



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 661**

51 Int. Cl.:

C23C 18/20 (2006.01)

C25D 5/56 (2006.01)

C23C 18/24 (2006.01)

C23C 18/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03028259 .4**

96 Fecha de presentación : **10.12.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1441045**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2004**

54 Título: **Procedimiento para la activación de sustratos para la galvanización de plásticos.**

30 Prioridad: **18.12.2002 DE 102 59 187**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.03.2011

73 Titular/es: **ENTHONE Inc.**
350 Frontage Road
West Haven, Connecticut 06516, US

72 Inventor/es: **Königshofen, Andreas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la metalización de sustratos de plástico, en el que las superficies de plástico se decapan, se activan, se lavan, dado el caso se tratan con una solución aceleradora y se metalizan químico-reductoramente y/o a continuación electrolíticamente.

Procedimientos del tipo indicado se han dado a conocer por el documento US-A-3 661 783, el US-A-3 672 940 y el US-A-3 767 538.

El desarrollo de procedimientos para la metalización de plásticos se ha impulsado hoy en día con especial intensidad, además de la producción de superficies decorativas, debido a las propiedades funcionales notablemente ventajosas que se consiguen con ellos, en especial frente a objetos metálicos recubiertos. El muy poco peso, la fabricación más sencilla y más económica de los plásticos así como la procesabilidad no complicada y las amplias posibilidades de conformación de los plásticos han conducido ya a una sólida implantación en el mercado, en especial en el sector decorativo o en el campo de la aplicación electrónica.

Con la demanda de las más distintas variaciones de plásticos con recubrimiento metálico, crece también además el número de los procedimientos de metalización así como de los plásticos con capacidad para ser metalizados. Un requisito básico para una metalización electrolítica de un plástico es que el plástico no conductor se recubra por adherencia con una capa conductora como base para la subsiguiente metalización. Los pasos de trabajo esenciales son el acondicionamiento de las superficies del plástico, la siembra con gérmenes y la subsiguiente metalización.

En los procedimientos de uso corriente en primer lugar se decapa la superficie del plástico para hacer esta rugosa o para modificarla químicamente de tal modo que con ello sea posible la incorporación de gérmenes metálicos. Se decapa por ejemplo con decapantes de cromo-ácido sulfúrico, decapantes de permanganato ácidos o alcalinos u otros decapantes oxidantes. Igualmente la rugosidad de las superficies del sustrato puede realizarse también por tratamiento con plasma. Las piezas de plástico decapadas se lavan y a continuación se siembran con gérmenes o activan. A continuación de la activación se realiza según sea la capa de activación o bien una deposición metálica químico-reductora o sin corriente de una capa conductora sobre la superficie del plástico, con una subsiguiente estructuración de capa electrolítica, o bien una metalización directa.

La activación puede realizarse por la ruta de la catálisis coloidal o ionógena así como utilizando activadores metálicos o activadores complejos metálicos. Los últimos forman sulfuros y polisulfuros difícilmente solubles, siendo adecuados como metales en especial estaño, plomo, plata, cobalto, manganeso y cobre. El proceso coloidal clásico comprende a

este respecto una multiplicidad de procesos de reducción y lavado muy intensivos en tiempo y costes. Nuevos procedimientos basados en los activadores metálicos o complejos metálicos posibilitan ciertamente un tiempo de tratamiento substancialmente más corto, sin embargo no cualquier plástico es adecuado para la penetración y deposición de tales complejos metálicos, de modo que después del lavado o de la inmersión intermedia en una solución los complejos unidos a la superficie flojamente se eliminan y se produce una reticulación desigual y/o incompleta de los complejos metálicos con una solución reticulante, lo que conduce de modo inconveniente a una metalización incompleta de la superficie del plástico y/o al agrietamiento y/o desconchado de la capa de metalización seca.

Por el contrario, los procedimientos de la catálisis ionógena ofrecen ciertamente simplificaciones respecto a las variantes habituales, son insensibles a los productos químicos arrastrados de los sucesivos baños y por tanto ecológicos. Sin embargo tampoco los procedimientos de la catálisis ionógena son adecuados hasta ahora para todos los plásticos.

Plásticos especiales como poliacetato, polisulfona, poliestireno, poli(óxido de fenileno), polipropileno o poliamida no pueden metalizarse hasta ahora en absoluto o solo con un coste muy elevado con los procedimientos conocidos. Así, por ejemplo es posible metalizar algunos de estos plásticos mediante una coordinación selectiva de los decapantes al plástico respectivo así como mediante otras adaptaciones aparatosas y sobre todo muy costosas de los procedimientos. Debido a la observación de condiciones de trabajo muy determinadas debidas a ello tales procedimientos son frecuentemente extremadamente propensos a tener fallos. Ya variaciones mínimas en las condiciones de procedimiento pueden conducir a que la superficie del plástico no se prepare óptimamente, de modo que no pueden conseguirse hasta ahora una adherencia de la capa metálica sobre la superficie del plástico funcionalmente segura y satisfactoria así como resultados suficientemente reproducibles. En especial tiempos erróneos de decapado modifican las superficies tan inconvenientemente que son necesarios los más precisos controles para mantener tasas de productos defectuosos reducidas.

En especial, las piezas de trabajo de poliamida solo pueden galvanizarse, si es que es posible, por los procedimientos conocidos del estado de la técnica con un elevado coste desproporcionado. En consecuencia, hasta ahora para la elaboración de capas metálicas esencialmente satisfactorias se efectúan frecuentemente pasos de procedimiento varias veces, llevándose a cabo principalmente el paso de activación varias veces sucesivamente. A este respecto sin embargo la proporción de piezas recubiertas defectuosamente, en especial en piezas de trabajo grandes, disminuye solo en una medida insatisfactoria.

La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la metalización de las más distintas superficies de plástico, en especial de piezas de trabajo de

poliamida, con el que se mejore notablemente la capacidad de metalización con la ejecución del procedimiento de modo más sencillo, más económico y más rápido y se produzcan revestimientos metálicos funcionalmente seguros así como reproducibles.

El objetivo se consigue conforme a la invención mediante un procedimiento del tipo indicado al principio caracterizado porque el decapado y la activación de los substratos de plástico se lleva a cabo en un paso de procedimiento común y se realiza en una primera solución de decapado y activación que comprende al menos un decapante que contiene un ácido mineral y un activador ionógeno, en la que el decapante presenta al menos ácido fórmico, ácido acético y/o ácido trifluoroacético.

Mediante el procedimiento conforme a la invención se especifica ventajosamente un acondicionamiento esencialmente más sencillo y económico de los plásticos a metalizar, con lo que se hace posible un ahorro de etapas de proceso así como una mejora de la adherencia de la capa de metalización sobre substratos de plástico, como en especial a la poliamida relevante en el mercado. A este respecto, en el proceso de acondicionamiento el substrato de plástico a metalizar para el simultáneo decapado y activación de las superficies de los plásticos se introduce en una primera solución de decapado y activación que comprende al menos un decapante que contiene un ácido mineral y un activador ionógeno, en la que el decapante presenta al menos ácido fórmico, ácido acético y/o ácido trifluoroacético. El procedimiento conforme a la invención esta caracterizado además porque la superficie de plástico a metalizar puede metalizarse con menos propensión a fallos y menos costosamente. Con el procedimiento se efectuó un ajuste ventajoso de los decapantes a la solución de activación para utilizar estos como una primera solución para el acondicionamiento de los substratos de plástico. Esta primera solución - o también solución de acondicionamiento - posibilita ventajosamente, debido a su composición optimizada, la realización de dos etapas de proceso en un paso de procedimiento. Presenta a este respecto al menos uno o varios decapantes, un humectante con actividad decapante, un ácido mineral, como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, etc., y un activador que contiene iones de metales nobles, preferiblemente iones de paladio.

Sorprendentemente resulta que con el procedimiento conforme a la invención se acondicionan en este paso de acondicionamiento tan ventajosamente no solo piezas de gran superficie sino también piezas de trabajo complejas, en especial substratos de plástico compuestos de poliamida, que se produce, por ejemplo para el procedimiento de metalización directo, una necesaria estructura superficial con claras rugosidades y una multiplicidad de cavidades y con ello se garantiza una siembra de gérmenes óptima o total con moléculas de activador.

Igualmente sorprendentemente resultó que en el paso de acondicionamiento, mediante la simultánea formación de rugosidades y activación de las superficies de plástico con un humectante presente en la solución de acondicionamiento así como un activador ionógeno, se inhibe substancialmente menos la introducción de las moléculas de activador en las cavernas generadas que en la realización habitual del proceso en la que el paso de activación se realiza a continuación del decapado. En consecuencia, los gérmenes de activador introducidos directamente en el paso de acondicionamiento penetran ventajosamente substancialmente más profundamente en las cavernas generadas en el plástico. Esto favorece en una metalización subsiguiente una penetración homogénea más profunda de la capa metálica en el plástico y con ello una adherencia substancialmente mejor entre la capa metálica y el plástico que en los procedimientos habituales.

Según una variante ventajosa el tratamiento de los sustratos de plástico con la solución de acondicionamiento se realiza a una temperatura entre 20°C y 90°C, preferiblemente entre 30 y 55°C, con lo que se posibilita ventajosamente trabajar también a temperaturas más bajas, de modo que se ahorran respectivos costes energéticos y por consiguiente el procedimiento se configura más económicamente. Además, la solución de acondicionamiento debido a su composición es menos agresiva en relación a las soluciones decapantes conocidas así como más estable o menos propensa a fallos en relación a las soluciones de activación conocidas, de modo que existe un mayor margen de trabajo pues no deben observarse de modo costoso tiempos de inmersión, temperaturas, etc. exactos, lo que hace al procedimiento conforme a la invención esencialmente más estable. Esto se debe sobre todo a la buena reproducibilidad y a las reducidas tasas de productos defectuosos del procedimiento conforme a la invención. Esto causa además que se evite una ocupación continua del bastidor.

Según una variante ventajosa del procedimiento conforme a la invención, se propone que el acondicionamiento de los sustratos de plástico con la primera solución se realice en el transcurso de un periodo de 1 a 10 min, preferiblemente de 4 a 6 min. Como con el procedimiento conforme a la invención se suprime una activación adicional o como hasta ahora era habitual incluso una múltiple, se produce en especial en este punto del procedimiento de manera ventajosa un ahorro de tiempo.

Además de la ventajosa metalización de sustratos de plástico complejos, en especial de poliamida, etc., otra ventaja del procedimiento conforme a la invención radica en que para su utilización no deben demolerse o modificarse instalaciones de metalización ya existentes.

A continuación del paso de acondicionamiento conforme a la invención pueden post-conectarse otros pasos de procedimiento, en especial pasos de lavado. Se propone lavar el

substrato de plástico acondicionado varias veces a temperatura ambiente, preferiblemente tres veces.

Algunos de los substratos de plástico así tratados tienen ya en este punto del procedimiento conforme a la invención una superficie tan ventajosamente pretratada que pueden metalizarse, por ejemplo niquelarse o cobrarse, sin corriente externa directamente sin el segundo paso de pretratamiento habitual, el llamado acelerador.

Los substratos de plástico pretratados con la primera solución así como los substratos de plástico, en especial los substratos de poliamida, preparados en el otro procedimiento por pasos de proceso subsiguientes para una metalización sin corriente, se metalizan totalmente sin corriente en una tercera solución que presenta al menos un ion metálico, preferiblemente iones de cobre o níquel, un reductor, por ejemplo hipofosfito sódico, un formador de complejos, por ejemplo ácido cítrico o amoníaco, y un estabilizador, por ejemplo plomo o bismuto, para posibilitar finalmente una metalización electrolítica mejorada.

La segunda solución, una llamada solución aceleradora, presenta al menos un primer reductor, que está adaptado al subsiguiente procedimiento sin corriente externa, y un reductor adicional. A continuación de este paso de aceleración, puede post-conectarse otro paso de lavado.

Como alternativa a una metalización sin corriente externa puede realizarse después de la solución aceleradora una metalización directa, por ejemplo un niquelado o cobreado, económica. Para ello solo debe elevarse el contenido de paladio de la primera solución a 100 ppm o más.

Conforme a una variante ventajosa del procedimiento conforme a la invención se propone durante los tratamientos de los substratos de plástico en los distintos disolventes, en especial durante el paso de acondicionamiento, mover la correspondiente solución y/o los substratos de plástico en las correspondientes soluciones. A este respecto, puede provocarse un movimiento del baño, por ejemplo también por burbujas de aire o por chorreo del substrato de plástico. Mediante el movimiento del baño y/o del substrato de plástico se asegura ventajosamente que la solución pueda actuar óptimamente sobre la totalidad de la superficie del plástico. De este modo se favorece una metalización funcionalmente segura y adhesiva. Además se propone filtrar las distintas soluciones durante los distintos pasos de procedimiento del procedimiento conforme a la invención. Esto puede realizarse en el baño o mediante una corriente secundaria desviada fuera del baño, como por ejemplo mediante una electrodiálisis.

Con la presente invención debe además quedar protegida una solución que influya al pasar en las propiedades de una superficie metálica a metalizar o modifique esta

químicamente de modo que pueda ser efectivamente metalizada. Respecto al objetivo anteriormente indicado, este se consigue proporcionando una solución para el simultáneo decapado y activación de sustratos de plástico que comprenda uno o varios decapantes, un humectante con actividad decapante, un ácido mineral y un activador que presente iones de metal noble.

Sorprendentemente, ha resultado que mediante la utilización de la solución conforme a la invención los plásticos a metalizar se galvanizan mejor o sobre todo hace generalmente posible la galvanización en algunos plásticos, en especial en sustratos de poliamida. Es de considerar como especialmente ventajosa la utilización de esta solución para el acondicionamiento de los sustratos de plástico. En esta solución, la llamada solución de acondicionamiento, se aúna ventajosamente al menos una solución de decapado con una solución de activación. La utilización de esta solución de acondicionamiento conforme a la invención produce una modificación extraordinariamente ventajosa de la superficie del plástico que pasa, porque ya tras un breve tiempo de tratamiento se configuran cavidades marcadas que representan un requisito básico para obtener una capa metálica adhesiva, y al mismo tiempo se activan estas para una metalización. No es ya necesario por consiguiente acondicionar de una manera costosa y larga las superficies de los plásticos. En especial para el acondicionamiento de piezas de trabajo grandes y/o complejas así como de plásticos difíciles de acondicionar, como sobre todo los sustratos de poliamida, es necesario al contrario que en los procedimientos conocidos tan solo un paso de procedimiento y no dos o incluso más pasos de acondicionamiento.

La solución conforme a la invención contiene como solución de decapado o como decapante ventajosamente de 10 a 30 ml/l de un ácido orgánico, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético o ácido trifluoroacético, preferiblemente ácido acético.

Además la solución conforme a la invención contiene de 0,001 a 10 g/l, preferiblemente de 0,001 a 1 g/l, de un humectante con actividad decapante. Preferiblemente se utiliza una solución que como humectante con actividad decapante contiene humectantes perfluorados o parcialmente fluorados. El uso de tales humectantes es ventajoso pues son estables en solución ácida fuerte.

Además ha mostrado ser ventajoso para la solución conforme a la invención la utilización de un activador ionógeno. El activador presenta a este respecto preferiblemente iones de metales nobles, con especial preferencia iones de paladio. En especial el uso de 10 a 1000 mg/l, preferiblemente de 45 a 55 mg/l, de iones divalentes de paladio en la solución de acondicionamiento posibilita ventajosamente una activación completa de las superficies del sustrato y con ello funcionalmente segura y reproducible. El uso de tales activadores es

ventajoso, pues sirven como gérmenes de metalización para la mayor parte de los metales, en especial cobre y níquel.

El presente procedimiento se ilustrará más detalladamente mediante un ejemplo de realización. Esto sirve sin embargo solamente como ilustración y no es limitativo. Especialmente la composición de la solución conforme a la invención (solución de acondicionamiento), en especial de las soluciones de decapado y/o activación contenidas en ella, es variable.

Ejemplo de realización para plástico de poliamida

Paso de procedimiento 1: Acondicionamiento (pretratamiento y activación)

La superficie de plástico a metalizar se introdujo en una primera solución que contenía un decapante de poliamida que contenía ácido clorhídrico e iones de metales nobles. Como decapante de poliamida se utilizó preferiblemente un ácido orgánico y como iones de metales nobles se utilizó preferiblemente cloruro de paladio.

Composición del baño: 250 ml/l de HCl (37%)
5 ml/l de humectante con actividad decapante
25 ml/l de ácido acético
50 ppm de Pd²⁺

Tiempo de reacción: 4 min

Temperatura de reacción: 30°C

Parámetros adicionales: filtración
movimiento del producto

Paso de procedimiento 2: Lavado

Los substratos de plástico acondicionados se lavaron al menos una vez, en el caso ideal tres veces.

Paso de procedimiento 3: Solución aceleradora (opcional)

La superficie de plástico a metalizar se introdujo opcionalmente, según el resultado del tratamiento con la primera solución, en una segunda solución que contenía al menos un primer reductor adaptado para la metalización externa sin corriente en la subsiguiente solución y otro reductor. Como reductores se utilizaron preferiblemente hipofosfito sódico y dimetilaminoborano.

Composición del baño: 20 g/l de hipofosfito sódico
1 g/l de dimetilaminoborano

Tiempo de reacción: 4 min

Temperatura de reacción: 45°C

Parámetros adicionales: filtración

El tratamiento de los substratos de plástico en la segunda solución se realiza ventajosamente en el transcurso de un periodo de 1 a 10 min, preferiblemente de 4 a 6 min, a una temperatura entre 35°C y 55°C, preferiblemente entre 40 y 50°C.

Paso de procedimiento 4: Lavado (opcional)

5 En este punto se llevó a cabo según la necesidad otro lavado

Paso de procedimiento 5: Níquel químico

10 Según el resultado del pretratamiento o la estructura del proceso, el substrato de plástico, a continuación de los pasos de procedimiento 2, 3 ó 4, se introdujo en una tercera solución para el recubrimiento químico-reductor (níquel químico). Esta solución contenía iones de níquel, un reductor, preferiblemente hipofosfito sódico, formadores de complejos, preferiblemente ácido cítrico y cloruro amónico, y un estabilizador, preferiblemente iones de plomo.

15 Se propone que los substratos de plástico permanezcan de 5 a 15 min, preferiblemente de 8 a 12 min, en la tercera solución. Además la tercera solución debería presentar ventajosamente un valor del pH en el intervalo de 5 a 5,5, preferiblemente de 5,2 a 5,4. El recubrimiento químico-reductor de los substratos de plástico se realiza a una temperatura entre 60°C y 75°C, preferiblemente entre 65 y 70°C.

A este respecto se llevó a cabo una realización del proceso con los siguientes parámetros:

20	Composición del baño:	4 g/l de iones de Ni^{2+}
		30 g/l de hipofosfito sódico
		30 g/l de ácido cítrico
		20 g/l de cloruro amónico
		1 ppm de iones de Pb^{2+}
25	Tiempo de reacción:	10 min
	Temperatura de reacción:	65-68°C
	Intervalo de pH	5,2-5,4
	Parámetros adicionales:	filtración

30 Resultó que cuando se usa la solución de acondicionamiento conforme a la invención conforme al ejemplo de realización, la deposición de níquel sin corriente externa transcurre uniformemente y las capas de níquel así depositadas poseen, en comparación con capas de níquel producidas análogamente pero con pasos de decapado y activación individuales, conductividades específicas mayores.

35 Además, las condiciones de galvanización con el procedimiento conforme a la invención no solamente no deben ajustarse al respectivo plástico a metalizar para conseguir

una metalización funcionalmente segura y reproducible, sino que con el procedimiento conforme a la invención pueden metalizarse los más distintos plásticos indicados al principio a modo de ejemplo sin costosas adaptaciones del procedimiento. Mediante la combinación de decapado y activación mediante la solución de acondicionamiento descrita, la superficie de plástico se prepara óptimamente para la metalización.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la metalización de sustratos de plástico, en el que los sustratos de plástico se decapan, se activan, se lavan, dado el caso se tratan con una solución aceleradora y se metalizan químico-reductoramente y/o a continuación electrolíticamente, caracterizado porque el decapado y la activación de los sustratos de plástico se lleva a cabo en un paso de procedimiento común y se realiza en una primera solución de decapado y activación, que comprende al menos un decapante que contiene ácido mineral y un activador ionógeno, presentando el decapante al menos ácido fórmico, ácido acético y/o ácido trifluoroacético.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque como sustratos de plástico se utilizan preferiblemente sustratos de poliamida.

3. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la solución de decapado y activación presenta al menos uno o varios decapantes, un humectante con actividad decapante, un ácido mineral y un activador que contiene iones de metales nobles.

4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el paso de procedimiento agrupado en la solución de decapado y activación se realiza a una temperatura entre 20°C y 90°C, preferiblemente entre 30°C y 35°C.

5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los sustratos de plástico se tratan de 1 a 10 min, preferiblemente de 4 a 6 min, con la solución de decapado y activación.

6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los sustratos de plástico se tratan a continuación con una segunda solución de reducción, presentando la solución de reducción al menos un primer reductor adaptado a un subsiguiente procedimiento sin corriente externa y un reductor adicional.

7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, caracterizado porque los sustratos de plástico se tratan a una temperatura entre 35°C y 55°C, preferiblemente entre 40°C y 55°C, con la segunda solución de reducción.

8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque los sustratos de plástico se tratan de 1 a 10 min, preferiblemente de 4 a 6 min, con la segunda solución de reducción.

5 9. Solución para el simultáneo decapado y activación de sustratos de plástico que comprende uno o varios decapantes, un humectante con actividad decapante, un ácido mineral y un activador que contiene iones de metal noble, caracterizada porque la solución contiene como decapante al menos ácido fórmico, ácido acético y/o ácido trifluoroacético.

10 10. Solución conforme a la reivindicación 9, conteniendo la solución hasta 50 g/l del ácido orgánico.

11. Solución conforme a una de las reivindicaciones 9 a 10, conteniendo la solución de 0,001 a 10 g/l, preferiblemente de 0,01 a 1 g/l de un humectante con actividad decapante.

15 12. Solución conforme a una de las reivindicaciones 9 a 11, conteniendo la solución como humectante con actividad decapante un humectante perfluorado o parcialmente fluorado.

20 13. Solución conforme a una de las reivindicaciones 9 a 12, conteniendo la solución de 10 a 1000 mg/l, preferiblemente de 45 a 55 mg/l, de iones divalentes de paladio.

14. Solución conforme a una de las reivindicaciones 9 a 13, conteniendo esta de 200 a 300 ml/l, preferiblemente de 225 a 275 ml/l, de un ácido clorhídrico del 37%.