

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 828 459**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/24** (2006.01)  
**C23C 18/30** (2006.01)  
**C23C 18/16** (2006.01)  
**C25D 5/14** (2006.01)  
**C23C 18/20** (2006.01)  
**C25F 1/00** (2006.01)  
**C23C 18/32** (2006.01)  
**C25D 3/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2015 PCT/JP2015/062485**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016 WO16006301**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2015 E 15819437 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.09.2023 EP 3168326**

54 Título: **Método de galvanización de resina**

30 Prioridad:

**10.07.2014 JP 2014142468**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**30.04.2024**

73 Titular/es:

**OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.**  
**(100.0%)**  
**4-7-10, Doshomachi, Chuo-ku**  
**Osaka-shi, Osaka 541-0045, JP**

72 Inventor/es:

**NAGAMINE, SHINGO;**  
**KITA, KOJI y**  
**OTSUKA, KUNIAKI**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 828 459 T5

## DESCRIPCIÓN

Método de galvanización de resina

5 La presente invención se refiere a un método de galvanización de resina.

10 En los últimos años, se han utilizado artículos de resina moldeados como componentes de automóviles para reducir el peso del automóvil, etc. Para lograr este objetivo, se han utilizado resinas tales como resinas de ABS, resinas de PC/ABS, resinas de PPE y resinas de poliamida. Los artículos de resina moldeados a menudo se galvanizan con cobre, níquel o similar para proporcionar una impresión de alta calidad y un aspecto bonito. Además, asimismo se utiliza un método de galvanización de un sustrato de resina con cobre o similar como método para formar un circuito conductor al conferir conductividad a un sustrato de resina.

15 Un método común para galvanizar un material de resina, tal como un sustrato de resina o un artículo de resina moldeado, comprende las etapas de desengrasado y grabado químico, seguido opcionalmente por neutralización y preinmersión; y luego aplicación de un catalizador de galvanización no electrolítica utilizando una disolución coloidal que contiene un compuesto de estaño y un compuesto de paladio, seguido opcionalmente por activación (tratamiento con un acelerador), para realizar galvanización no electrolítica y galvanización electrolítica secuencialmente.

20 En este caso, se ha utilizado ampliamente una mezcla de ácido crómico que comprende una disolución mixta de trióxido de cromo y ácido sulfúrico como disolución de tratamiento de grabado químico. Sin embargo, las mezclas de ácido crómico, que contienen cromo hexavalente tóxico, afectan adversamente a los entornos de trabajo. Además, la eliminación segura del residuo líquido requiere la reducción del cromo hexavalente para proporcionar ion cromo trivalente, seguido por neutralización y precipitación, requiriendo por tanto un tratamiento complicado para la eliminación del residuo líquido. Por tanto, teniendo en cuenta la seguridad en el lugar de trabajo durante el tratamiento y los efectos adversos del residuo líquido en el entorno, resulta preferido evitar la utilización de disoluciones de grabado químico que contengan ácido crómico.

30 Son conocidos los baños de grabado químico que contienen manganeso como principio activo como disoluciones de grabado químico que pueden utilizarse en lugar de mezclas de ácido crómico. Por ejemplo, el documento de patente (PTL) 1 enumerado a continuación da a conocer un baño de grabado químico ácido que contiene permanganato. El documento de patente 1 enseña que pueden utilizarse diversos ácidos orgánicos e inorgánicos para ajustar el pH del baño de grabado químico, y que se utilizó ácido sulfúrico para ajustar el pH a 1 o menos en los ejemplos. El documento de patente (PTL) 2 enumerado a continuación asimismo da a conocer una disolución de tratamiento de grabado químico que contiene permanganato y ácido inorgánico. El documento no de patente (NPL) 1 enumerado a continuación da a conocer un agente de tratamiento de grabado químico ácido que utiliza óxido de manganeso (IV).

40 PTL 1: Documento JP2009-228083A

PTL 2: Documento JP2008-31513A

Documento no de patente (NPL) 1: Journal of the Chinese Chemical Society, 2009, 56, 1225-1230

45 Además, el documento EP 2 149 622 A1 da a conocer un procedimiento para galvanizar un artículo moldeado de resina que comprende las etapas de: (1) realizar un tratamiento de grabado químico poniendo una disolución de grabado químico que contiene una sal de manganato en contacto con el artículo moldeado de resina; (2) realizar un tratamiento posterior poniendo el artículo moldeado de resina sometido al tratamiento de grabado químico en la etapa (1) en contacto con un agente de tratamiento posterior que comprende una disolución acuosa que contiene un compuesto reductor y un ácido inorgánico; (3) realizar un acondicionamiento de superficie poniendo el artículo moldeado de resina sometido al tratamiento posterior en la etapa (2) en contacto con una disolución acuosa que contiene un compuesto de amina; (4) aplicar un catalizador de galvanización no electrolítica después de realizar el acondicionamiento de superficie en la etapa (3); y (5) realizar galvanización no electrolítica después de aplicar el catalizador de galvanización no electrolítica en la etapa (4), en el que en la etapa (4) un componente de catalizador (es decir paladio), que se une sobre la superficie de una plantilla, puede eliminarse mediante un agente de activación que comprende una sal de ácido carboxílico o similar. El documento JP 2002 363761 A da a conocer un método de galvanización en el que un catalizador adsorbido sobre la superficie de la herramienta revestida en un procedimiento de aplicación de catalizador se elimina o se inactiva haciéndolo pasar a través de un procedimiento de eliminación de catalizador que incluye un agente oxidante o un agente reductor, entre la etapa de aplicación de catalizador y la etapa de galvanización no electrolítica. El documento EP 1 959 029 A1 da a conocer un método para formar una película galvanizada de metal sobre una superficie de una resina no conductora, que comprende someter una resina no conductora que presenta un grupo aniónico de superficie a un tratamiento de adsorción de catalizador y luego a un tratamiento de reducción, galvanización metálica no electrolítica y galvanización electrolítica metálica, en el que una disolución de procesamiento para aplicación de catalizador de galvanización no electrolítica comprende un complejo de paladio específico.

Los baños de grabado químico ácidos descritos anteriormente que contienen manganeso, que no contienen cromo hexavalente tóxico, son disoluciones de grabado químico ventajosas en lo que se refiere al entorno de trabajo o el impacto medioambiental. Sin embargo, los baños de grabado químico ácidos que contienen manganeso son desventajosos porque la potencia del grabado químico se reduce significativamente durante la utilización continua. Este es un factor que inhibe la aplicación práctica de un baño de grabado químico ácido que contiene manganeso. Por lo tanto, en los métodos de galvanización de resina que utilizan un baño de grabado químico que contiene manganeso como principio activo, se ha deseado un método que pueda mantener un rendimiento estable del grabado químico incluso durante la utilización continua.

Los presentes inventores realizaron una exhaustiva investigación para lograr el objeto anterior. Como resultado, los inventores descubrieron que cuando se realiza un tratamiento de galvanización mediante un procedimiento que comprende una etapa de grabado químico en la que se utiliza un material de resina, tal como un artículo de resina moldeado, como un objeto que va a tratarse y se somete a grabado químico, seguido por una etapa de aplicación de catalizador y una etapa de galvanización no electrolítica, el paladio utilizado como metal catalizador en el baño de grabado químico se acumula gradualmente durante un tratamiento de galvanización continuo a largo plazo repitiendo las etapas anteriores. Los inventores descubrieron además un fenómeno inesperado; específicamente, cuando se realiza un tratamiento de grabado químico utilizando un baño de grabado químico ácido que contiene manganeso como principio activo, el rendimiento de grabado químico se reduce significativamente con un aumento de la concentración de paladio en el baño. Como resultado, los inventores descubrieron que cuando la concentración de paladio en el baño de grabado químico se controla a una concentración específica o inferior, puede mantenerse un buen rendimiento del grabado químico a lo largo de un periodo de tiempo prolongado. La presente invención se ha llevado a cabo basándose en este hallazgo.

Más específicamente, la presente invención proporciona el siguiente método de galvanización de resina: un método de galvanización de resina que comprende una etapa de grabado químico en la que se utiliza un artículo que comprende un material de resina como un objeto que va a tratarse y se somete a grabado químico utilizando un baño de grabado químico ácido que contiene manganeso; una etapa de aplicación de catalizador utilizando paladio como metal catalizador; y una etapa de galvanización no electrolítica, comprendiendo además el método una etapa de mantenimiento de la concentración de paladio en el baño de grabado químico ácido a 100 mg/L o menos, en el que la etapa de grabado químico, la etapa de aplicación de catalizador y la etapa de galvanización no electrolítica se realizan repetidamente, en el que la etapa de mantenimiento de la concentración de paladio en el baño de grabado químico ácido a 100 mg/L o menos se realiza mediante dos o más métodos seleccionados de entre el grupo que consiste en: un método para eliminar paladio adsorbido sobre una plantilla; un método para reducir la concentración de paladio en un baño de grabado químico mediante electrólisis catódica; y un método para reducir la concentración de paladio mediante la adición de yoduro a un baño de grabado químico, siendo el método para eliminar paladio adsorbido sobre una plantilla, un método de inmersión de una plantilla en una disolución de tratamiento de eliminación de paladio que comprende una disolución acuosa que contiene por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido nítrico, persulfatos, peróxido de hidrógeno, y compuestos que presentan una constante de estabilidad con paladio de 2.0 o más seleccionados de entre el grupo que consiste en etilendiamina, tiourea, acetilacetona, dimetilgloxima, ciclohexanona oxima, benzofenona oxima y difenilmetanona oxima y siendo el método para reducir la concentración de paladio mediante la adición de yoduro al baño de grabado químico, un método que comprende añadir al baño de grabado químico por lo menos un yoduro seleccionado del grupo que consiste en yoduro de sodio, ácido yódico y yodatos, y separar el precipitado formado.

Preferentemente, el método para reducir la concentración de paladio en el baño de grabado químico mediante electrólisis catódica es un método de deposición de paladio en el baño de grabado químico sobre un cátodo como paladio metálico mediante tratamiento electrolítico.

A continuación en la presente memoria, se explica específicamente el método de galvanización de resina de la presente invención.

#### Método de galvanización de resina

El método de galvanización de resina de la presente invención comprende: una etapa de grabado químico en la que se utiliza un artículo que comprende un material de resina como un objeto que va a tratarse y se somete a un tratamiento de grabado químico utilizando un baño de grabado químico ácido que contiene manganeso; una etapa de aplicación de catalizador utilizando paladio como metal catalizador; y una etapa de galvanización no electrolítica. Este método se describe a continuación en detalle. El lavado con agua se realiza habitualmente entre cada etapa de tratamiento.

#### (1) Objeto que va a tratarse

El objeto que va a tratarse mediante el método de galvanización de resina de la presente invención es un artículo que comprende un material de resina como componente. Por ejemplo, como objetos que van a tratarse pueden utilizarse artículos moldeados que comprenden un material de resina; y artículos, tales como tarjetas de circuito impreso, que incluyen una parte que comprende un material de resina.

El tipo de material de resina utilizado como objeto que va a tratarse no está limitado particularmente. En particular, puede formarse una buena película de galvanización no electrolítica sobre diversos materiales de resina que se han sometido a grabado químico utilizando una mezcla de ácido crómico-ácido sulfúrico. Por ejemplo, pueden utilizarse los siguientes materiales de resina como objetos que van a tratarse para formar una buena película de galvanización no electrolítica: resinas a base de estireno tales como resinas de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (resinas de ABS); resinas (resinas de AAS) que presentan un componente de caucho acrílico en lugar de un componente de caucho de butadieno de resina de ABS; y resinas (resinas de AES) que presentan un componente de caucho de etileno-propileno o similar, en lugar de un componente de caucho de butadieno de resina de ABS. Los ejemplos de materiales de resina utilizados preferentemente incluyen además resinas de aleación de las resinas basadas en estireno mencionadas anteriormente y resinas de policarbonato (PC) (por ejemplo, resinas de aleación que contienen una resina de PC en una proporción de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso). Asimismo es posible utilizar resinas de éter de polifenileno, resinas de óxido de polifenileno y resinas similares que presentan resistencia al calor y propiedades físicas excelentes.

No existe ninguna limitación específica en cuanto a la forma, el tamaño, etc., del objeto que va a tratarse. Puede formarse una buena película de galvanización con aspecto, propiedades físicas, etc., excelentes, incluso sobre objetos grandes que presentan una gran área superficial. Los ejemplos de tales productos de resina grandes incluyen piezas y accesorios de automóviles, tales como rejillas de radiadores, tapacubos, distintivos de tamaño mediano o pequeño, y manillas de puertas; equipos de exterior utilizados en el campo eléctrico o electrónico; accesorios de grifería utilizados en lugares donde se suministra agua; productos relacionados con máquinas de juegos, tales como componentes de *pachinko*; y similares.

### (2) Etapa de grabado químico

El baño de grabado químico utilizando el método de galvanización de resina de la presente invención comprende una disolución acuosa ácida que contiene manganeso como principio activo.

El manganeso contenido en el baño de grabado químico puede ser trivalente, tetravalente o heptavalente. Por ejemplo, el manganeso puede estar presente en el baño de grabado químico en forma de iones tales como iones manganeso trivalentes o iones manganeso tetravalentes, o como manganeso heptavalente en forma de iones de ácido permangánico.

La concentración de manganeso en el baño de grabado químico no está limitada particularmente. Por ejemplo, puede utilizarse para el tratamiento un baño de grabado químico que presenta una concentración de manganeso aproximadamente de 0.01 a 100 g/L.

El baño de grabado químico comprende una disolución acuosa ácida que contiene un componente ácido. Los ejemplos de componentes ácidos contenidos en el baño de grabado químico incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido clorhídrico; ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico; y similares.

La concentración de componente ácido en el baño de grabado químico no está limitada particularmente, y puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 100 a 1800 g/L.

El baño de grabado químico puede contener además diversos aditivos. Los ejemplos de tales aditivos incluyen tensioactivos. El tipo de tensioactivo no está limitado particularmente siempre que pueda reducirse la tensión superficial de la disolución de grabado químico. En particular, los ejemplos de tensioactivos relativamente estables en una atmósfera oxidante incluyen tensioactivos aniónicos, tales como ácido alquilbencenosulfónico, perfluorooctanoato y perfluoroheptanoato.

Las condiciones de grabado químico no están limitadas particularmente, y pueden seleccionarse de manera adecuada según el tipo de baño de grabado químico utilizado, el tipo de material de resina que va a tratarse, el grado deseado de grabado químico, etc. Por ejemplo, el grabado químico puede realizarse sumergiendo un objeto que va a tratarse en un baño de grabado químico a una temperatura de disolución de grabado químico de aproximadamente 30 a 70°C durante aproximadamente de 3 a 30 minutos.

Cuando la superficie del artículo moldeado de resina, que es un objeto que va a tratarse, está extremadamente sucia, la superficie puede desengrasarse, si es necesario, según un método habitual antes del grabado químico.

### (3) Etapa de aplicación de catalizador

Una vez que el material de resina se ha sometido a grabado químico mediante el método anterior, se aplica un catalizador de galvanización no electrolítica.

En la etapa de aplicación de catalizador del método de galvanización de resina de la presente invención, se utiliza una disolución de aplicación de catalizador que contiene paladio como metal catalizador. Los ejemplos de métodos

representativos para aplicar un catalizador de paladio incluyen el denominado método de sensibilización-activación, el método de catálisis, y similares.

5 Entre estos métodos, el método de sensibilización-activación comprende sensibilizar un sustrato utilizando una disolución acuosa que contiene cloruro de estaño y ácido clorhídrico, y luego activando su superficie utilizando una disolución acuosa que contiene una sal de paladio, tal como cloruro de paladio.

10 El método de catálisis puede clasificarse a grosso modo en métodos de catálisis ácida y métodos de catálisis alcalina. El método de catálisis ácida comprende catalizar un sustrato con una disolución coloidal ácida que contiene cloruro de paladio y cloruro de estaño, y luego activando su superficie mediante la utilización de una disolución acuosa de ácido sulfúrico, una disolución acuosa de ácido clorhídrico, o similares. El método de catálisis alcalina comprende catalizar un sustrato que va a galvanizarse con una disolución alcalina que contiene cloruro de paladio y un compuesto de amina, y reduciendo luego su superficie utilizando dimetilamina-borano o hipofosfito.

15 Los métodos de tratamiento específicos, las condiciones de tratamiento, etc. de estos métodos pueden ser según métodos conocidos.

20 Si es necesario, con el fin de eliminar el manganeso que se ha adherido a la superficie del objeto que va a tratarse como resultado del grabado químico, puede realizarse un tratamiento posterior de grabado químico utilizando un ácido inorgánico, tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, o un agente reductor, tal como ácido eritórico o peróxido de hidrógeno, antes de la etapa de aplicación de catalizador.

#### (4) Etapa de galvanización

25 Después de aplicar un catalizador mediante el método anterior, se realiza el tratamiento de galvanización no electrolítica. La disolución de galvanización no electrolítica puede ser cualquier disolución de galvanización no electrolítica autocatalítica conocida. Los ejemplos de tales disoluciones de galvanización no electrolítica incluyen disoluciones de galvanización no electrolítica de níquel, disoluciones de galvanización no electrolítica de cobre, disoluciones de galvanización no electrolítica de cobalto, disoluciones de galvanización no electrolítica de aleación de cobre-níquel, disoluciones de galvanización no electrolítica de aleación de níquel-cobalto, disoluciones de galvanización no electrolítica de oro, y similares.

35 Las condiciones de galvanización no electrolítica asimismo pueden ser según métodos conocidos. Si es necesario, pueden formarse dos o más capas de película de galvanización no electrolítica.

40 Después de la galvanización no electrolítica, puede realizarse galvanización electrolítica. En este caso, después de la galvanización no electrolítica, puede realizarse opcionalmente un tratamiento de activación utilizando una disolución acuosa de un ácido, álcali o similar, tras lo cual puede realizarse la galvanización electrolítica. El tipo de disolución de galvanización electrolítica no está limitado particularmente. La disolución de galvanización electrolítica puede seleccionarse de manera adecuada de disoluciones conocidas de galvanización electrolítica según la finalidad.

45 El método de galvanización de resina según la presente invención comprende la etapa de grabado químico, la etapa de aplicación de catalizador y la etapa de galvanización mencionadas anteriormente. Si es necesario, el método puede comprender además otras diversas etapas de tratamiento. Los ejemplos de tales etapas de tratamiento incluyen un tratamiento de hinchamiento antes del grabado químico (pregabado químico), un tratamiento de protección de rejilla para impedir la deposición en una plantilla, y etapas de tratamiento similares.

Etapa de mantenimiento de la concentración de paladio a 100 mg/L o menos

50 Según el método de galvanización de resina de la presente invención que comprende una etapa de grabado químico utilizando un baño de grabado químico ácido que contiene manganeso, una etapa de aplicación de catalizador utilizando paladio como metal catalizador, y una etapa de galvanización no electrolítica, cuando se realiza un tratamiento de galvanización de manera continua repitiendo estas etapas, es necesario mantener la concentración de paladio en el baño de grabado químico ácido que contiene manganeso a 100 mg/L o menos.

55 La investigación de los presentes inventores descubrió que cuando se realiza un tratamiento de galvanización de manera repetida sobre un material de resina mediante el método anterior, el paladio contenido en la disolución de aplicación de catalizador utilizada en la etapa de aplicación de catalizador, que es una etapa realizada después del tratamiento de grabado químico, se acumula gradualmente en el baño de grabado químico. Los presentes inventores descubrieron un fenómeno desconocido de manera convencional de que cuando la concentración de paladio contenido en el baño de grabado químico supera 100 mg/L, el rendimiento de grabado químico se reduce significativamente.

65 Por lo tanto, cuando un artículo que comprende un material de resina se somete a un tratamiento de galvanización mediante el método de galvanización de la presente invención que comprende una etapa de tratamiento de grabado químico utilizando un baño de grabado químico ácido que contiene manganeso, una etapa de aplicación

de catalizador utilizando paladio como metal catalizador, y una etapa de galvanización no electrolítica, es necesario controlar y mantener la concentración de paladio en el baño de grabado químico a 100 mg/L o menos. En particular, resulta preferido que la concentración de paladio en el baño de grabado químico se mantenga a aproximadamente 50 mg/L o menos, y más preferentemente a aproximadamente 20 mg/L o menos.

5

El método para mantener la concentración de paladio a 100 mg/L o menos no está limitado particularmente siempre que se utilicen dos o más métodos seleccionados de entre el grupo que consiste en un método para eliminar paladio adsorbido sobre una plantilla, un método para reducir la concentración de paladio en el baño de grabado químico mediante electrólisis catódica, y un método para reducir la concentración de paladio mediante la adición de yoduro al baño de grabado químico. Estos métodos se realizan en una combinación de dos o más. Utilizar estos métodos en combinación puede reducir más eficazmente la concentración de paladio. Estos tratamientos no tienen que realizarse cada vez en el método de galvanización de resina que comprende las etapas anteriores, sino que pueden realizarse de manera apropiada según el grado de acumulación de paladio en el baño de grabado químico.

10

15 Estos métodos se describen a continuación más específicamente.

(i) Método para eliminar paladio adsorbido sobre plantilla

La investigación de los presentes inventores reveló que el principal factor que produce acumulación de paladio en un baño de grabado químico es la desorción, en el baño de grabado químico, del paladio que se ha adsorbido sobre la plantilla utilizada en un tratamiento de galvanización. Por lo tanto, el método de galvanización de resina de la presente invención comprende una etapa de eliminar paladio adsorbido sobre una plantilla para suprimir la acumulación de paladio en un baño de grabado químico, manteniendo de ese modo la concentración de paladio en un baño de grabado químico a 100 mg/L o menos.

20

25

El método para eliminar paladio adsorbido sobre una plantilla es un método de inmersión de una plantilla en una disolución de tratamiento de eliminación de paladio que comprende una disolución acuosa que contiene por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido nítrico, persulfatos, peróxido de hidrógeno y compuestos que presentan una constante de estabilidad con paladio de 2.0 o más (a continuación en la presente memoria denominado en ocasiones "el compuesto de eliminación de paladio").

30

Entre los compuestos de eliminación de paladio, los ejemplos específicos de persulfatos incluyen persulfato de sodio, persulfato de amonio, persulfato de potasio, y similares. Los compuestos que presentan una constante de estabilidad con paladio de 2.0 o más incluyen etilendiamina, tiourea, acetilacetona, dimetilglioxima, ciclohexanona oxima, benzofenona oxima y difenilmetanona oxima.

35

La concentración del compuesto de eliminación de paladio en la disolución de tratamiento de eliminación de paladio no está limitada particularmente. Sin embargo, una concentración excesivamente baja del compuesto de eliminación de paladio puede dar como resultado un efecto de eliminación de paladio insuficiente. Aunque la concentración del compuesto de eliminación de paladio puede variar dependiendo de su solubilidad, una concentración excesivamente alta del compuesto de eliminación de paladio es desventajosa en lo que se refiere al coste. Por lo tanto, la concentración del compuesto de eliminación de paladio en la disolución de tratamiento de eliminación de paladio es preferentemente de aproximadamente 0.01 a 1000 g/L, más preferentemente de aproximadamente 0.1 a 500 g/L, y todavía más preferentemente de aproximadamente 1 a 100 g/L.

40

45

La temperatura de líquido de la disolución de tratamiento de eliminación de paladio no está limitada particularmente. Una temperatura de líquido excesivamente baja puede dar como resultado un efecto de eliminación de paladio insuficiente. Una temperatura de líquido excesivamente alta tiende a deteriorar la plantilla. Por lo tanto, la temperatura de líquido de la disolución de tratamiento de eliminación de paladio es preferentemente de aproximadamente 10 a 70°C, y más preferentemente de aproximadamente 20 a 50°C.

50

Aunque el tiempo de inmersión de una plantilla en la disolución de tratamiento de eliminación de paladio no está limitado particularmente, un tiempo de inmersión excesivamente corto puede dar como resultado un efecto de eliminación de paladio insuficiente. Un tiempo de inmersión excesivamente prolongado es desventajoso en lo que se refiere a la productividad a escala industrial. Por lo tanto, el tiempo de inmersión en la disolución de tratamiento de eliminación de paladio es preferentemente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 5 horas, más preferentemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 2 horas, y todavía más preferentemente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora.

55

El tratamiento para eliminar paladio puede realizarse en cualquier fase después del tratamiento de galvanización no electrolítica o antes del tratamiento de grabado químico. En particular, si el tratamiento para eliminar paladio se realiza una vez que el objeto que va a tratarse se ha retirado de la plantilla después de la galvanización electrolítica, el tratamiento asimismo puede funcionar como una etapa de disolución y separación de una película de galvanización depositada en el punto de contacto de una plantilla (denominado "limpieza de plantilla"); sin embargo, esto puede depender de la composición de la disolución de tratamiento de eliminación de paladio. Por ejemplo, si una plantilla de la que se ha retirado el objeto que va a tratarse después de un tratamiento de galvanización

60

65

electrolítica, se sumerge en ácido nítrico, la película de galvanización depositada en el punto de contacto de la plantilla puede disolverse y separarse a la vez que se elimina el paladio adsorbido sobre la plantilla, logrando de ese modo un tratamiento eficaz.

5 (ii) Método para reducir la concentración de paladio mediante electrólisis catódica

El paladio acumulado en el baño de grabado químico puede eliminarse, por ejemplo, mediante tratamiento electrolítico para depositar paladio en un baño de grabado químico sobre un cátodo como paladio metálico.

10 Las condiciones de tratamiento electrolítico no están limitadas particularmente, y pueden determinarse de manera adecuada según la composición del baño de grabado químico y la cantidad de paladio acumulado. Para eliminar paladio eficazmente, por ejemplo, la densidad de corriente del cátodo puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 50 A/dm<sup>2</sup> o menos, preferentemente de aproximadamente 40 A/dm<sup>2</sup> o menos, y más preferentemente de aproximadamente 30 A/dm<sup>2</sup> o menos. El límite inferior de la densidad de corriente del cátodo no está limitado particularmente. A partir de la eficacia del tratamiento, habitualmente es preferible que la densidad de corriente del cátodo sea de aproximadamente 0.1 A/dm<sup>2</sup> o más, y más preferentemente de aproximadamente 0.5 A/dm<sup>2</sup> o más.

20 La temperatura de líquido del baño de grabado químico durante el tratamiento electrolítico no está limitada particularmente. Una temperatura de líquido excesivamente baja puede dar como resultado una eficacia de eliminación de paladio insuficiente. Una temperatura de líquido excesivamente alta aumenta la carga sobre equipos tales como electrodos. Por lo tanto, por ejemplo, la temperatura de líquido del baño de grabado químico durante el tratamiento electrolítico es preferentemente de aproximadamente 30 a 80°C, y más preferentemente de aproximadamente 50 a 70°C.

25 Cualquier material de electrodo que muestre durabilidad y conductividad eléctrica suficiente en una disolución ácida puede utilizarse el ánodo en el tratamiento electrolítico. Los ejemplos de materiales de electrodo que pueden utilizarse incluyen Pt/Ti, carbono, SUS, Pt, Pb, PbO<sub>2</sub>, Ta, Zr, Fe-Si, diamante, y similares.

30 Al igual que con el ánodo, cualquier material de electrodo que muestre durabilidad y conductividad eléctrica suficiente en una disolución ácida puede utilizarse como el cátodo. Los ejemplos de materiales de electrodo que pueden utilizarse incluyen Pt/Ti, carbono, SUS, Pt, Pb, PbO<sub>2</sub>, Ta, Zr, Fe-Si, diamante, y similares.

35 La electrólisis puede realizarse hasta que la concentración de paladio en el baño de grabado químico sea menor que o igual a la concentración objetivo.

(iii) Método para reducir la concentración de paladio mediante la adición de yoduro

40 Añadir un yoduro a un baño de grabado químico con paladio acumulado puede formar un precipitado de yoduro de paladio insoluble. Separar este precipitado mediante un método tal como filtración puede eliminar paladio del baño de grabado químico.

45 Los yoduros añadidos para eliminar paladio incluyen yoduro de sodio, ácido yódico y yodatos (por ejemplo, yodato de sodio, yodato de potasio y yodato de amonio). Tales yoduros pueden utilizarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

50 Aunque la cantidad de yoduro añadido no está limitada particularmente, una cantidad de yoduro excesivamente baja puede dar como resultado un efecto de eliminación de paladio insuficiente, mientras que un gran exceso de yoduro no proporciona efectos rentables. Por lo tanto, la concentración de yoduro añadido al baño de grabado químico es preferentemente de 2 a 100 veces, más preferentemente de aproximadamente de 5 a 50 veces, la concentración de la concentración de paladio en el baño en lo que se refiere a razón molar.

55 La temperatura de líquido durante el tratamiento para eliminar paladio no está limitada particularmente. Sin embargo, una temperatura excesivamente baja puede dar como resultado un efecto de eliminación de paladio insuficiente, mientras que una temperatura de líquido excesivamente alta tiende a deteriorar la plantilla. Por lo tanto, la temperatura de líquido es preferentemente, por ejemplo, de aproximadamente 30 a 80°C, y más preferentemente de aproximadamente 50 a 70°C.

60 Para formar eficazmente el precipitado de yoduro de paladio, el baño de grabado químico se agita preferentemente tras añadir un yoduro al baño de grabado químico. Aunque el tiempo de agitación no está limitado particularmente, un tiempo de agitación excesivamente corto puede dar como resultado una reacción de producción de yoduro de paladio incompleta y no obtener un efecto suficiente. Por otra parte, un tiempo de agitación excesivamente prolongado es desventajoso en lo que se refiere a la productividad a escala industrial. Por lo tanto, el tiempo de agitación después de la adición de yoduro es preferentemente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas, y más preferentemente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 1 hora.

65 Según el método de galvanización de resina de la presente invención, aunque se utilice de manera continua un

baño de grabado químico ácido que contiene manganeso como principio activo, puede mantenerse un rendimiento de grabado químico excelente durante un periodo de tiempo prolongado a la vez que se inhibe la reducción de la potencia del grabado químico.

5 Por tanto, según el método de galvanización de resina de la presente invención, puede formarse una buena película de galvanización de manera continua durante un periodo de tiempo prolongado sobre artículos que comprenden diversos materiales de resina, que se utilizan como objetos que van a galvanizarse.

La presente invención se describe a continuación con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos.

10 Se utilizaron placas planas (10 cm x 5 cm x 0.3 cm, área superficial: aproximadamente 1 dm<sup>2</sup>) de resina de ABS (producida por UMG ABS, Ltd., nombre comercial: UMG ABS3001M) como probetas para ensayos y se unieron a una plantilla revestida con cloruro de vinilo. Se galvanizaron las probetas para ensayos mediante las etapas mostradas en la tabla 1 a continuación. Los volúmenes de las disoluciones de tratamiento utilizadas en los  
15 tratamientos se fijaron todos ellos a 1 l, y las probetas para ensayos se lavaron con agua entre cada tratamiento.

Tabla 1

Etapas de tratamiento	Tipo de disolución de tratamiento	Condiciones de tratamiento
Tratamiento desengrasante	Disolución desengrasante alcalina (producida por Okuno Chemical Industries Co., Ltd., baño ACE CLEAN A-220)	40°C, tiempo de inmersión: 5 min
Tratamiento de grabado químico	Baño de grabado químico mostrado en la tabla 2 a continuación	68°C, tiempo de inmersión: 20 min
Decapado con ácido	300 ml/L de ácido sulfúrico	25°C, tiempo de inmersión: 1 min
Aplicación de catalizador	Disolución de catalizador coloidal de paladio-estaño (producida por Okuno Chemical Industries Co., Ltd., baño de catalizador C)	40°C, tiempo de inmersión: 5 min
Activación	Disolución acuosa que contiene 100 ml/L de ácido clorhídrico al 35%	35°C, tiempo de inmersión: 5 min
Galvanización no electrolítica de níquel	Disolución de galvanización no electrolítica de níquel (producida por Okuno Chemical Industries Co., Ltd., baño Chemical Nickel SEP-LF)	40°C, tiempo de inmersión: 5 min
Galvanización de sulfato de cobre	Disolución de galvanización de sulfato de cobre (producida por Okuno Chemical Industries Co., Ltd., baño Top Lucina 2000)	Densidad de corriente del cátodo: 3A, 25°C, tiempo de galvanización: 30 min
Galvanización de níquel semibrillante	Disolución de galvanización de níquel semibrillante (producida por Okuno Chemical Industries Co., Ltd., baño ACNA NEO)	Densidad de corriente del cátodo: 3A, 55°C, tiempo de galvanización: 20 min
Galvanización de níquel brillante	Disolución de galvanización de níquel brillante (producida por Okuno Chemical Industries Co., Ltd., baño (KAI) ACNA B)	Densidad de corriente del cátodo: 3A, 55°C, tiempo de galvanización: 15 min
Galvanización de cromo trivalente	Disolución de galvanización de cromo trivalente (producida por Okuno Chemical Industries Co., Ltd., baño Top Fine chromium WR)	Densidad de corriente del cátodo: 10A, 35°C, tiempo de galvanización: 4 min

20 Las tablas 2 a 5 a continuación muestran las composiciones de los baños de grabado químico utilizados en las etapas de galvanización anteriores.

En el método de galvanización de resina que comprende las etapas de tratamiento descritas anteriormente, el  
25 tratamiento para eliminar Pd de una plantilla, el tratamiento para eliminar Pd mediante electrólisis catódica y/o el tratamiento para eliminar Pd mediante la adición de yoduro se realizaron en las condiciones mostradas en las tablas 2 a 5 a continuación.

Entre estos tratamientos, el tratamiento para eliminar Pd de una plantilla se realizó cada vez después de que cada  
30 probeta para ensayos galvanizada con cromo trivalente se retirara de la plantilla. El tratamiento para eliminar Pd mediante electrólisis catódica y el tratamiento para eliminar Pd mediante la adición de yodo se realizaron en el baño de grabado químico utilizado cada 100 veces del tratamiento de galvanización de resina que comprende las etapas de tratamiento anteriores.

35 Utilizando las probetas para ensayos obtenidas en los ejemplos, se midieron la concentración de paladio en el baño de grabado químico después de tratar 1000 probetas para ensayos (área de tratamiento: 1000 dm<sup>2</sup>/L) y la resistencia al desprendimiento de la película de galvanización obtenida. La concentración de paladio en el baño

se midió mediante el método de ICP. La resistencia al desprendimiento se determinó de la siguiente manera. Las probetas para ensayos galvanizadas mediante las etapas anteriores se secaron a 80°C durante 120 minutos, y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se realizaron cortes paralelos con una anchura de 10 mm en la película de galvanización, y se tiró de la película de galvanización en una dirección vertical a la superficie de la resina utilizando un dispositivo de ensayo de tracción (Autograph AGS-J 1kN; producido por Shimadzu Corporation) para determinar la resistencia al desprendimiento. Las tablas 2 a 5 a continuación muestran los resultados.

**Ejemplos de referencia 1 a 3 y 7, ejemplos 4 a 6 y ejemplos comparativos 1 a 7.**

La galvanización de resina se realizó de la misma manera que en los ejemplos, excepto que no se realizó ninguno del tratamiento para eliminar Pd de una plantilla, el tratamiento para eliminar Pd mediante electrólisis catódica, y el tratamiento para eliminar Pd mediante la adición de yoduro. Estos resultados se muestran como los ejemplos comparativos en las tablas 2 a 5.

Tabla 2

		Ej. comp. 1	Ej. de referencia 1	Ej. comp. 2	Ej. de referencia 2
Composición del baño de grabado químico		Fosfato de manganeso (III) 10 g/L + ácido sulfúrico 1200 g/L		Óxido de manganeso (IV) 4 g/L + ácido fosfórico 900 g/L	
Tratamiento para eliminar Pd de la plantilla	Composición	-	Ácido nítrico 300 g/L	-	-
	Temperatura (°C)		25		
	Tiempo (min)		30		
Tratamiento para eliminar Pd en el baño de grabado químico mediante electrólisis catódica	Ánodo				Pt/Ti
	Cátodo				Zr
	Densidad de corriente del cátodo (A/dm <sup>2</sup> )	-	-	-	20
	Temperatura (°C)				70
	Tiempo (min)				60
Tratamiento para eliminar Pd en el baño de grabado químico mediante la adición de yoduro	Sal de yoduro				
	Cantidad añadida (mg/L)	-	-	-	-
	Temperatura (°C)				
	Tiempo (min)				
Concentración de Pd (mg/L) en el baño después de tratar 1000 probetas para ensayos		120	30	114	55
		Ej. comp. 1	Ejemplo de ref. 1	Ej. comp. 2	Ejemplo de ref. 2
Composición del baño de grabado químico		fosfato de manganeso (III) 10 g/l + ácido sulfúrico 1200 g/l		óxido de manganeso (IV) 4 g/l + ácido fosfórico 900 g/l	
Resistencia al desprendimiento	Inmediatamente después de preparar el baño	0.61	0.61	0.57	0.57
	1000 dm <sup>2</sup> /L	0.11	0.58	0.09	0.51

Tabla 3

		Ej. comp. 3	Ej. de referencia 3	Ej. comp. 4	Ejemplo 4
Composición del baño de grabado químico		Permanganato de potasio (VII) 3 g/L + ácido sulfúrico 700 g/L + ácido fosfórico 700 g/L		Fluoruro de manganeso (III) 2 g/L + permanganato de sodio (VII) 5 g/L + ácido sulfúrico 700 g/L + ácido fosfórico 600 g/L	
Tratamiento para eliminar Pd de la plantilla	Composición	-	-	-	Ácido nítrico 300 g/L + etilendiamina 20 g/L
	Temperatura (°C)				25
	Tiempo (min)				60
Tratamiento para eliminar Pd en el baño de grabado químico mediante electrólisis catódica	Ánodo	-	-	-	Pb
	Cátodo				Zr
	Densidad de corriente del cátodo (A/dm <sup>2</sup> )				30
	Temperatura (°C)				70
-		Ej. comp. 3	Ejemplo de ref. 3	Ej. comp. 4	Ejemplo 4
Composición del baño de grabado químico		Permanganato de potasio (VII) 3 g/l + ácido sulfúrico 700 g/l + ácido fosfórico 700 g/l		Fluoruro de manganeso (III) 2 g/l + permanganato de sodio (VII) 5 g/l + ácido sulfúrico 700 g/l + ácido fosfórico 600 g/l	
-	Tiempo (min)	-	-	-	30
Tratamiento para eliminar Pd en el baño de grabado químico mediante la adición de yoduro	Sal de yoduro	-	KI	-	-
	Cantidad añadida (mg/L)		200		
	Temperatura (°C)		70		
	Tiempo (min)		30		
Concentración de Pd (mg/L) en el baño después de tratar 1000 probetas para ensayos		150	20	190	15
Resistencia al desprendimiento	Inmediatamente después de preparar el baño	0.96	0.96	0.89	0.89
	1000 dm <sup>2</sup> /L	0.19	0.94	0.21	0.85

Tabla 4

		Ej. comp. 5	Ejemplo 5	Ej. comp. 6	Ejemplo 6
Composición del baño de grabado químico		Óxido de manganeso 5 g/L + permanganato de sodio (VII) 10 g/L + ácido metanosulfónico 1000 g/L		Óxido de manganeso 5 g/L + permanganato de sodio (VII) 10 g/L + ácido sulfúrico 700 g/L + ácido metanosulfónico 700 g/L	
Composición		-	-	-	Hidrógeno 200 g/l
		Ej. comp. 5	Ejemplo 5	Ej. comp. 6	Ejemplo 6
Composición del baño de grabado químico		Óxido de manganeso (IV) 5 g/l + permanganato de sodio (VII) 10 g/l + ácido metanosulfónico 1000 g/l		Óxido de manganeso (IV) 5 g/l + permanganato de sodio (VII) 10 g/l + ácido sulfúrico 700 g/l + ácido metanosulfónico 700 g/l	
Tratamiento para eliminar Pd de la plantilla		-	-	-	peróxido de hidrógeno 200 g/L + tiourea 10 g/L
	Temperatura (°C)				40
	Tiempo (min)				90
Tratamiento para eliminar Pd en el baño de grabado químico mediante electrólisis catódica	Ánodo		Pb		
	Cátodo		Pt/Ti		
	Densidad de corriente del cátodo (A/dm <sup>2</sup> )	-	15	-	-
	Temperatura (°C)		70		
	Tiempo (min)		90		
Tratamiento para eliminar Pd en el baño de grabado químico mediante la adición de yoduro	Sal de yoduro		NaI		Yodato de sodio
	Cantidad añadida (mg/L)		200		100
	Temperatura (°C)		70		70
	Tiempo (min)		20		10
Concentración de Pd (mg/L) en el baño después de tratar 1000 probetas para ensayos		185	5	210	8
		Ej. comp. 5	Ejemplo 5	Ej. comp. 6	Ejemplo 6
Composición del baño de grabado químico		Óxido de manganeso (IV) 5 g/l + permanganato de sodio (VII) 10 g/l + ácido metanosulfónico 1000 g/l		Óxido de manganeso (IV) 5 g/l + permanganato de sodio (VII) 10 g/l + ácido sulfúrico 700 g/l + ácido metanosulfónico 700 g/l	
Resistencia al desprendimiento	Inmediatamente después de preparar el baño	0.91	0.91	0.99	0.99
	1000 dm <sup>2</sup> /L	0.18	0.88	0.12	0.94

Tabla 5

		Ej. comp. 7	Ejemplo de ref. 7
Composición del baño de grabado químico		Acetato de manganeso (III) 10 g/L + óxido de manganeso (IV) 4 g/L + permanganato de potasio (VII) 15 g/L + ácido sulfúrico 700 g/L + ácido metanosulfónico 700 g/L	
Tratamiento para eliminar Pd de la plantilla	Composición	-	Ácido nítrico 300 g/L + dimetilglioxima 20 g/L
	Temperatura (°C)		30
	Tiempo (min)		60
Tratamiento para eliminar Pd en el baño de grabado químico mediante electrólisis catódica	Ánodo	-	Carbono
	Cátodo		Pt/Ti
	Densidad de corriente del cátodo (A/dm <sup>2</sup> )		10
	Temperatura (°C)		70
	Tiempo (min)		60
	Sal de yoduro	-	Peryodato de potasio
		Ej. comp. 7	Ejemplo de ref. 7
Composición del baño de grabado químico		Acetato de manganeso (III) 10 g/l + óxido de manganeso (IV) 4 g/l + permanganato de potasio (VII) 15 g/l + ácido sulfúrico 700 g/l + ácido metanosulfónico 700 g/l	
Tratamiento para eliminar Pd en el baño de grabado químico mediante la adición de yoduro	Cantidad añadida (mg/L)		150
	Temperatura (°C)		70
	Tiempo (min)		15
Concentración de Pd (mg/L) en el baño después de tratar 1000 probetas para ensayos		205	0.2
Resistencia al desprendimiento	Inmediatamente después de preparar el baño	1.02	1.02
	1000 dm <sup>2</sup> /L	0.13	1.02

5 Los resultados anteriores confirman claramente que cuando la concentración de paladio en el baño de grabado químico se mantuvo a 100 mg/L o menos (ejemplos de referencia 1 a 3 y 7, y los ejemplos 4 a 6) mediante uno cualquiera del tratamiento para eliminar Pd de una plantilla, el tratamiento para eliminar Pd en un baño de grabado químico mediante electrólisis catódica, y el tratamiento para eliminar Pd de un baño de grabado químico mediante la adición de yoduro, sustancialmente no se produjo reducción en la resistencia al desprendimiento, y pudo mantenerse buena potencia del grabado químico incluso después de tratar 1000 probetas para ensayos (área de tratamiento: 1000 dm<sup>2</sup>/L). En particular, cuando se realizaron dos o más de los tratamientos anteriores en combinación (ejemplos 4 a 6 y ejemplo de referencia 7), la concentración de paladio en el baño de grabado químico pudo mantenerse a un nivel más bajo, y se mostró un buen rendimiento de grabado químico.

15 En cambio, cuando no se realizó ningún tratamiento para reducir la concentración de Pd (ejemplos comparativos 1 a 7), la concentración de paladio en el baño se aumentó a de 114 a 210 mg/L después de tratar 1000 probetas para ensayos; la potencia del grabado químico se redujo, en comparación con la inmediatamente después de preparar el baño; y se observó una reducción significativa en la resistencia al desprendimiento de la película de galvanización obtenida.

20 Estos resultados muestran claramente que controlar la concentración de paladio metálico en un baño de grabado químico ácido que contiene manganeso como principio activo a 100 mg/L o menos puede mantener buena potencia del grabado químico a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

**REIVINDICACIONES**

1. Método de galvanización de resina que comprende

- 5 una etapa de grabado químico en la que se utiliza un artículo que comprende un material de resina como un objeto que va a tratarse y se somete a grabado químico utilizando un baño de grabado químico ácido que contiene manganeso;
- 10 una etapa de aplicación de catalizador utilizando paladio como metal catalizador; y
- una etapa de galvanización no electrolítica,
- 15 comprendiendo además el método una etapa de mantenimiento de la concentración de paladio en el baño de grabado químico ácido a 100 mg/L o menos,
- en el que la etapa de grabado químico, la etapa de aplicación de catalizador y la etapa de galvanización no electrolítica se realizan repetidamente,
- 20 en el que la etapa de mantenimiento de la concentración de paladio en el baño de grabado químico ácido a 100 mg/L o menos se realiza mediante dos o más métodos seleccionados de entre el grupo que consiste en: un método para eliminar paladio adsorbido sobre una plantilla; un método para reducir la concentración de paladio en el baño de grabado químico mediante electrólisis catódica; y un método para reducir la concentración de paladio mediante la adición de yoduro al baño de grabado químico,
- 25 siendo el método para eliminar paladio adsorbido sobre una plantilla un método de inmersión de una plantilla en una disolución de tratamiento de eliminación de paladio que comprende una disolución acuosa que contiene por lo menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido nítrico, persulfatos, peróxido de hidrógeno, y compuestos que presentan una constante de estabilidad con paladio de 2.0 o más seleccionados de entre el grupo que consiste en etilendiamina, tiourea, acetilacetona, dimetilgloxima, ciclohexanona oxima, benzofenona oxima, y difenilmetanona oxima, y
- 30 siendo el método para reducir la concentración de paladio mediante la adición de yoduro al baño de grabado químico un método que comprende añadir al baño de grabado químico por lo menos un yoduro seleccionado de entre el grupo que consiste en yoduro de sodio, ácido yódico y yodatos, y separar el precipitado formado.
- 35
2. Método de galvanización de resina según la reivindicación 1, en el que el método para reducir la concentración de paladio en el baño de grabado químico mediante electrólisis catódica es un método de deposición de paladio en el baño de grabado químico sobre un cátodo como paladio metálico mediante tratamiento electrolítico.