

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 795**

51 Int. Cl.:

<b>C25D 5/56</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/16</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/20</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/24</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/30</b>	(2006.01)
<b>H01M 8/0656</b>	(2006.01)
<b>C25B 1/04</b>	(2006.01)
<b>C25B 1/30</b>	(2006.01)
<b>C25D 21/14</b>	(2006.01)
<b>C25D 21/22</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2017 PCT/EP2017/053046**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.08.2017 WO17137584**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2017 E 17704469 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3414364**

54 Título: **Procedimiento para el pretratamiento de piezas de plástico para el revestimiento galvanizado**

30 Prioridad:

**12.02.2016 DE 102016202175**

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

**18.03.2021**

73 Titular/es:

**BICONEX GMBH (100.0%)  
Heidestrasse 70  
01454 Radeberg, DE**

72 Inventor/es:

**GÜNTHER, TOBIAS;  
ROOS, STEFFEN;  
MAFFERT, ANIKA;  
HOFINGER, JÜRGEN y  
WENGRZIK, STEFANIE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 812 795 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el pretratamiento de piezas de plástico para el revestimiento galvánico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de piezas de plástico para el revestimiento galvánico.

Los plásticos ganan cada vez más importancia debido a su pequeño peso, insensibilidad contra a la corrosión, producción económica de piezas brutas mediante moldeo por inyección y por consiguiente supresión del tratamiento superficial mecánico como material base. No obstante, con fines técnicos y también decorativos es necesario en muchos casos un revestimiento con metales. La deposición de revestimientos metálicos sobre plásticos por medio de procedimientos sin corriente exterior (químicos) y galvánicos se conoce desde hace tiempo.

10 A este respecto, la fuerza adhesiva de estas capas metálicas aplicadas sin corriente exterior o galvánicamente sobre las superficies de plástico se determina esencialmente por la estructuración de la superficie del plástico y por la hidrofilia (humectabilidad) de la superficie.

La estructuración de las superficies de plástico se efectúa en general para modificar la morfología de la capa exterior del plástico, de modo que se aumenta fuertemente la superficie raspada, de modo que está presente más superficie, y el revestimiento metálico se puede anclar en las cavidades así creadas. Esto se puede realizar tanto de forma mecánica como también química.

Además, la humectabilidad de la superficie se debería elevar, es decir, las interacciones atractivas inducidas por las cargas de la superficie del componente con las moléculas de la solución de revestimiento se deben aumentar y reforzar.

Según el estado de la técnica, ambos factores se efectúan hasta ahora por un ataque oxidativo selectivo de la superficie, como p. ej. por ácido cromosulfúrico o permanganato de potasio (Suchentrunk, R et al., Kunststoff-Metallisierung, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, 3ª Edición, Eugen Leuze Verlag, 2007). Este proceso también se designa como decapado. La condición previa para la estructuración de superficies mediante procesos de decapado es una cierta selectividad del ataque de decapado, también denominado grabado de estructuras. Esto se consigue habitualmente debido a las inhomogeneidades en el material de plástico:

1. Los plásticos (polímeros) pueden configurar según la estructura zonas cristalinas marcadas con diferente intensidad. En estas zonas, las macromoléculas de las que se componen los plásticos son especialmente densas y pueden resistir mejor un ataque oxidativo.

2. En el procesamiento de plásticos se pueden añadir partículas o fibras, que como relleno modifican las propiedades del material en conjunto, pero también localmente.

3. Mediante el uso de mezclas poliméricas (mezcla homogénea macroscópicamente de dos o más polímeros distintos, definición según IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2ª edición, 1997) se usan plásticos de forma dirigida, que se componen de una mezcla de diferentes plásticos.

45 Los plásticos, que se usan, por ejemplo, para la producción de componentes revestidos metálicamente, se componen casi siempre de distintas fases.

Debido al uso de materiales multifase, el ataque de la superficie por el decapado se realiza localmente con diferente velocidad. Esto conduce a una estructuración de la superficie ("grabado de estructuras").

50 Bajo el término de "decapado" se entiende una sustancia, que extrae partes de la superficie del componente de plástico en un proceso no reversible. Mediante la ruptura de los enlaces de las macromoléculas se acortan las cadenas de moléculas y se reduce la resistencia del material.

55 La selectividad del ataque de decapado está limitada en los métodos conocidos. Básicamente se atacan todas las fases del plástico, no obstante, con diferente velocidad. En el caso de componentes bien miscibles, las inclusiones más fácilmente corrosibles no se sitúan directamente en la superficie, de modo que mediante el decapado se debe atacar en primer lugar el componente más estable del material directamente en la superficie. Para este proceso de grabado, que partiendo de la superficie del componente retira con diferente rapidez distintas fases de la mezcla de plásticos, se requieren tiempos de contacto más largos, que se sitúan típicamente entre 10 y 20 minutos, pero también en casos especiales se pueden situar claramente por encima de 20 minutos.

Los plásticos multifase usados para la galvanización son con frecuencia ABS, una mezcla de polímeros a partir de acrilonitrilo, estireno y butadieno. Estos se tratan con ácido cromosulfúrico, para grabar al ácido fuera del plástico la fase de butadieno mediante un ataque oxidativo. Debido a la oxidación tiene lugar simultáneamente una modificación química de la superficie, que eleva claramente la humectabilidad.

5 En este proceso es desventajoso ante todo la alta toxicidad del ácido crómico en forma de trióxido de cromo. Una absorción a través de vías respiratorias por la formación de aerosoles en los baños galvánicos ya puede provocar cáncer de pulmón en pequeñas concentraciones. Por este motivo, la Unión Europea prevé una prohibición de esta sustancia desde el 21 de septiembre de 2017.

10 Por ello, desde hace muchos años hay esfuerzos en la sustitución del ácido cromosulfúrico en la galvanoplastia de plásticos.

15 El documento DE 42 21 948 C1 da a conocer un procedimiento para el pretratamiento para la metalización de plásticos con soluciones que contienen permanganato. Como solución de decapado se usa permanganato de potasio o permanganato de sodio. Para aumentar el efecto de decapado, antes del proceso de decapado está conectado aún un baño de inmersión con un agente de hinchamiento. De forma desventajosa, durante el proceso de oxidación se forman compuestos de manganeso, que se depositan como impurezas en forma de mineral de manganeso sobre los plásticos y que se deben eliminar en un baño de reducción antes de llevar a cabo otras etapas del procedimiento.

20 Otra desventaja del pretratamiento de permanganato es que la superficie de los soportes de las piezas de plástico se reviste conjuntamente en las etapas siguientes, por lo que es necesario un baño adicional para modificar la superficie de los soportes, de modo que estos no se revisten en las etapas siguientes. Al usar baños que contienen cromo, esto no fue requerido hasta ahora por el depósito de iones de Cr.

25 El documento US 5,160,600 B1 da a conocer otro procedimiento para el pretratamiento de plásticos ABS sin cromo. A este respecto, el plástico se pretrata con una mezcla de ácidos inorgánicos, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico en combinación con iones de metales preciosos, donde el ácido nítrico sirve simultáneamente como agente de oxidación. Los iones metálicos sirven a este respecto para la supresión de reacciones de nitración y por consiguiente "sobrecorrosión" ligada a ello (columna 3, líneas 49-55) en la superficie de plástico. En la etapa se postula que mediante la combinación de ácido sulfúrico y ácido nítrico en una primera etapa tiene lugar una degradación de la fase de polibutadieno. Los componentes degradados pasan en una segunda etapa a la solución del baño de inmersión y allí se disuelven. Si ambas etapas discurren en solo un baño de inmersión, se deben observar rangos de concentración muy estrechos de los componentes individuales del baño de inmersión, lo que hace poco factible este procedimiento (columna 15, líneas 53-62). De forma preferida, por ello se realiza un sistema de dos escalones, en el que las piezas de plástico se disuelven en el primer baño y se decapan realmente en el segundo.

Para mejorar la humectación, al baño de inmersión se le agregan adicionalmente agentes tensoactivos. Además, se da a conocer que mediante adición de otros oxidantes se aumenta la capacidad de oxidación del ácido nítrico.

40 Igualmente se conoce la posibilidad del decapado oxidativo de plásticos mediante ácido peroxosulfúrico, según se origina por mezclas de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico. En "Coatings 2014, 4, 574-586" se pretratan, por ejemplo, superficies de plástico en una solución de ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y agua en una relación de volumen de 1:1,5:5,5, a fin de revestirlas a continuación galvánicamente con cobre. A este respecto, los ácidos peroxosulfúricos formados a partir de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno actúan como fuerte agente de oxidación, pero de forma desventajosa son extraordinariamente inestables. También son posibles descomposiciones explosivas espontáneas y se pueden disolver, por ejemplo, mediante disolventes orgánicos como acetona.

50 En el entorno de la galvanoplastia, los ácidos peroxosulfúricos encuentran aplicación igualmente en la metalización de placas de circuitos impresos. Así, p. ej. en el documento DE 39 28 832 A1 se describe una "placa de circuitos impresos metalizada con Resist así como procedimiento para la producción de la misma", en la que sobre las pistas conductoras se aplica una capa base de polímeros conductores, que se refuerza aún más por una deposición galvánica con cobre. En una forma de realización especial, después de la aplicación de los polímeros conductores se describe directamente antes de la deposición galvánica un tratamiento de la placa de circuitos impresos en una solución a partir de 100 ml de ácido sulfúrico y 25 ml de peróxido de hidrógeno con inyección de aire permanente y ligero movimiento de pivotación. No obstante, dado que con ello la oxidación solo se produce de forma insuficiente, en la etapa del procedimiento subsiguiente se requiere un tratamiento con soluciones de permanganato.

60 El documento US 2007/0298170 A1 da a conocer un procedimiento para el pretratamiento de plásticos de poliimida mediante un procedimiento, en el que en una primera etapa se realiza un tratamiento de los componentes en una solución que contiene peróxido y que también contiene ácido sulfúrico. No obstante, la concentración del ácido sulfúrico se indica en un rango bajo de como máximo 10 g/l a 200 g/l. En este rango, el ácido sulfúrico está presente

disociado exclusivamente de forma sencilla y doble.

Por ello, el efecto de decapado solo tiene lugar en la superficie de los componentes, no es posible una penetración más profunda en el plástico.

5 El documento EP 2 853 619 A1 también describe un método con los productos químicos de ácido sulfúrico y peroxodisulfato, que eliminan las estrías en la superficie.

10 El documento US 6 712 648 B1 se refiere igualmente a un grabado al ácido suave, en la que no aparece un raspado de la superficie de plástico.

El documento **WO20081056603A1** se refiere a un pretratamiento sin raspado de la superficie, donde los plásticos tratados portan un anillo aromático en la cadena principal.

15 El documento DE 43 26 540 A1 describe un procedimiento para la generación de ácidos peroxodisulfuros a partir de ácidos sulfúricos acuosos por electrolisis en presencia de tiocianatos y/o ácidos rodánicos y/u otros productos químicos.

20 Como siempre existe una gran necesidad de procedimientos sencillos alternativos para el pretratamiento de plásticos para el revestimiento sin corriente y galvánico siguiente.

Para una estructuración efectiva de la superficie, las capas de plástico cercanas a la superficie se deben atravesar adecuadamente por el agente de oxidación para que se realice el ataque de forma más rápida. Además, la superficie restante debería ser hidrófila para poderse humedecer por los baños de inmersión siguientes.

25 Los procedimientos sencillos hasta ahora para el decapado de plásticos a base de peróxido de hidrógeno conducen a una estructuración comparativamente débil de la superficie en comparación a los elevados requerimientos de la fuerza adhesiva de las capas metálicas, en particular para aplicaciones para automovilísticas y sanitarias.

30 El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para el pretratamiento de superficies de plástico a base de ácido sulfúrico y compuestos de peroxi, que posibilite una elevada fuerza adhesiva del metal sobre la superficie de plástico y, a este respecto, superan las desventajas económicas y ecológicas del estado de la técnica.

35 El objeto se consigue mediante un procedimiento para el pretratamiento de superficies de piezas de plástico para el revestimiento galvánico con las etapas

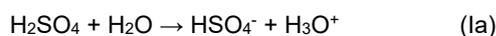
40 A) producción de una solución de inmersión para el pretratamiento de plásticos, que contiene ácido peroxomonosulfúrico no disociado y ácido sulfúrico no disociado, a partir de ácido sulfúrico concentrado, agua y agente de oxidación, donde el agente de oxidación contiene al menos un grupo peroxi, donde el agente de oxidación se genera *in situ* por electrolisis, donde la relación de la cantidad de ácido sulfúrico (S) respecto a la cantidad de agua (W) es de 0,42:1 a 1,65:1, donde la electrolisis se hace funcionar al menos hasta que la relación de la cantidad de ácido sulfúrico respecto a la cantidad de grupos peroxi en la solución de inmersión es como máximo de 312:1,

45 B) inmersión de la pieza de plástico a revestir en un baño de inmersión en la solución de inmersión para el pretratamiento de plásticos.

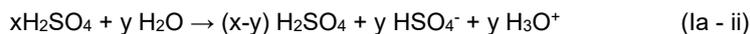
Según la invención, en la etapa A se produce una solución de inmersión de pretratamiento de plásticos, que contiene ácido sulfúrico no disociado y ácido peroxomonosulfúrico no disociado a partir de los componentes.

50 En principio, el orden de la unión de los componentes individuales se puede seleccionar a voluntad. No obstante, el experto en la materia puede preferir un orden determinado.

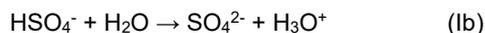
55 En presencia de agua, el ácido sulfúrico se disocia en primer lugar de forma sencilla mediante la entrega de un protón según la ecuación (Ia) en  $\text{HSO}_4^-$  (ion de sulfato de hidrógeno) mientras que el agua reacciona para la absorción de un protón formando  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ion hidronio).



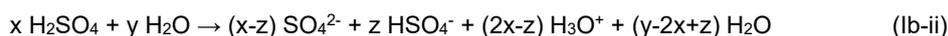
60 Para concentraciones de ácido sulfúrico especialmente altas en referencia al agua es válido que una parte del ácido sulfúrico todavía esté presente de forma no disociada. Así la ecuación (Ia) también se puede indicar como sigue, cuando es válido  $x > y$ :



5 En soluciones acuosas diluidas del ácido sulfúrico, es decir, con concentraciones más bajas del ácido sulfúrico en referencia al agua, el ion sulfato de hidrógeno reacciona mediante entrega adicional de protones para la sulfatación  $\text{SO}_4^{2-}$  con formación de ion hidronio  $\text{H}_3\text{O}^+$  según la ecuación (Ib)



10 En las soluciones de inmersión conocidas por el estado de la técnica para el pretratamiento de plásticos se usan habitualmente bajas concentraciones de ácido sulfúrico en agua junto con peróxido de hidrógeno. Entonces están presentes altas fracciones de ácido sulfúrico dos veces disociado según la ecuación (Ib -ii):



15 En las mezclas con agua aparecen mayores cantidades de ácido sulfúrico no disociado, cuando la fracción molar del ácido sulfúrico es al menos del 50% y por consiguiente cada molécula de ácido sulfúrico no puede reaccionar con una molécula de agua. Esto se corresponde con una concentración de masa del ácido sulfúrico del 84,5%. Sin embargo, las soluciones de ácido sulfúrico también por debajo de esta concentración contienen, debido al equilibrio dinámico, fracciones no disociadas que se pueden usar en el sentido de la invención. Las fracciones de los productos de disociación de ácido sulfúrico se pueden determinar por medio de espectroscopia Raman y se ha publicado por primera vez por Young et al. El año 1959 ([Young et al., 1959] Young, T. F., Maranville, L. F., und Smith, H. M. (1959). Raman spectral investigations of ionic equilibria in solutions of strong electrolytes. In Hamer, W. J., editor, The Structure of Electrolytic Solutions, capítulo 4, páginas 35-63. John Wiley and Sons, Inc., New York.).

25 La fig. 7 muestra la concentración de las especies individuales del equilibrio de la disociación del ácido sulfúrico a diferentes temperaturas de 0 °C, 25 °C y 50 °C.

El equilibrio de la disociación se desplaza en función de la temperatura.

30 A partir de las mediciones de Young et al., según están representadas, por ejemplo, en la fig. 7, mediante la extrapolación de las gráficas del ácido sulfúrico no disociado también se puede deducir que el ácido sulfúrico no disociado está presente en una mezcla de agua y ácido sulfúrico a una temperatura de 25 °C desde una concentración de cantidad de aprox. 13 mol/l o 1274 g/l de solución.

35 El diagrama muestra la concentración de los productos de disociación, así como del ácido sulfúrico no disociado en función de la concentración total de todas las moléculas de ácido sulfúrico o sus productos de disociación en la solución acuosa. Esta dependencia está representada para 0 °C, 25 °C y 50 °C, dado que también les influye la temperatura.

40 La disociación del ácido sulfúrico con agua es exotérmica, el equilibrio de la disociación se desplaza por ello en la dirección del ácido sulfúrico no disociado a temperaturas más elevadas. Según ello, en el caso de Young et al. tras la extrapolación de los valores de medición a una temperatura de 50 °C están presentes pequeñas fracciones de ácido sulfúrico no disociado ya con una concentración de ácido sulfúrico total de aprox. 12 mol/l. Teniendo en cuenta la densidad, esto se corresponde con una fracción de masa de ácido sulfúrico del 72% o una concentración 1176 g/l. La relación de cantidad de ácido sulfúrico respecto a cantidad de agua es entonces de 0,47:1.

Primeramente estas concentraciones especialmente elevadas de ácido sulfúrico en referencia al agua provocan así que el ácido sulfúrico en presencia de agua esté presente en parte todavía de forma no disociada.

50 Es ventajoso, al contrario de las soluciones de inmersión conocidas por el estado de la técnica, que esté presente una fracción de ácido sulfúrico no disociado en la solución de inmersión según la invención.

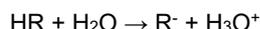
La molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no disociada es capaz de difundir en el plástico. Esta penetración de las moléculas reduce las fuerzas de enlaces entre las cadenas de polímeros y conduce por consiguiente bajo aumento de volumen a una resistencia reducida del plástico. Este efecto se designa como hinchamiento. El ácido sulfúrico no disociado es así un agente de hinchamiento especialmente fuerte y permite una penetración profunda en el plástico y un reblandecimiento suficiente, de modo que los procesos de oxidación también se pueden realizar más profundamente por debajo de la superficie del plástico. El agente de oxidación ataca entonces una fase del plástico tan fuertemente que esta se elimina de forma selectiva. Estos procesos de oxidación provocan una formación de gases debido a la degradación de la matriz polimérica bajo disociación de las cadenas de polímeros hasta la descomposición de las moléculas orgánicas, entre otros formando dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Esto está ligado con una dilatación volumétrica por debajo de la superficie, que estalla luego por la presión originada y de este modo se estructura.

Debido al ablandamiento mejorado de la superficie de plástico por medio del ácido sulfúrico no disociado, el agente de oxidación puede penetrar de forma especialmente eficiente en el plástico y oxidar los componentes situado en él.

5 Los compuestos de peroxi son compuestos que disponen de al menos un grupo de oxígeno - oxígeno en la molécula, el grupo peroxi -O-O-. Al contrario del ion óxido, el anión más frecuente del oxígeno, los átomos de oxígeno en el ion peróxido poseen la etapa de oxidación -1. Hay tanto peróxidos orgánicos como también inorgánicos.

En el sentido de la invención, los compuestos de peroxi se subdividen en compuestos peroxi deshidratantes y no deshidratantes.

En el sentido de la invención, todos los compuestos peroxi, que pueden liberar agua en ácido sulfúrico concentrado por disociación o reacción, pertenecen a los compuestos peroxi hidratantes. A este respecto es irrelevante si la reacción de eliminación se realiza en el grupo peroxi o en otras zonas de la estructura de la molécula. El agua liberada se protona en la solución de inmersión mediante los ácidos minerales contenidos según la siguiente ecuación:



con R = anión de ácido

Según la invención, la solución de inmersión contiene el ácido sulfúrico no disociado.

Según se describe arriba, la relación del ácido sulfúrico respecto al agua es determinante para su grado de disociación.

25 Si el agente de oxidación es un compuesto no deshidratante, entonces la relación de la cantidad de ácido sulfúrico respecto a cantidad de agua solo se debe situar en un rango determinado.

El término de la cantidad de ácido sulfúrico designa la cantidad total de ácido sulfúrico y sus productos de disociación.

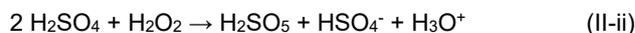
30 Según la invención, la relación de la cantidad de ácido sulfúrico (S) respecto a la cantidad de agua (W) es de 0,42:1 a 1,65:1, preferiblemente 0,55:1 a 1,05:1, de forma especialmente preferida 0,64:1 a 0,92:1.

En este rango, el ácido sulfúrico solo se disocia de forma incompleta en función de la temperatura y está presente una fracción de ácido sulfúrico no disociado.

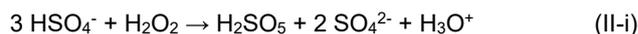
35 En la solución de inmersión según la invención, el grado de disociación del ácido sulfúrico es del 99 al 50%, es decir, la fracción de ácido sulfúrico no disociado referido a todos los grupos sulfato presentes en la solución de inmersión es del 1 al 50%.

40 Por ejemplo, el compuesto peroxi deshidratante es peróxido de hidrógeno. A este respecto, según la ecuación (Ib-ii) se produce la formación de agua en el caso de la reacción de ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno. Esta agua contribuye ahora a la disociación del ácido sulfúrico y por tanto se debe registrar en la relación de ácido sulfúrico respecto a agua.

45 En presencia del agente de oxidación, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, el ácido sulfúrico se transforma según la ecuación II-ii:



50 Los iones sulfato de hidrógeno pueden seguir reaccionando todavía según la ecuación (II-i):



Se origina ácido peroxomonosulfúrico, que no se disocia en parte con elevadas concentraciones de ácido sulfúrico en referencia al agua. Según la invención, la solución de inmersión para el pretratamiento de plásticos contiene ácido peroxomonosulfúrico no disociado. Este actúa como el ácido sulfúrico no disociado como agente hinchador.

El "consumo" de ácido sulfúrico no disociado se puede compensar mediante formación de ácido peroxomonosulfúrico no disociado, donde es posible una ligera sobrecompensación o subcompensación. Por ello, se parte de que una parte del ácido peroxomonosulfúrico sustituye el ácido sulfúrico no disociado, necesario en el equilibrio de la disociación arriba descrita.

Simultáneamente, el ácido peroxomonosulfúrico actúa como agente de oxidación, que sirve para la disolución oxidativa (“decapado”) de un componente de plástico. Durante este proceso se estructura no solo la superficie del plástico y su morfología se adapta a las condiciones previas estructurales para la firme adherencia de los revestimientos depositados posteriormente. Simultáneamente también se produce una hidrofiliación de la superficie, de modo que se puede realizar una humectación esencialmente mejor de la superficie. Un agente de oxidación fuerte conduce a la hidrofiliación de la superficie mediante incorporación de grupos funcionales, en particular grupos carboxilo.

Sorprendentemente se ha encontrado que ya una pequeña fracción del agente de oxidación en la solución de inmersión conduce a un efecto de oxidación suficientemente intenso. Los agentes de oxidación penetran adecuadamente en el plástico, dado que este se ablanda fuertemente debido a las altas concentraciones del ácido sulfúrico y la fracción ligada a ello de ácido sulfúrico no disociado a una profundidad de varios micrómetros. Los agentes de oxidación también pueden penetrar correspondientemente más profundamente en el plástico y oxidar los componentes correspondientes.

La oxidación, por ejemplo, del butadieno, tiene lugar por consiguiente en alta medida por debajo de la superficie y conduce a la estructuración de la superficie mediante una fuerte dilatación volumétrica y por consiguiente “expulsión” ligada con ello de productos de oxidación gaseosos. Al contrario del estado de la técnica, la estructuración no se provoca por consiguiente predominantemente mediante un proceso de corrosión selectivo de la superficie en profundidad, sino a través de una dilatación volumétrica por el proceso de oxidación dentro de la capa de superficie. Se origina una superficie microestructurada.

Por consiguiente, la superficie microestructurada actúa relativamente lisa al contrario a las superficies corroídas según el estado de la técnica, no obstante, presenta una distribución densa de arañazos por el butadieno expulsado. Esta microestructuración provoca una adherencia especialmente buena de las capas subsiguientes.

Al contrario al estado de la técnica no se produce una formación de productos de degradación, que se disuelven en el baño de inmersión y lo ensucian. Por el contrario, ventajosamente se produce la formación de productos de oxidación gaseosos, que se escapan de la solución de inmersión.

Ventajosamente, por consiguiente, se acaba por consiguiente el proceso de decapado de forma claramente más rápida que hasta ahora en uno a pocos minutos y permite por tanto una buena adherencia de las capas subsiguientes. Ventajosamente, de ello resultan tiempos de inmersión especialmente cortos en la solución de inmersión según la invención, que conducen de forma eficiente a la estructuración de la superficie.

Las altas concentraciones de ácido sulfúrico conducen además a una estabilización de los ácidos peroxosulfúricos que se originan a partir del agente de oxidación y ácido sulfúrico.

Debido al desplazamiento extremo de la relación de agente de oxidación respecto a ácido sulfúrico respecto al estado de la técnica, la solución contiene además ventajosamente esencialmente menos componentes volátiles, para lo que se disminuye fuertemente la velocidad de descomposición. El efecto oxidativo se mantiene constante con ello durante un período más prolongado.

Ventajosamente, así ya son suficientes pequeñas cantidades de agente de oxidación, para obtener la estructuración deseada de la superficie.

No obstante, una cantidad mínima de agente de oxidación es necesaria para formar suficiente ácido peroxomonosulfúrico. La cantidad de ácido sulfúrico referido a la cantidad de todos los grupos peroxi, que se introducen a través del agente de oxidación, no debe ser así demasiado elevada.

Según la invención, la relación de la cantidad de ácido sulfúrico respecto a la cantidad de todos los grupos peroxi en la solución de inmersión es de como máximo 312:1, preferiblemente como máximo 50:1, de forma especialmente preferida como máximo 30:1.

En una forma de realización, la relación de cantidad de ácido sulfúrico respecto a grupos peroxi es de 312:1 a 1,61:1.

La relación entre la cantidad de ácido sulfúrico y la suma de las cantidades de agua más compuesto de peróxido deshidratante desempeña un papel para dejar que se desarrollen las reacciones deseadas en la superficie de plástico.

El término de la masa de ácido sulfúrico comprende el peso total del ácido sulfúrico más sus productos de disociación.

La solución acuosa se puede convertir luego en el baño de inmersión o se juntan directamente aquí.

Según la invención, la producción de la solución de inmersión se realiza a partir de agua, ácido sulfúrico concentrado y agente de oxidación, donde el agente de oxidación contiene al menos un grupo peroxi y donde el agente de oxidación se genera *in situ* por electrolisis en la solución de inmersión.

- 5 La electrolisis de ácido sulfúrico en ácido peroxomonosulfúrico se conoce por el experto en la materia. A modo de ejemplo se cita aquí la patente DE 43 26 540 A1, ejemplo 1, ensayos 5 y 8.

A fin de tener presente una fracción de ácido sulfúrico no disociado, durante la producción de la solución de inmersión, la cantidad de ácido sulfúrico y agua se selecciona de modo que la relación de la cantidad de ácido sulfúrico (S) respecto a la cantidad de agua (W) sea de 0,42:1 a 1,65:1, preferiblemente 0,55:1 a 1,05:1, de forma especialmente preferible 0,64:1 a 0,92:1.

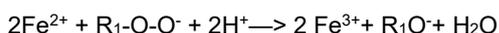
A este respecto, para la producción de la solución de inmersión según la invención se pone en el espacio de ánodo una solución de agua y ácido sulfúrico en la relación según la invención. El espacio de ánodo está separado por una membrana de intercambiador de cationes del espacio de cátodo, en el que se pone una de ácido sulfúrico concentrado en agua. Mediante aplicación de una tensión entre ánodo y cátodo se oxida el ácido sulfúrico en el espacio de ánodo formando ácido peroxomonosulfúrico.

Para garantizar una cantidad suficiente de agente de oxidación, la electrolisis se hace funcionar al menos hasta que la relación de la cantidad de ácido sulfúrico respecto a la cantidad de los grupos peroxi es de 312:1, de modo que la relación de la cantidad de ácido sulfúrico respecto a la cantidad de los grupos peroxi es como máximo de 312:1 o menor.

La determinación de la concentración de los grupos peroxi se realiza p. ej. según un método para el análisis de la concentración de perácidos según R. Wolfenstein y V. Makow, 1923 (véase "Handbuch der Analytischen Chemie", editado por W. Fresenius y G. Jander, III Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden, Band VIa, Elemente der sechsten Hauptgruppe, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1953.)

Los peróxidos como peróxido de hidrógeno, ácido peroxodisulfúrico y ácido peroxomonosulfúrico son agentes de oxidación. Por ello, su concentración en la solución se puede determinar a través de la oxidación de iones de hierro divalentes a iones de hierro trivalentes. Para ello, la solución que contiene grupos peroxi se mezclan con una cantidad determinada de iones de hierro divalentes. Se oxida el número de iones Fe<sup>2+</sup> equivalente a la cantidad de grupos peroxi. Los iones de hierro divalentes restantes se pueden cuantificar por valoración con permanganato de potasio.

La determinación del oxígeno activo total se realiza así por oxidación de iones de hierro divalentes mediante los peróxidos, por ejemplo, según la ecuación:



Para todas las reacciones es válido que se transforme un grupo peroxi con respectivamente dos iones Fe<sup>2+</sup>.

La solución madre de hierro se compone de sulfato de hierro (II) y sulfato de amonio y hierro (II). La concentración de iones de hierro divalentes se determina por la reacción con 0,02 mol/l de solución de permanganato de potasio. A este respecto se oxidan cinco moles de Fe<sup>2+</sup> con un mol de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>:

Ecuación de reacción: MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 8 H<sup>+</sup> + 5 Fe<sup>2+</sup> → 5 Fe<sup>3+</sup> + Mn<sup>2+</sup> + 4 H<sub>2</sub>O

La diferencia de iones Fe<sup>2+</sup> antes y después del contacto con la solución de inmersión según la invención se corresponde por consiguiente con el doble de la cantidad de grupos peroxi en la cantidad examinada de la solución de inmersión.

Dado que se conoce asimismo la cantidad total de ácido sulfúrico y sus productos de disociación en la solución total, como el volumen total, con la concentración medida de grupos peroxi en la muestra se puede determinar la relación según la invención de las cantidades de ácido sulfúrico y grupos peroxi.

Es posible añadir a la solución de inmersión otros componentes, que no influyen en el efecto de oxidación, no obstante, diluyen la solución de inmersión, donde se conserva su efecto.

En una forma de realización, la solución de inmersión contiene adicionalmente ácido fosfórico, donde la fracción de masa de ácido fosfórico es hasta el 70%, preferiblemente hasta el 60%, de forma especialmente preferida hasta el 40% de la masa total de la solución de inmersión.

Después de la producción de la solución se puede realizar el pretratamiento de la pieza de plástico.

Preferiblemente, la pieza a revestir de plástico se trata con un agente humectante antes de la incubación o la inmersión en la solución de inmersión según la invención.

5

Según la invención, la pieza a revestir de plástico se sumerge en la etapa B) en una solución de inmersión, que contiene ácido sulfúrico no disociado y ácido peroxomonosulfúrico no disociado.

Preferiblemente, el tiempo de incubación de la pieza de plástico en la solución de inmersión según la invención es de 10 1 a 20 min, de forma especialmente preferida 1 a 15 min, de forma muy especialmente preferida 1 a 8 min.

Estos tiempos de incubación se sitúan por debajo de los conocidos por el estado de la técnica y acortan ventajosamente la duración total del procedimiento.

15 Preferiblemente la solución de inmersión está libre de iones metálicos. Preferiblemente, la solución de inmersión está libre de iones metálicos antes de la incubación de las piezas de plástico.

Dentro del procedimiento, las piezas de plástico se suspenden preferiblemente en soportes de materiales conductores como metales, a fin de sumergirlas en los baños individuales. De este modo se produce la entrada de iones metálicos 20 en la solución de inmersión según la invención. Estos iones metálicos actúan de forma extraordinariamente molesta en el proceso oxidativo en la etapa del pretratamiento.

Preferiblemente, los iones metálicos contaminantes se eliminan de forma continua de la solución de inmersión.

25 Preferiblemente la eliminación de iones metálicos se realiza en una célula de electrolisis con una membrana de intercambiador de cationes.

A este respecto, la solución del baño de inmersión se enjuaga del dispositivo del baño de inmersión continuamente por el espacio de ánodo de una célula de electrolisis con una membrana de intercambiador de cationes y de nuevo al 30 dispositivo de baño de inmersión. Los iones metálicos migran a la célula a través de la membrana en la dirección del cátodo, la solución se agota por consiguiente en el espacio de ánodo en iones metálicos. En el espacio de cátodo de la célula de electrolisis se enriquece la solución con iones metálicos. Estos se eliminan de nuevo en un circuito separado a través de un intercambiador de iones (véase la fig. 1). La solución agotada en iones metálicos del espacio de ánodo se enjuaga de nuevo en el dispositivo del baño de inmersión.

35

Para conservar el efecto oxidativo de la solución de inmersión es igualmente importante mantener constante la concentración de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Dado que el ácido sulfúrico es fuertemente higroscópico en 40 altas concentraciones semejantes, y también dado que en su reacción con el peróxido de hidrógeno según la fórmula (II-ii) se origina agua, se produce una entrada continua de agua en la solución de inmersión, que modifica las concentraciones de los componentes individuales en la solución acuosa.

En una realización preferida, la concentración de los componentes de la solución de inmersión se mantiene constante mediante la eliminación continua de agua de la solución de inmersión.

45 Preferiblemente, la eliminación de agua en la solución de inmersión en una célula de electrolisis se realiza con una membrana de intercambiador de aniones.

A este respecto, preferiblemente la eliminación de agua en la solución de inmersión se realiza mediante la eliminación de aniones sulfato a través de una membrana de intercambiador de aniones. A este respecto, la solución del baño de 50 inmersión con un pequeño flujo de aguas residuales permanente fuera del dispositivo del baño de inmersión se enjuaga continuamente mediante el espacio de cátodo de una célula de electrolisis con la membrana de intercambiador de aniones y de nuevo en el dispositivo del baño de inmersión. Los iones sulfato migran del espacio de cátodo en la célula a través de la membrana en la dirección del ánodo, la solución se enriquece por consiguiente en el espacio de ánodo en iones sulfato. En el espacio de cátodo de la célula se agota la solución con iones sulfato. En paralelo a ello, una 55 cantidad más pequeña de la solución del baño de inmersión se transporta continuamente al espacio de cátodo de la célula, no obstante, no se enjuaga de nuevo de vuelta, sino que se elimina como aguas residuales. A la solución del baño de inmersión se le retira continuamente la solución agotada en iones sulfato, a fin de compensar parcialmente la entrada de agua (véase la fig. 2).

60 En una realización especialmente preferida, la eliminación de iones metálicos según la fig. 1 y la eliminación de agua según la fig. 2 se realiza en combinación de dos células (véase la fig. 3).

- En otra forma de realización preferida, la eliminación de agua de la solución de inmersión se realiza por electrolisis en una célula de electrolisis conectada con el baño de inmersión, donde el agua se descompone en oxígeno e hidrógeno. A este respecto, la solución de inmersión se enjuaga continuamente fuera del dispositivo del baño de inmersión mediante la célula de electrolisis, se descompone una parte del agua electrolíticamente y la solución de inmersión
- 5 concentrada de nuevo según la invención se enjuaga de vuelta al dispositivo del baño de inmersión (véase la fig. 4). La observación del rango de concentración del ácido sulfúrico en la solución del baño de inmersión para el procedimiento según la invención se realiza, por ejemplo, por medio de una medición de densidad que se usa para el control de la eliminación de agua.
- 10 En una realización preferida, la célula de electrolisis está acoplada con una pila de combustible, que genera energía eléctrica a partir del hidrógeno y oxígeno formado durante la electrolisis.
- Preferiblemente, la energía eléctrica generada en la pila de combustible se utiliza para hacer funcionar la célula de electrolisis, que se usa para la eliminación del agua de la solución de inmersión por electrolisis.
- 15 Por consiguiente, ventajosamente se puede obtener la energía eléctrica por la electrolisis del agua eliminada del baño de inmersión, que se alimenta simultáneamente de nuevo en el proceso y sirve para hacer funcionar la célula de electrolisis. Esto configura el proceso de forma económica y también ecológica como extraordinariamente eficiente. A este respecto, de forma especialmente ventajosa se puede reconducir el calor generado en la pila de combustible a
- 20 través de un intercambiador de calor en la solución de proceso (véase la fig. 5), a fin de minimizar aún más las pérdidas de energía.
- Preferiblemente, la inmersión de las piezas de plástico en la solución de inmersión se realiza con una temperatura de 25 a 80 °C, de forma especialmente preferida de 30 a 75 °C, de forma muy especialmente preferida de 35 a 50 °C.
- 25 Sorprendentemente se ha mostrado que el efecto oxidativo de la mezcla según la invención también se conserva a temperatura elevada durante varios días, también por encima de la temperatura de descomposición del ácido peroxomonosulfúrico (desde 45 °C).
- 30 Por ello, de forma especialmente preferida, la incubación o la inmersión se realiza a una temperatura entre 35 °C y 50 °C.
- En principio, el procedimiento se puede aplicar en plásticos de una o varias fases.
- 35 En una realización preferida, los plásticos están seleccionados de entre plásticos monofásicos. Un ejemplo para un plástico monofásico apropiado para el procedimiento es el polisulfuro de fenileno (PPS). La solución de inmersión según la invención posibilita una penetración profunda en el plástico y posibilita así una fuerte estructuración e hidrofiliación de la superficie de las piezas de plástico.
- 40 Preferiblemente, los plásticos están seleccionados de entre plásticos multifase.
- Preferiblemente, los plásticos están seleccionados de entre plásticos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o acrilonitrilo-butadieno-estireno / policarbonato (ABS/PC) o plásticos de polisulfuro de fenileno (PPS). En la incubación en la solución de inmersión según la invención, el plástico se reblandece en primer lugar por el ácido sulfúrico o su
- 45 forma disociada. Esto posibilita la penetración en las capas profundas del plástico, de las que se corroe a continuación la fase de butadieno por el ataque oxidativo.
- Ventajosamente, por consiguiente, también se pretratan plásticos en los que los componentes a corroer por el pretratamiento ya se sitúan no directamente en la superficie de los plásticos. Estos son plásticos que resultan del
- 50 desarrollo de los últimos años a décadas y presentan propiedades mecánicas especialmente mejoradas. Se pueden destacar especialmente los plásticos de ABS desarrollados. Durante la producción de piezas de estos plásticos, técnicas especiales contribuyen a un enlace mejorado de la fase de butadieno con la fase de acrilonitrilo y estireno, de modo que el butadieno ya no se puede encontrar directamente en la superficie, sino que se sitúa embebido en la fase de acrilonitrilo / estireno en el interior de la pieza de plástico.
- 55 Durante el pretratamiento químico de tales plásticos se debe atravesar por ello en primer lugar esta matriz, a fin de disolver el butadieno mediante ataque oxidativo. Ventajosamente, esto se puede realizar mediante la incubación en la solución de inmersión en el procedimiento según la invención. Los procedimientos del estado de la técnica, que se basan en una descomposición oxidativa de la fase de butadieno y no atacan la matriz, no son apropiado para posibilitar
- 60 una estructuración de la superficie de estos plásticos novedosos. Esto dio hasta ahora como resultado fuerzas adhesivas esencialmente menores de las capas metálicas depositadas sobre estos plásticos modernos.

En los modernos plásticos de ABS, el butadieno está ligado tan fuertemente en la matriz de acrilonitrilo y estireno que ya casi no está presente en la superficie. No obstante, se puede encontrar en el interior del plástico.

La relación de la fracción de butadieno en la superficie del plástico y una superficie de corte en el interior del plástico da información sobre si se trata de un plástico moderno en el sentido de la invención.

Preferiblemente, los plásticos están seleccionados de entre plásticos de ABS o ABS/PC, en los que la relación de la superficie de la fracción de butadieno de la superficie del plástico y la superficie de la fracción de butadieno de una superficie de corte en el interior del plástico es de al menos 1:5, de forma especialmente preferida al menos 1:10. A este respecto, de forma especialmente preferida se trata de piezas de moldeo por inyección.

Preferiblemente, con la incubación en la solución de inmersión según la invención se conectan adicionalmente las siguientes etapas:

- 15 - incubación en una solución de preinmersión que contiene un ácido hidrohalogenado,
- incubación en una solución de activación que contiene paladio,
- incubación de una solución de aceleración, y
- 20 - deposición sin corriente externa de una capa metálica.

Preferiblemente, las piezas de plástico se enjuagan antes y después de cada incubación con agua, preferiblemente con agua fuertemente desalada.

Según una configuración ventajosa, la solución de inmersión también puede contener adicionalmente ácido fosfórico, donde la fracción de masa del ácido fosfórico en la masa total de la solución de inmersión es del 0 al 70%, preferiblemente 0 al 60%, de forma especialmente preferida 0 al 40%.

Los siguientes ejemplos deben explicar la invención más en detalle, no obstante, sin actuar de forma limitante.

A este respecto muestran:

Fig. 1. Representación esquemática del dispositivo para la eliminación de los iones metálicos del baño de inmersión a través de una membrana de intercambiador de cationes.

Fig. 2. Representación esquemática del dispositivo para la eliminación de agua del baño de inmersión a través de una membrana de intercambiador de aniones.

Fig. 3. Representación esquemática de la combinación para la eliminación de iones metálicos y agua del baño de inmersión a través de un dispositivo con membranas de intercambiador de iones.

Fig. 4. Representación esquemática de la eliminación de agua de la solución de inmersión por electrolisis.

Fig. 5. Representación esquemática de la electrolisis para la eliminación de agua de la solución de inmersión, acoplada con una pila de combustible.

Fig. 6. La toma por microscopio electrónico de barrido muestra la superficie microestructurada del componente de ABS. La superficie es relativamente lisa al contrario a las superficies corroídas según el estado de la técnica, no obstante, presenta una distribución densa de arañazos por el butadieno expulsado.

Fig. 7. Diagrama para la determinación de la concentración de ácido sulfúrico no disociado y de los productos de disociación individuales del ácido sulfúrico en función de la concentración total de la concentración en agua.

## 55 Ejemplos

### Ejemplo de referencia 1 (ABS, activación con alta temperatura)

A temperatura ambiente se mezclan 127 ml de agua desionizada con 253,5 ml de ácido sulfúrico al 98% y a continuación se agregan 2,34 ml de disolución de peróxido de hidrógeno al 30%. Referido a las sustancias puras, por consiguiente, en la solución están contenidos  $253,5 \cdot 0,98 = 248,43$  ml de ácido sulfúrico, que se corresponde a una densidad de 1,84 g/ml con una masa de 457,11 g. La masa de peróxido de hidrógeno resulta de forma análoga con

## ES 2 812 795 T3

una densidad de 1,112 g/ml para una solución al 30% de 0,78 g. Debido al contenido de agua en la solución de ácido sulfúrico y la solución de peróxido de hidrógeno resulta una masa total de agua de  $127\text{g} + 253,5\text{ml} * 1,84\text{g/ml} * 0,02 + 2,34\text{ml} * 1,112\text{g/ml} * 0,7 = 138,15\text{ g}$ . División por las masas molares de los componentes

5  $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08\text{ g/mol}$

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,015\text{ g/mol}$

$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,015\text{ g/mol}$

10

resultan las cantidades de las que se producen las relaciones  $n(\text{H}_2\text{SO}_4):[n(\text{H}_2\text{O})+n(\text{H}_2\text{O}_2)] = 0,61$  y  $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{HOO}^-) = 203:1$ .

Esta solución se calienta a continuación a 70 °C y se sumerge una pieza moldeada por inyección ABS Novodur P2MC durante una duración de 3 minutos. Luego se continua con las etapas siguientes:

- 15 · 2 min enjuague en agua destilada
- 1 min en la solución de inmersión previa (200ml/l 37% HCl)
- 20 · 4 min a 32,5°C activador Udique 879 W (Enthone)
- 2 min enjuague en agua destilada
- 25 · 5 min a 50°C en acelerador 5 N Udique 8810 (Enthone)
- 2 min enjuague en agua destilada
- 6 min a 32°C y pH 8,9 níquel químico Udique 891 (Enthone)
- 30 · 2 min enjuague en agua destilada
- cobreado: 45 min en 4 A/dm<sup>2</sup> con cobre brillante Cuprostar 1600 (Enthone)
- 35 · 2 min enjuague en agua destilada
- secado con aire comprimido

Después de 18 h en el armario de secado a 70 °C se ha extraído de la superficie una tira de cobre de 1 cm de anchura con ángulo de 90°. La fuerza necesaria para ello se ha determinado con 15 +/- 2,5 N. Después de otros 7 días en el armario de secado se ha determinado con una nueva medición 17,5 +/- 2,5 N.

### **Ejemplo de referencia 2 (ABS, activación con baja temperatura)**

- 45 Se trata una pieza moldeada por inyección ABS Novodur P2MC con incubaciones siguientes:
- 3 min a 40 °C solución acuosa atemperada, que se compone de 54 ml de agua, 162,2 ml 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 4,32 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
  - 50 · 2 min enjuague en agua destilada
  - 1 min en la solución de inmersión previa (200 ml/l 37 % HCl)
  - 4 min a 32,5 °C activador Udique 879 W (Enthone)
  - 55 · 2 min enjuague en agua destilada
  - 3 min a 50 °C en acelerador 4 N Udique 8810 (Enthone)
  - 60 · 2 min enjuague en agua destilada
  - 10 min a 32 °C y pH 8,9 níquel químico Udique 891 (Enthone)

- 2 min enjuague en agua destilada
- 5 · 30 seg. en solución de decapado (5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- cobreado: 40 min en 4 A/dm<sup>2</sup> con cobre brillante Cuprostar 1600 (Enthone)
- 2 min enjuague en agua destilada
- 10 · secado con aire comprimido

Después de 3 días en el armario de secado a 70 °C se ha extraído de la superficie una tira de cobre de 1 cm de anchura con ángulo de 90°. La fuerza necesaria para ello fue de media 14,5 N.

**15 Ejemplo de referencia 3 (ABS/PC T45)**

- Una pieza moldeada por inyección en forma de una placa de ABS/PC, Bayblend T45 PG (45% fracción de policarbonato) con las dimensiones 3,5x7,5 se trata con las incubaciones siguientes:
- 20 · 5 min a 40 °C solución atemperada, que se compone de 88,7 ml de agua, 289,1 ml 98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2,92 ml 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 2 min enjuague en agua destilada
- 25 · 1 min en la solución de inmersión previa (200 ml/l 37 % HCl)
- 4 min a 32,5 °C activador Udique 879 W (Enthone)
- 2 min enjuague en agua destilada
- 30 · 3 min a 50 °C en acelerador 0,4 N Udique 8810 (Enthone)
- 2 min enjuague en agua destilada
- 35 · 10 min a 32 °C y pH 8,9 níquel químico Udique 891 (Enthone)
- 2 min enjuague en agua destilada
- 30 seg. en solución de decapado (5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- 40 · cobreado: 40 min en 4 A/dm<sup>2</sup> con cobre brillante Cuprostar 1600 (Enthone)
- 2 min enjuague en agua destilada
- 45 · secado con aire comprimido

Después de 1 h en el armario de secado a 70 °C se ha extraído de la superficie una tira de cobre de 1 cm de anchura con ángulo de 90°. La fuerza necesaria para ello fue de media 6,0 N.

**50 Ejemplo de referencia 4 (ABS/PC T65)**

Una pieza moldeada por inyección en forma de una placa de ABS/PC, Bayblend T65 de Bayer AG con las dimensiones 3,5x7,5 se trata con las incubaciones siguientes:

- 55 o 3 min a 40 °C solución acuosa atemperada con 83,38 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,25 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- o 2 min enjuague en agua destilada

60 Las etapas siguientes para la metalización se realizan como en el ejemplo 3. Después de 3 días en el armario de secado a 70 °C se ha extraído de la superficie una tira de cobre de 1 cm de anchura con ángulo de 90°. La fuerza necesaria para ello fue de media 5,76 N.

**Ejemplo de referencia 5 (metalización directa)**

Una pieza moldeada por inyección ABS Novodur P2MC con una superficie de aprox. 1 dm<sup>2</sup> se trata con las incubaciones siguientes:

- 5     • 3 min a 40°C solución atemperada, que se compone de 18,9 ml de agua, 67,2 ml 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,73 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- 2 min enjuague en agua destilada
- 1 min en la solución de inmersión previa (200ml/l 37% HCl)
- 4 min a 42°C UDIQUE DP Plus Activator (Enthone)
- 10    • 2 min enjuague en agua destilada
- 4 min a 53°C en conductor UDIQUE DP Plus Conductor (Enthone)
- 2 min enjuague en agua destilada
- cobreado: El flujo de corriente se regula como escalera con una elevación de 0,5 A/(30 seg \* cm<sup>2</sup>) hasta 4 A/dm<sup>2</sup>, luego durante 40 min constante 4 A/dm<sup>2</sup> en baño de cobre brillante Cuprostar 1600 (Enthone)
- 15    • 2 min enjuague en agua destilada
- secado con aire comprimido

Después de 18 h en el armario de secado a 70 °C se ha extraído de la superficie una tira de cobre de 1 cm de anchura con ángulo de 90°. La fuerza necesaria para ello fue de media 12,6 N.

**Ejemplo de referencia 6 (con aditamento de ácido fosfórico)**

Una pieza moldeada por inyección ABS Novodur P2MC alternativamente se trata con las incubaciones descritas en la siguiente tabla. A este respecto, los tiempos de incubación se ajustan según del tiempo requerido hasta que se debe observar una clara hidrofiliación de la superficie. A continuación, se realiza una activación y revestimiento según el ejemplo 1 y la fuerza de adherencia se verifica por un test de retirada como en el ejemplo 1. La incubación se ha llevado a cabo a una temperatura de 40 °C.

	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% [g]</b>	100	100	100	100
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% [g]</b>	130	149,9	204,3	266,5
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% [ml]</b>	0,984	1,0238	1,1326	1,257
<b>Tiempos de incubación hasta la superficie hidrófila [min]</b>	3	4	10	21
<b>Relación de cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respecto a (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)</b>	0,80	0,71	0,53	0,42

30 Los resultados muestran que también con adición de mayores cantidades de ácido fosfórico se puede proporcionar una elevada adherencia entre el plástico y capa metálica.

**Ejemplo de realización 7 (generación electrolítica del medio de oxidación)**

35 En un vaso de precipitado se construye una segunda célula de electrolisis en dos partes. Una membrana de intercambiador de cationes separa el espacio de cátodo de PVC con electrodos de grafito del espacio de ánodo con electrodo de diamante con una superficie de 9,1 cm<sup>2</sup>. El espacio de cátodo se llena con 100 ml de ácido sulfúrico de una concentración de masa del 40%. En el espacio de ánodo se usa 1 litro de ácido sulfúrico con una concentración de masa del 81,5%. Esto se corresponde con una concentración de cantidad de 14,49 mol/l y una relación de cantidad  
40 entre ácido sulfúrico y agua de 0,809.

A través de la densidad de la solución de ácido sulfúrico de 1,74 g/ml y de la masa molecular de 98,98 g/mol resulta la concentración de cantidad del ácido sulfúrico en el espacio de ánodo de 14,46 mol/l.

45 Entre ánodo y cátodo se ajusta una tensión de modo que fluye una corriente de 3 amperios. A intervalos de 2,5 horas se toma acto seguido una muestra del espacio de ánodo y según la instrucción siguiente se determina el contenido total de grupos peroxi por el volumen de iones Fe(II) en una solución de sulfato de hierro.

Para ello, en una primera etapa en un vaso de precipitado se mezclan 19 g de sulfato de Fe(II), 1,5 g de sulfato de amonio y hierro (II) y 45 ml de agua desionizada, hasta que se disuelven todos los componentes. A continuación, en una segunda etapa se realiza una determinación de la concentración de iones hierro (II). Para ello se ponen 50 ml de agua desionizada en un vaso de precipitado y se complementa con 1 ml de solución madre de hierro de la etapa 1 y

## ES 2 812 795 T3

1 ml de una solución de ácido sulfúrico al 83%. Luego, a la solución se le añaden 50 ml de agua desionizada con una temperatura de 90 °C y se mezcla bien sobre una placa agitadora. La determinación de iones Fe (II) se realiza luego por valoración de una solución de permanganato de potasio 0,02 molar, donde 5 moles de iones Fe (II) se corresponde a un mol de permanganato de potasio.

5

En la tercera etapa se mezclan 2 ml de la solución madre de hierro así determinada con 1 ml de la solución de inmersión a determinar y 50 ml de agua a temperatura ambiente. Tras la adición de otros 50 ml de agua desionizada con una temperatura de 90 °C y buena mezcla sobre una placa agitadora se repite la determinación de los iones Fe (II) según la etapa 2.

10

A partir de la diferencia de la concentración de iones Fe (II) antes y después de la reacción con la solución de inmersión, en la que se convierten dos iones Fe (II) por grupo peroxi, se puede determinar la concentración de grupos peroxi y a través de la concentración de cantidad constante del ácido sulfúrico la relación de ácido sulfúrico respecto a grupos peroxi según la tabla siguiente.

15

Tiempo	Concentración de grupos peroxi [mol/l]	Relación de cantidad de ácido sulfúrico respecto a grupos peroxi
<b>2,5 horas</b>	0,0245	591,4
<b>5 horas</b>	0,0501	289,2

Después de 5 horas se consigue con ello la relación máxima requerida de ácido sulfúrico respecto a grupos peroxi de 312 y la célula de electrolisis se pudo desconectar.

20 La solución de inmersión se pudo usar entonces para el pretratamiento de la pieza de plástico de forma análoga al ejemplo 1 a 3.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el pretratamiento de superficies de piezas de plástico para el revestimiento galvánico con las etapas:
- 5 A) producción de una solución de inmersión para el pretratamiento de plásticos, que contiene ácido peroxomonosulfúrico no disociado y ácido sulfúrico no disociado, a partir de ácido sulfúrico concentrado, agua y agente de oxidación, donde el agente de oxidación contiene al menos un grupo peroxi, donde el agente de oxidación se genera *in situ* por electrolisis, donde la relación de la cantidad de ácido sulfúrico (S) respecto a la cantidad de agua (W) es de 0,42:1 a 1,65:1, donde la electrolisis se hace funcionar al menos hasta que la relación de la cantidad de ácido sulfúrico respecto a la cantidad de grupos peroxi en la solución de inmersión es como máximo de 312:1,
- 10 B) inmersión de la pieza de plástico a revestir en un baño de inmersión en la solución de inmersión para el pretratamiento de plásticos.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los iones metálicos contaminantes se eliminan de forma continua de la solución de inmersión.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la concentración de los 20 componentes de la solución de inmersión se mantiene constante mediante la eliminación continua de agua de la solución de inmersión.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 con las etapas adicionales
- 25 - inmersión en una solución de preinmersión que contiene un ácido hidrohalogenado,  
- inmersión en una solución de activación que contiene paladio,  
- inmersión en una solución de aceleración, y  
- deposición sin corriente externa de una capa metálica.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los plásticos están seleccionados de entre plásticos de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o acrilonitrilo-butadieno-estireno / policarbonato (ABS/PC) o plásticos de polisulfuro de fenileno (PPS).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la inmersión en la 35 solución de inmersión se realiza con una temperatura de 25 a 80 °C.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la inmersión en la solución de inmersión se realiza durante 1 a 15 minutos.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado porque** la eliminación de agua de la solución de inmersión se realiza por electrolisis en una célula de electrolisis conectada con el baño de inmersión, donde el agua se descompone en oxígeno e hidrógeno.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la célula de electrolisis está acoplada 45 con una pila de combustible, que genera energía eléctrica a partir del hidrógeno y oxígeno formado durante la electrolisis.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la energía eléctrica generada en la pila de combustible se usa para hacer funcionar la célula de electrolisis para la eliminación continua de agua de la solución 50 de inmersión.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado porque** la eliminación de agua en la solución de inmersión se realiza por intercambio de iones en un dispositivo de electrolisis con una membrana de intercambiador de aniones.
- 55 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, **caracterizado porque** la eliminación de iones metálicos de la solución de inmersión se realiza por intercambio de iones en un dispositivo de electrolisis con una membrana de intercambiador de cationes.
- 60 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la solución de inmersión contiene adicionalmente ácido fosfórico, donde la fracción de masa de ácido fosfórico en la masa total de la solución de inmersión es de hasta el 70%.

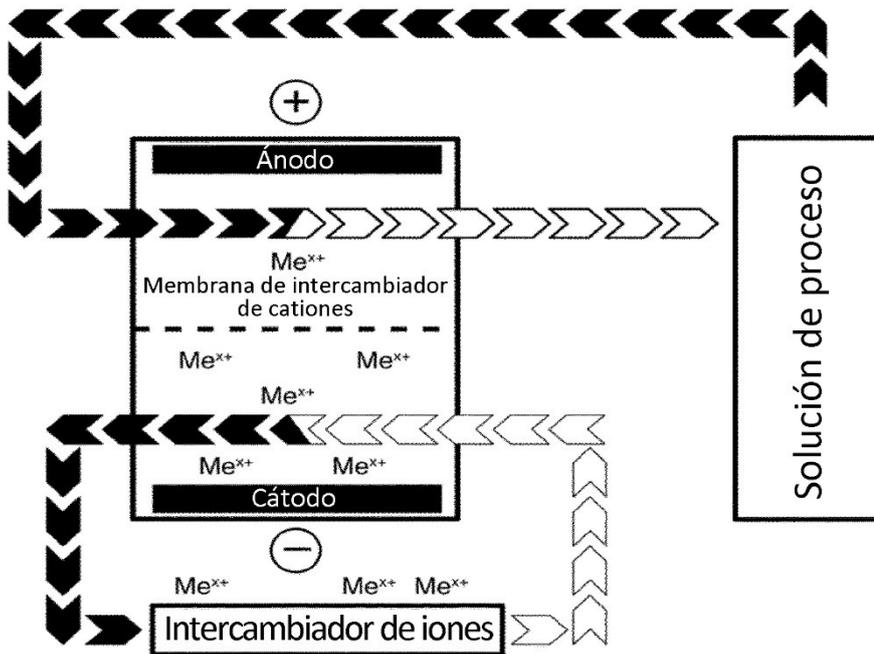


Fig. 1

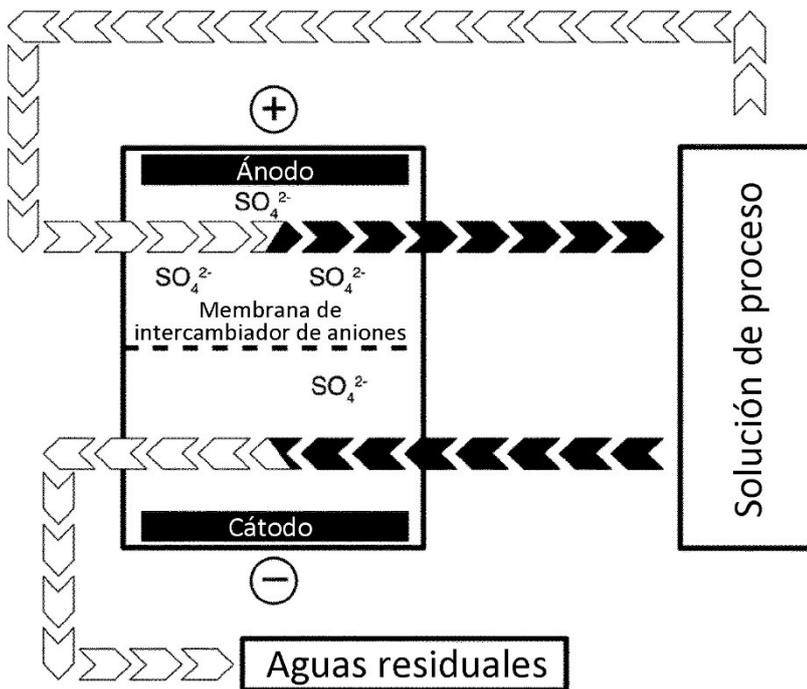


Fig. 2

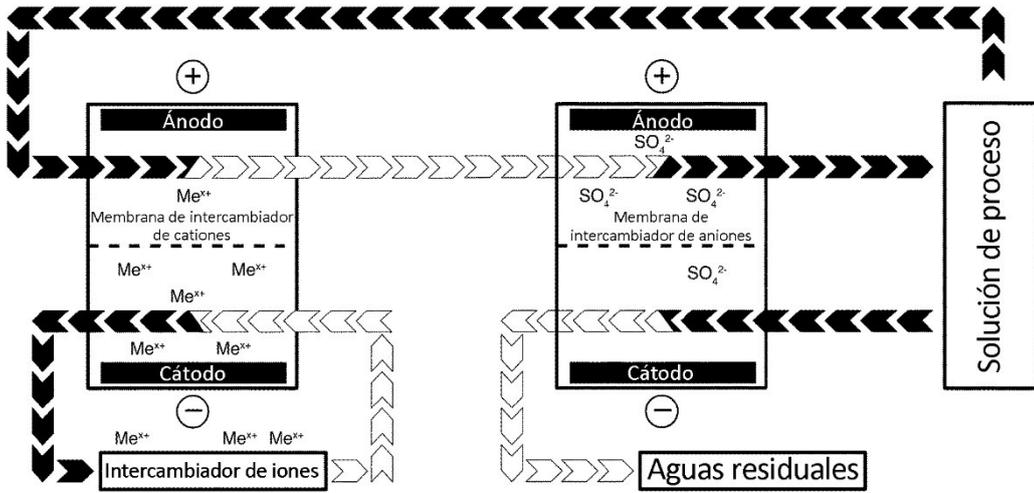


Fig. 3

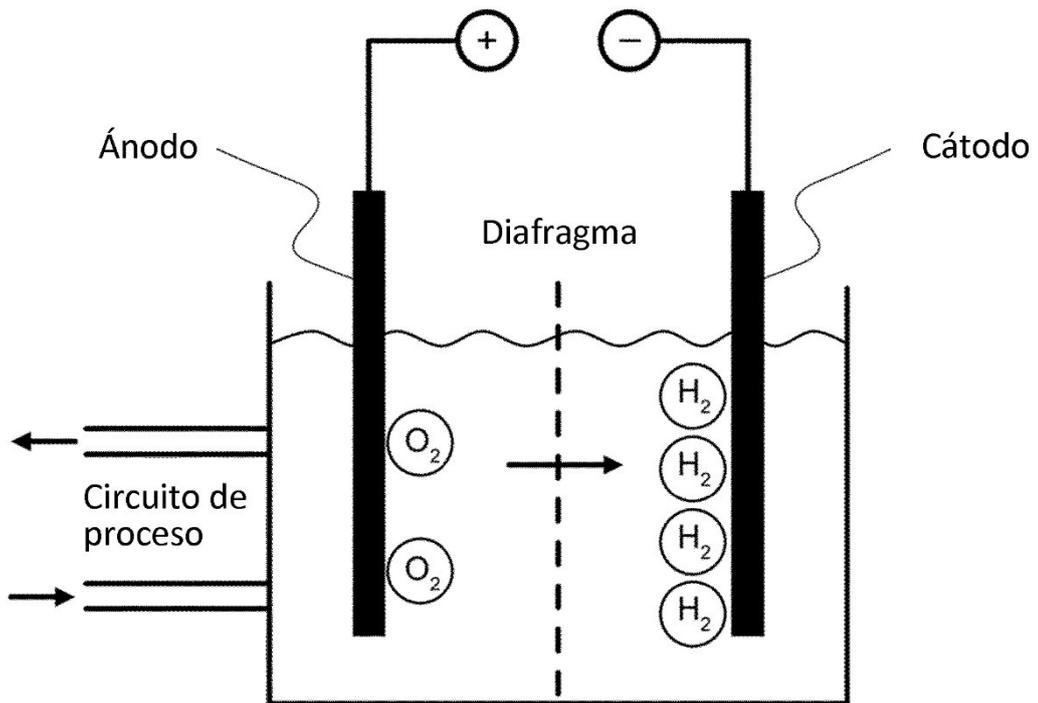


Fig. 4

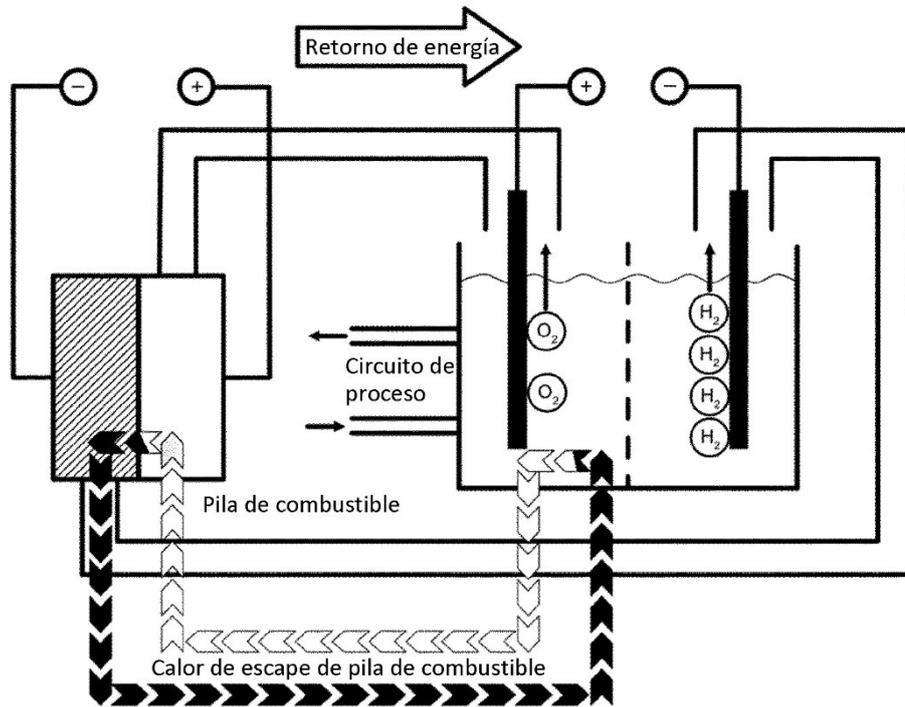


Fig. 5

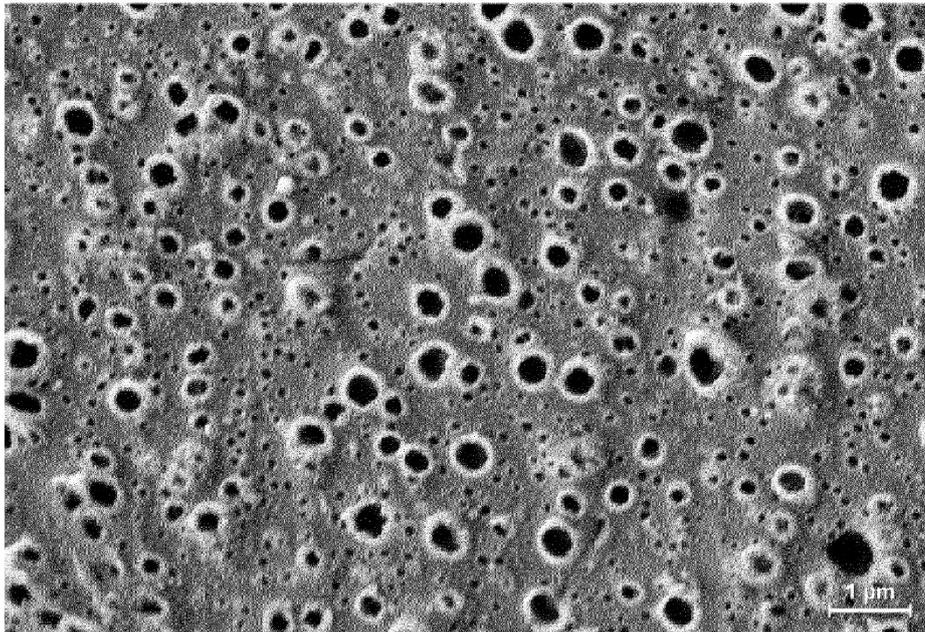


Fig. 6

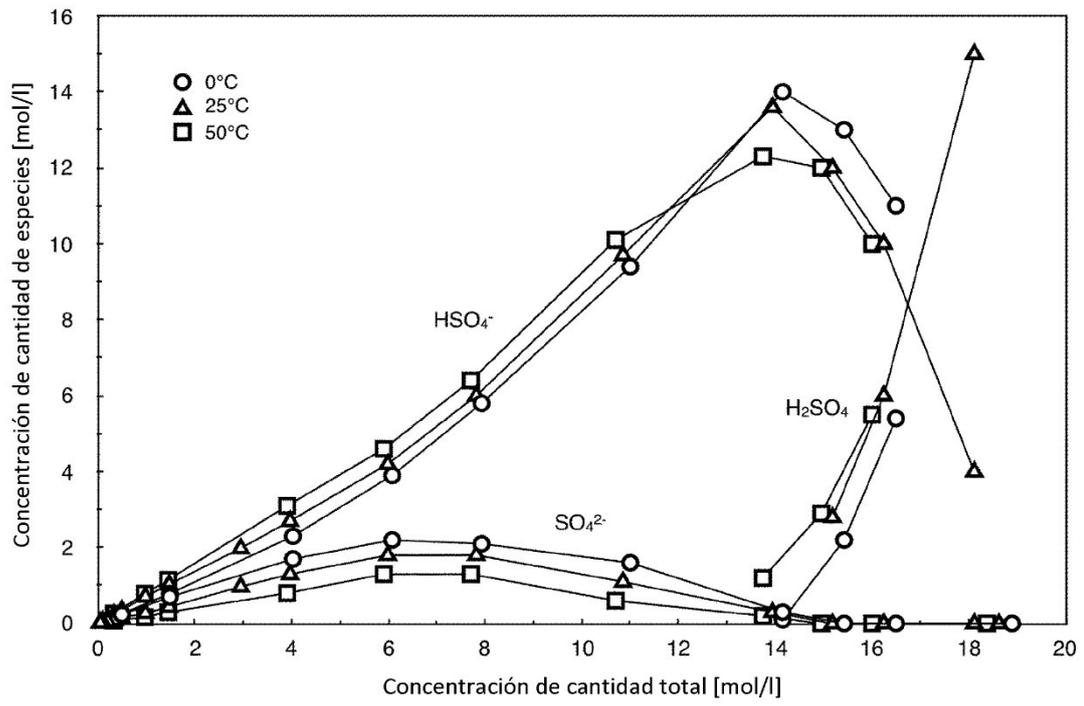


Fig. 7