapa B) del procedimiento se lleva a cabo, antes de la etapa B) del procedimiento:

A ii) tratar la superficie de plástico en una disolución que comprende un agente reductor del dióxido de manganeso.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 - 9, caracterizado por que la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:

A iii) tratar la superficie de plástico con una disolución de un coloide metálico o de un compuesto metálico, seleccionándose el metal entre los metales de transición del grupo I de la Tabla Periódica de los Elementos y el grupo de transición VIII de la Tabla Periódica de los Elementos.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 - 10, caracterizado por que la siguiente etapa adicional del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:

A iv) tratar las superficies de plástico en una disolución de conversión.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 - 11, caracterizado por que la siguiente etapa alternativa del procedimiento se lleva a cabo entre las etapas A) y B) del procedimiento:

A iv) tratar las superficies de plástico en una disolución que contiene sulfuro.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 - 12, caracterizado por que la siguiente etapa del procedimiento se lleva a cabo antes de la etapa A) del procedimiento:

deslizar tiras de un material de plástico que no ha sido decapado por la al menos una disolución de decapado sobre el revestimiento de plástico de un bastidor, sosteniendo el bastidor los artículos que tienen superficies de plástico no conductor.

Figura 1

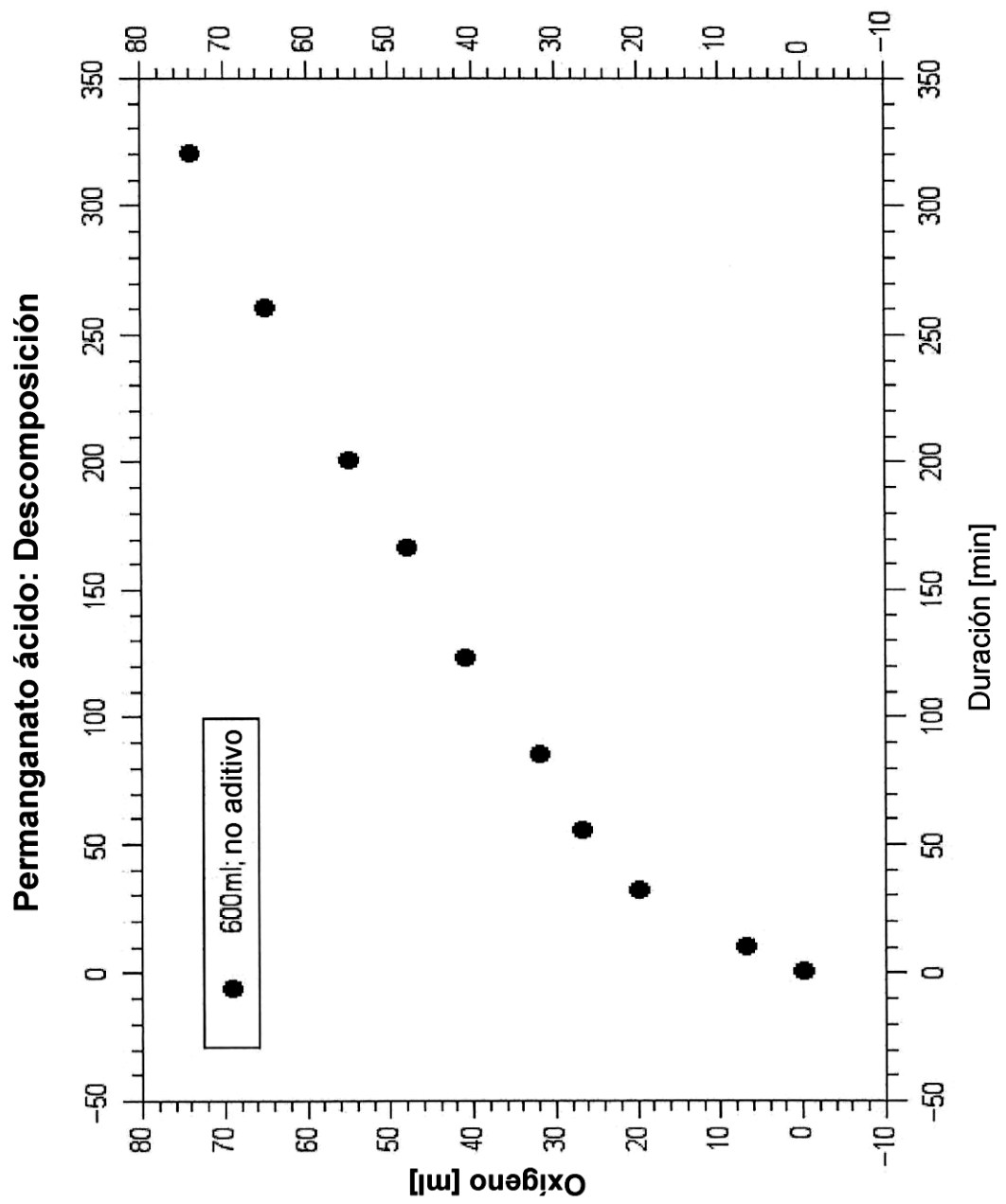


Figura 2

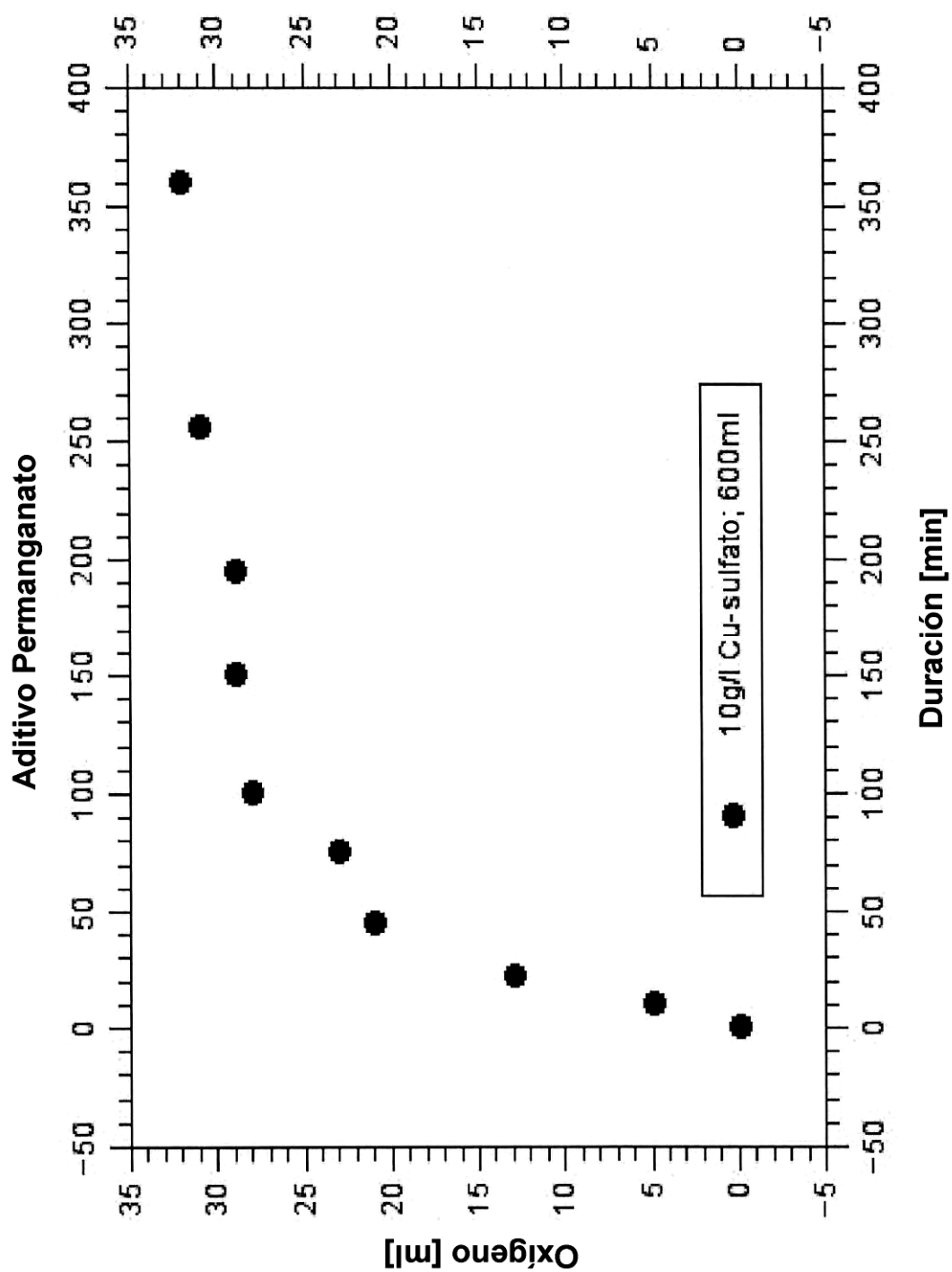


Figura 3

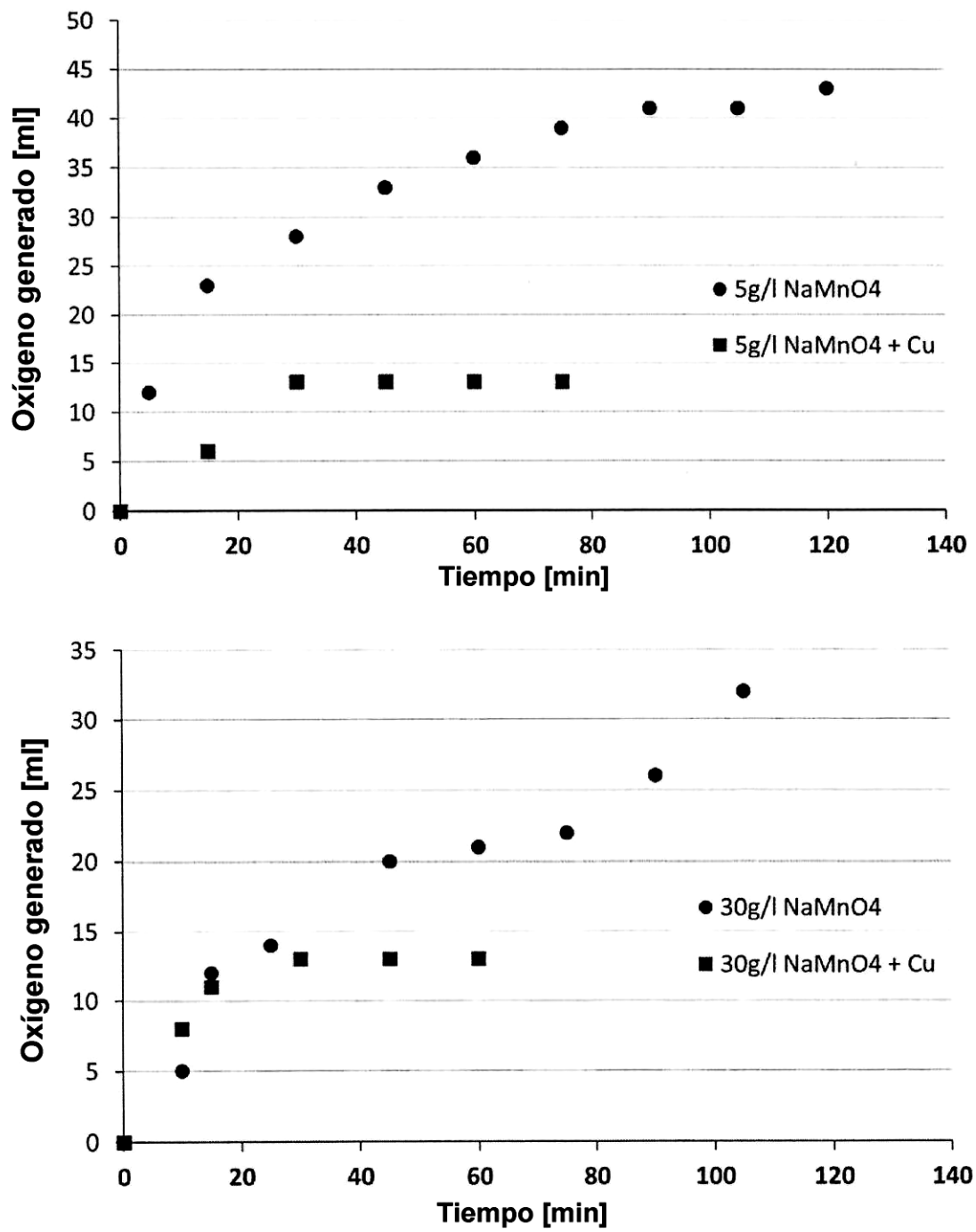


Figura 4

