



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 326 513**

⑫ Número de solicitud: 200850073

⑬ Int. Cl.:
C23C 18/20 (2006.01)
C23C 18/38 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑭ Fecha de presentación: **01.02.2006**

⑮ Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2009**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
13.10.2009

⑰ Solicitante/s: **Andrés Gabilondo Muguerza**
c/ Rosario, nº 23 - 3º Dcha.
20870 Elgoibar, Guipúzcoa, ES
Pedro Abadía Gamón y
Juan Carlos Alcorta Rubio

⑱ Inventor/es: **Abadía Gamón, Pedro y**
Alcorta Rubio, Juan Carlos

⑲ Agente: **Carpintero López, Mario**

⑳ Título: **Procedimiento para metalizar polímeros de urea y otros polímeros.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para metalizar polímeros de urea y otros polímeros.

La invención proporciona un procedimiento para metalizar polímeros de urea y otros polímeros por vía húmeda químico-electrolítica, que comprende las siguientes etapas:

(a) mordentado del sustrato polimérico con una composición de mordentado que comprende un ácido o una mezcla de ácidos, orgánicos o inorgánicos;

(b) deposición química de una capa de cobre sobre el sustrato polimérico mordentado; y

(c) deposición electrolítica de una capa de estaño o cinc sobre la capa depositada en (b).

Opcionalmente, dicho procedimiento puede comprender una etapa adicional de deposición electrolítica o química de al menos otra capa metálica y/o una etapa adicional de acabado tal como oxidado, lacado, encerado o aceitado. Dicho procedimiento permite obtener una capa metálica sobre dichos sustratos poliméricos que presenta una muy buena adherencia y un aspecto final apto para ser utilizado como acabado decorativo.

ES 2 326 513 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para metalizar polímeros de urea y otros polímeros.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de los recubrimientos de polímeros de urea (urea-formaldehído o baquelita) y otros polímeros con una capa de metal con una buena adherencia de la misma y con un aspecto final decorativo. En particular, se refiere a un procedimiento para metalizar a nivel industrial piezas poliméricas de urea y otros polímeros por vía húmeda y de forma químico-electrolítica que comprende esencialmente el mordentado de las piezas, la deposición química de una capa de cobre sobre la pieza mordentada y la deposición electrolítica de una capa de estaño o cinc sobre dicha capa de cobre. De este modo, se obtiene una capa metálica sobre dichos polímeros que presenta una muy buena adherencia.

15 Antecedentes de la invención

Es conocido el interés de los fabricantes de piezas de baquelita en recubrirlas con una capa de metal para mejorar, principalmente, su aspecto final.

20 Actualmente, es posible recubrir metálicamente otro tipo de polímeros como el ABS (acrilonitrilo butadieno estireno) o el poliéster de forma industrial. Para ello se utiliza un método por vía húmeda y de forma químico-electrolítica en el cual las piezas se someten a las siguientes etapas del proceso total:

- 25 1- Mordentado empleando una composición de mordentado a base de ácido crómico (ácido crómico y ácido sulfúrico para el caso del ABS).
- 2- Lavados
- 3- Neutralizado
- 30 4- Lavados
- 5- Activado
- 35 6- Tratamiento con un catalizador compuesto de sales de estaño y paladio
- 7- Lavados
- 8- Tratamiento con un acelerador
- 40 9- Lavados
- 10- Deposición química de níquel (para el caso del ABS) o cobre (para el caso del poliéster)
- 45 11- Lavados
- 12- Deposición electrolítica de cobre desde un electrolito de carácter ácido
- 13- Lavados
- 50 14- Acabados diversos con otros metales, lacas, etc.

55 Todos los procesos de lavado son necesarios para eliminar los restos de líquido del último concentrado de las piezas, fundamentalmente para que no contaminen los concentrados posteriores ya que los agotarían.

En el mordentado, es decir, en el primer paso del proceso, se realiza un pequeño ataque sobre la superficie del polímero que abre unas cavidades en las cuales se pueda depositar el catalizador.

60 El neutralizado sirve para eliminar los residuos de ácido crómico de la pieza a metalizar. Este paso es esencial para eliminar cualquier traza de cromo hexavalente de la superficie de las piezas ya que es un veneno para el posterior tratamiento con catalizador. Generalmente en el neutralizado se emplean sales a base de sulfito, que son las encargadas de reducir el cromo hexavalente a trivalente.

65 En el activado se emplea simplemente una disolución de ácido clorhídrico en agua. Su función es hacer de barrera a posibles contaminaciones de arrastres de pasos anteriores del proceso, así como acidificar la superficie de la pieza con el mismo ácido del cual está compuesto el catalizador.

Una buena catalización de la superficie de la pieza es la llave para conseguir una buena deposición química de metal. Actualmente el catalizador más empleado es el constituido por una disolución coloidal de cloruro de paladio y cloruro de estaño (II) en ácido clorhídrico. El coloide es de 1 a 5 nm y está constituido por un núcleo interior de paladio rodeado exteriormente por esferas de hidróxido de estaño (IV). Estas partículas coloidales se adhieren en las pequeñas cavidades producidas en la etapa de mordentado, recubriendo completamente la superficie de la pieza.

Para comenzar la deposición química sobre el paladio es necesario eliminar el cloruro de estaño (IV) que rodea, en el coloide, al núcleo de paladio. Este paso se lleva a cabo en el tratamiento con un acelerador. Las soluciones típicas están compuestas de productos químicos que disuelvan y/o acomplejen a los compuestos de estaño (II) y (IV). Las formulaciones más comunes utilizan ácido fluobórico mezclado con ácido clorhídrico.

Tras la deposición química de níquel (para el caso del ABS) o de cobre (para el caso del poliéster), se efectúa una deposición electrolítica de cobre a partir de un electrolito de carácter ácido y, finalmente, se procede a aplicar el acabado deseado.

Este proceso de metalización del ABS data de la década de los años 60 del pasado siglo y hasta nuestros días el proceso ha seguido siendo el mismo, habiéndose perfeccionado tan sólo alguno de los productos utilizados en él.

Dicho proceso, sin embargo, no es válido para metalizar la baquelita ya que el resultado obtenido con él no es satisfactorio: se consigue un acabado de aspecto mate, rugoso y la adherencia del metal a la superficie polimérica es nula.

También es sabido que diferentes centros de investigación y empresas han realizado varios intentos para metalizar baquelita pero no lo han conseguido de forma satisfactoria. Es más, en alguna ocasión se ha llegado a ver, en alguna feria, piezas de este polímero aparentemente bien metalizadas pero que se habían realizado a nivel de laboratorio y que no cumplían los mínimos de adherencia exigibles, no siendo posibles fabricarlas a nivel industrial.

Así pues, continúa existiendo en el estado de la técnica la necesidad de procedimientos alternativos de metalizado de la baquelita (urea o urea-formaldehído), y de otros polímeros a nivel industrial y con adherencia total.

Los presentes inventores han descubierto que la sustitución del baño de cobre ácido en la deposición electrolítica por un baño de estaño o cinc, ha llevado a conseguir una fuerte adherencia de la capa metálica al sustrato polimérico, superior incluso a la conseguida con el sistema "deposición química de níquel + deposición electrolítica de cobre" utilizado en la metalización del ABS y a la del sistema "deposición química de cobre + deposición electrolítica de cobre" utilizado en la metalización del poliéster con fibra de vidrio en circuitos impresos. Es decir, se consigue un efecto sinérgico por la combinación de una deposición química de cobre y una deposición electrolítica de estaño o cinc.

Además, el uso de una composición de mordentado distinta a la convencional en la que no usa ácido crómico ni ningún otro producto que contenga sales de cromo hexavalente, considerados altamente tóxicos, asegura la ausencia de dichos compuestos peligrosos para la salud.

Con el procedimiento de metalizado de la presente invención, por tanto, se puede recubrir a nivel industrial piezas fabricadas con polímeros de urea con una capa de metal consiguiendo una buena adherencia de la misma y un aspecto final decorativo. Además, el procedimiento de la invención mejora las características de metalización de otros polímeros que, hasta la fecha, no se han conseguido metalizar de manera industrial.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención, por tanto, es proporcionar un procedimiento para metalizar polímeros de urea y otros polímeros por vía húmeda químico-electrolítica con una buena adherencia final y un buen acabado decorativo. Dicho procedimiento comprende, esencialmente, el mordentado del sustrato polimérico, la deposición química de una capa de cobre sobre el sustrato polimérico mordentado y la deposición electrolítica de una capa de estaño o cinc sobre dicha capa de cobre.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para metalizar polímeros de urea y otros polímeros que comprende las etapas de:

- (a) mordentado del sustrato polimérico con una composición de mordentado que comprende un ácido o una mezcla de ácidos, orgánicos e inorgánicos;
- (b) deposición química de una capa de cobre sobre el sustrato polimérico mordentado; y
- (c) deposición electrolítica de una capa de estaño o cinc sobre la capa depositada en (b).

ES 2 326 513 A1

Se trata de metalizar polímeros de urea y otros polímeros por vía húmeda químico-electrolítica consiguiendo una adherencia total del metal a dicho polímero y un aspecto final apto para ser utilizado como acabado decorativo.

5 En el contexto de la invención, la expresión “polímeros de urea y otros polímeros” se refiere a polímeros de urea-formaldehído y otros polímeros tales como poliuretano, polipropileno, resinas epoxi, etc. Asimismo, en el contexto de la invención, la expresión “sustrato polimérico” hace referencia a una pieza o artículo fabricado con dichos polímeros.

10 En el caso de polímeros tales como nylon o nylon + fibra de vidrio, si bien la deposición química y la deposición electrolítica de las etapas (b) y (c) funcionan bien, habría que estudiar un mordentado adecuado.

15 En dicho procedimiento de la invención, se realiza una preparación del sustrato polimérico antes de la deposición química de la etapa (b), según el método convencional anteriormente indicado, pero variando las características del mordentado, tanto de la composición química empleada como de las condiciones de trabajo en las que se efectúa. Así, el mordentado de la etapa (a) del procedimiento de la invención se realiza con una composición de mordentado que comprende un ácido o una mezcla de ácidos, orgánicos o inorgánicos, no utilizando en su composición ni ácido crómico ni ningún producto que contenga sales de cromo hexavalente. Asimismo, dicha composición de mordentado puede comprender un tensoactivo, preferiblemente aniónico, y un inhibidor de la corrosión. El tensoactivo sirve para que el ataque sea más uniforme, mientras que el inhibidor y el ácido orgánico hacen que el ataque sea más lento y, por tanto, también más uniforme.

20 La concentración de ácido puede variar según la temperatura y el tiempo de inmersión utilizados en el mordentado. De esta forma, a mayor temperatura o mayor tiempo de inmersión se debe rebajar la concentración de ácido para conseguir el mismo efecto.

25 Así, en una realización particular del procedimiento de la invención, la composición de mordentado comprende un 1-80% en peso de ácido. En una realización preferida, la composición de mordentado comprende un 40% en peso de ácido.

30 En otra realización particular, el ácido de la composición de mordentado de la etapa (a) es un ácido inorgánico seleccionado del grupo compuesto por ácido sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, fosfórico, nítrico y silícico; un ácido orgánico seleccionado del grupo compuesto por ácido acético, ascórbico, benzoico, nitrobenzoico, sulfámico, tartárico, cítrico, fórmico, láctico y metansulfónico; o una mezcla de los mismos.

35 En una realización preferida, el ácido de la composición de mordentado de la etapa (a) es ácido sulfúrico solo o mezclado con un ácido orgánico de los indicados anteriormente.

Se pueden utilizar mezclas de aproximadamente un 65-90% en peso de uno o más ácidos inorgánicos, siendo el resto uno o más ácidos orgánicos.

40 Por otro lado, los tensoactivos utilizados en la composición de mordentado pueden ser tensoactivos aniónicos y, en concreto, lauril éter sulfatos, y emplearse en una proporción del 0,1-2% en peso. Los inhibidores de la corrosión, por su parte, pueden ser compuestos de las familias alquil fosfato ésteres, lauril iminas y tioureas, y emplearse en una proporción del 0,1-10% en peso, siendo agua el resto de la composición de mordentado.

45 En una realización particular del procedimiento de la invención, el mordentado de la etapa (a) se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 70°C, siendo la temperatura máxima permitida de 70°C. Por lo que se refiere al tiempo de estancia de las piezas en la composición de mordentado, este varía dependiendo de la temperatura de trabajo.

50 Así, en otra realización particular del procedimiento de la invención, el tiempo de estancia de las piezas en la composición de mordentado varía de 2 minutos a 12 horas, siendo el tiempo máximo de estancia de 24 horas. Igualmente, durante dicha etapa de mordentado se puede trabajar con agitación de cualquier tipo o sin ella.

55 Tras la etapa (a) de mordentado, el sustrato polimérico se somete a las mismas etapas del método tradicional de metalizado de plástico, tal y como se ha indicado previamente (lavados, activado, tratamiento con un catalizador, lavados, tratamiento con un acelerador, lavados), hasta llegar a la deposición química de la etapa (b).

En la deposición química de la etapa (b), se emplea un baño de deposición química del cobre (en lugar del baño de níquel utilizado habitualmente para el metalizado de ABS).

60 En una realización particular del procedimiento de la invención, en la deposición química de la etapa (b), el tiempo mínimo de estancia del sustrato polimérico en el baño de cobre es el necesario para depositar un mínimo de 0,2 μm .

En otra realización particular, en la deposición química de la etapa (b) la temperatura máxima de trabajo es de 60°C.

65 De este modo, en dicha etapa (b) se puede depositar una capa de cobre con un espesor de 0,2-40 μm , preferiblemente de 6 μm .

ES 2 326 513 A1

Una vez metalizado el sustrato polimérico en el baño de cobre químico, se aplica sobre este una capa de estaño o de cinc mediante electrolisis. En una realización preferida, la capa depositada en la etapa (c) es una capa de estaño. En otra realización preferida, la capa depositada en la etapa (c) es una capa de cinc.

- 5 En una realización preferida del procedimiento de la invención, en la deposición electrolítica de la etapa (c), el tiempo mínimo de deposición será el necesario para poder depositar un mínimo de 1 μm .

Así, en dicha etapa (c) se puede depositar una capa de estaño o cinc con un espesor de 1-40 μm , preferiblemente de 20 μm .

10

La sustitución del baño de cobre ácido, utilizado tradicionalmente en la deposición electrolítica, por uno de estaño o cinc, es uno de los motivos de conseguir la fuerte adherencia del metal al polímero. Además, tal y como se ha indicado, el baño de estaño es un proceso utilizado normalmente en el sector de los recubrimientos metálicos y tiene un coste bajo con respecto a otros baños de otros metales. Por otro lado, se prefiere el baño de estaño respecto al de cinc, ya que es un metal más noble y dota al sustrato polimérico de un mejor aspecto final.

15

El efecto sinérgico producido por la deposición química de cobre combinada con la deposición electrolítica de estaño o cinc, ha quedado demostrado que es muy positivo para conseguir una buena adherencia al polímero de urea y a otros polímeros, tal y como se ha mencionado. La adherencia conseguida por este procedimiento de la invención es muy superior a la conseguida por el método convencional de deposición química de níquel combinada con la deposición electrolítica de cobre que se usa en la metalización del ABS. Igualmente, es superior a la conseguida por el método convencional de deposición química de cobre combinada con la deposición electrolítica de cobre que se usa en la metalización del poliéster con fibra de vidrio en circuitos impresos.

20

Tras el recubrimiento de estaño o cinc de la etapa (c), se pueden aplicar capas posteriores de otro metal por cualquier método químico o electrolítico convencional. Así, en una realización particular, el procedimiento comprende, además, una etapa adicional de deposición electrolítica o química de al menos otra capa metálica.

25

En una realización preferida, dicha capa metálica adicional es una capa de cobre, níquel, oro, plata, cromo, zinc, rodio, o de una de sus aleaciones, o de mezclas de los mismos. Entre dichas aleaciones se pueden destacar el latón y el bronce, entre otras.

30

Se dará la capa final del metal requerido según el acabado deseado. En algunos casos se hará necesario aplicar varias capas. Así, por ejemplo, para dar un acabado final de latón, cromo, oro o plata es necesario aplicar una capa anterior de níquel.

35

Igualmente, se pueden acabar los sustratos poliméricos así recubiertos con oxidados, lacados, ceras, aceites u otro tipo de tratamiento o producto que mejore las características del aspecto final. Así, en otra realización particular, el procedimiento de la invención comprende una etapa adicional de acabado, preferiblemente de oxidado, lacado, encerado o aceitado.

40

Brevemente, la pieza polimérica de urea (sustrato polimérico) se somete a las siguientes etapas del proceso total:

1. Mordentado de la pieza: se efectúa mediante una composición de mordentado que comprende un ácido o una mezcla de ácidos, orgánicos o inorgánicos, según lo indicado previamente. En particular, dicha composición está formada en peso por un 35% de ácido inorgánico, un 5% de ácido orgánico, un 0,2% de tensoactivo aniónico y un 1% de inhibidor, siendo el resto agua.

45

2. Lavado doble con agua de red en corriente.

50

3. Activado con ácido clorhídrico del 10 al 20% en volumen durante 30-90 segundos a temperatura ambiente.

4. Catalizador. Se usa un producto comercial a propósito para este fin, compuesto por una mezcla de cloruros de estaño y paladio en ácido clorhídrico. La pieza se sumerge en él durante 5-10 minutos a una temperatura de entre 15 y 35°C.

55

5. Lavado doble con agua de red en corriente.

6. Acelerador. Se utiliza un producto comercial adecuado para este fin, compuesto por sales de flúor. La pieza se sumerge en él durante 30-90 segundos a una temperatura de entre 15 y 35°C.

60

7. Lavado doble con agua de red en corriente.

8. Deposición química de cobre. Se utiliza un producto comercial adecuado para este fin. Las piezas se sumergen como mínimo durante 5 minutos y como máximo durante 60, a una temperatura de entre 10 y 60°C.

65

9. Lavado doble con agua de red en corriente.

ES 2 326 513 A1

10. Neutralizado en ácido sulfúrico al 5% en volumen durante 30-90 segundos a temperatura ambiente.

11. Recubrimiento con estaño, por ejemplo, desde una disolución de pH ácido, o bien recubrimiento con cinc desde una disolución de carácter ácido o de carácter alcalino. Con un tiempo de deposición para depositar un mínimo de 1 μm .

12. Lavado doble con agua de red en corriente.

Tras estañar o cincar la pieza, se puede aplicar cualquier otro recubrimiento metálico posterior de forma química o electrolítica.

Así, por ejemplo, tras la capa de estaño se pueden terminar las piezas con los siguientes acabados:

- cobre
- níquel
- níquel-cromo
- cobre-níquel
- níquel-latón
- bronce-rodio
- níquel negro
- bronce
- níquel-cromo negro
- níquel mate-cromo
- níquel-plata, etc.

Para ello se utilizan baños normalmente utilizados en el sector de recubrimientos superficiales para este fin.

Finalmente, la pieza polimérica metalizada puede someterse a una etapa final de acabado tal como oxidado, grata-do, lacado, aceitado, etc., tal y como se ha indicado previamente.

A continuación se presenta un ejemplo del procedimiento de la invención que se expone para una mejor comprensión de la invención y en ningún caso debe considerarse una limitación del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Procedimiento para metalizar una pieza polimérica de urea en una planta industrial

Se metalizaron piezas fabricadas en polímero de urea o baquelita en una planta industrial, convencional para recubrimientos superficiales, a la que se les hicieron las modificaciones necesarias para aplicar el procedimiento de la invención previamente descrito. Las piezas utilizadas eran marcos de interruptores de luz de las siguientes medidas: 85 x 85 cm las de un cuerpo y 155 x 85 cm las de dos cuerpos.

El proceso aplicado fue el siguiente:

Se formuló una composición de mordentado con las siguientes concentraciones en peso: 40% de ácido sulfúrico y 5% de ácido cítrico. Además, se añadió un 0,2% de lauril sulfato sódico como tensoactivo aniónico y un 1% de tiourea como inhibidor, el resto se completó con agua de red. Se calentó la disolución a una temperatura de entre 35 y 40°C y se sumergieron en ella las piezas durante 2 horas.

Se lavaron bien las piezas con agua de red en corriente.

A continuación, las piezas se sumergieron durante 60 segundos a temperatura ambiente en una solución de activado formulada al 10% en volumen con ácido clorhídrico, del 35%, en agua de red.

Después, se sumergieron las piezas durante 5 minutos en un baño catalizador de estaño/paladio a una temperatura de entre 20 y 30°C. El baño estaba compuesto en volumen por un 1% de un producto comercial adecuado para este fin y un 20% de ácido clorhídrico del 35%, el resto se completó con agua desionizada.

ES 2 326 513 A1

Se lavaron bien las piezas con agua de red en corriente.

5 Se sumergieron las piezas durante 60 segundos en un baño acelerador a temperatura ambiente. El baño estaba compuesto en volumen por un 1% de un producto comercial adecuado para este fin compuesto por sales de flúor, según lo indicado previamente y un 20% de ácido clorhídrico del 35%, el resto se completó con agua de red.

Se lavaron bien las piezas con agua de red en corriente.

10 Se sumergieron las piezas en un baño de deposición química de cobre durante 30 minutos a una temperatura comprendida entre 35 y 40°C. El baño estaba compuesto esencialmente por sulfato de cobre, formaldehído como reductor, EDTA como secuestrante y sosa para ajustar el pH, todo ello disuelto en agua desionizada.

Se lavaron bien las piezas con agua de red en corriente.

15 Se sumergieron las piezas en una solución de neutralizado formada con ácido sulfúrico al 5% durante 60 segundos y a temperatura ambiente.

20 Se sumergieron las piezas durante 20 minutos a una temperatura comprendida entre 20 y 25°C en un baño de estaño ácido electrolítico compuesto en peso por un 3% de sulfato de estaño y un 15% de ácido sulfúrico, y una serie de productos orgánicos adecuados para este baño a fin de sacar brillante el recubrimiento de estaño (polietilenglicol y benzalacetona).

Se lavaron bien las piezas con agua de red en corriente.

25 Tras la capa de estaño, se terminaron las piezas con los siguientes acabados:

30 Urea metalizada cobre óxido: se depositó una capa de cobre que se oxidó con un producto adecuado para ello y luego se grató para dar un aspecto antiguo. Tras el gratado la pieza fue lacada. El aspecto final era de color rosa brillante con ribetes negros.

Urea metalizada latón óxido: se depositó de una capa de cobre y luego otra capa de latón que se oxidó con un producto adecuado para ello y luego se grató para dar un aspecto antiguo. Tras el gratado la pieza fue lacada. El aspecto final era de color amarillo brillante con ribetes negros.

35 Urea metalizada plata óxido: se depositó una capa de plata que se oxidó con un producto adecuado para ello y luego se grató para dar un aspecto antiguo. Tras el gratado la pieza fue lacada. El aspecto final era de color blanco brillante con ribetes negros.

40 El aspecto final de las piezas resultó muy atractivo, apto para el mercado decorativo.

Se realizó también la prueba de adherencia obteniéndose un resultado de adherencia total. Para ello, se realizaron ensayos de doblado de las piezas hasta su rotura, de la parte cascada se intentó, con una hoja de cuchillo, separar la capa de metal del material base, lo que resultó imposible. También se realizó la prueba según la norma UNE-EN ISO 2409 del “Ensayo de corte por enrejado”, obteniendo la clasificación 0, la máxima concedida según este ensayo.

45 A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que el procedimiento descrito es susceptible de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para metalizar polímeros de urea y otros polímeros, **caracterizado** porque comprende las etapas de:
 - a) mordentado del sustrato polimérico con una composición de mordentado que comprende un ácido o una mezcla de ácidos, orgánicos o inorgánicos;
 - 10 b) deposición química de una capa de cobre sobre el sustrato polimérico mordentado; y
 - c) deposición electrolítica de una capa de estaño o cinc sobre la capa depositada en (b).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa depositada en la etapa (c) es una capa de estaño.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa depositada en la etapa (c) es una capa de zinc.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la composición de mordentado de la etapa (a) comprende un 1-80% en peso de ácido.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la composición de mordentado de la etapa (a) comprende un 40% en peso de ácido.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido de la composición de mordentado de la etapa (a) es un ácido inorgánico seleccionado del grupo compuesto por ácido sulfúrico, clorhídrico, fluorhídrico, fosfórico, nítrico y silícico; un ácido orgánico seleccionado del grupo compuesto por ácido acético, ascórbico, benzoico, nitrobenzoico, sulfámico, tartárico, cítrico, fórmico, láctico y metansulfónico; o una mezcla de los mismos.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el ácido de la composición de mordentado de la etapa (a) es ácido sulfúrico solo o mezclado con un ácido orgánico.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el mordentado de la etapa (a) se efectúa a una temperatura comprendida entre 0 y 70°C, siendo la temperatura máxima permitida de 70°C.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en el mordentado de la etapa (a) el tiempo de estancia de las piezas en la composición de mordentado varía de 2 minutos a 12 horas, siendo el tiempo máximo de estancia de 24 horas.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la deposición química de la etapa (b) el tiempo mínimo de tratamiento en el baño es el necesario para depositar un mínimo de 0,2 μm .
11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la deposición electrolítica de la etapa (c) el tiempo mínimo de deposición será el necesario para poder depositar un mínimo de 1 μm .
- 45 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende una etapa adicional de deposición electrolítica o química de al menos otra capa metálica.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la capa metálica adicional es una capa de cobre, níquel, oro, plata, cromo, zinc, rodio, o de una de sus aleaciones, o de mezclas de los mismos.
- 50 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende una etapa adicional de acabado, preferiblemente de oxidado, lacado, encerado o aceitado.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 326 513

⑫ Nº de solicitud: 200850073

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 01.02.2006

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: C23C 18/20 (2006.01)
C23C 18/38 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 3915664 A (BUSCH WOLFRAM; GODAVA KARL-HEINZ; RICHTER MANFRED; SCHULZ HANSPETER;) 28.10.1975, columna 2, líneas 8-14; columna 4, líneas 53-55; reivindicaciones 1,5,9,10.	1-14
A	US 4227963 A (WIGGINS WAYNE T) 14.10.1980, columna 3, línea 50 - columna 4, línea 2.	1-14
A	US 6045680 A (CAWSTON JOHN D; HOOVER MERWIN F; BURKE THOMAS F) 04.04.2000, columna 4, líneas 6-13; columna 6, líneas 13-24; columna 8, líneas 23-28; reivindicación 1.	1-14
A	US 4639380 A (AMELIO WILLIAM J; HUME DAVID W; MCBRIDE DONALD G) 27.01.1987, columna 2, líneas 55-68.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.09.2009

Examinador
J. A. Peces Aguado

Página
1/1