

INFORME PROYECTOS— 2025

**DESARROLLO DE MORDENTADO PARA PLÁSTICOS RESPETUOSO
MEDIOAMBIENTALMENTE
“MORPLAST”**

Informe: Final de Resultados

Número de proyecto: 22500006

Expediente: IMAMCA/2025/2

Duración: Del 01/01/2025 al 31/12/2025

Coordinado en AIDIMME por: Pedro Tomás Luján García



GENERALITAT
VALENCIANA

IVACE+i INSTITUTO VALENCIANO
DE COMPETITIVIDAD
E INNOVACION

AIDIMME
Instituto Tecnológico

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS DEL PROYECTO	1
2. RESULTADOS OBTENIDOS.....	2
2.1. CARACTERIZACIÓN MICROSCOPIA	2
2.1.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.	4
2.1.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA	6
2.2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	8
3. ACTIVIDADES REALIZADAS, DESARROLLO DEL PROYECTO.....	9
3.1. DEFINICIÓN DE LAS PROBETAS DE ENSAYO.....	9
3.2. DISPOSICIÓN DE LAS PROBETAS DE ENSAYO.	9
3.3. DISEÑO DE LA ETAPA DE OZONIZACIÓN.....	9
3.4. CONDICIONES DE OZONIZACIÓN.	12
4. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	14
5. ANEXOS Y BIBLIOGRAFÍA.....	15

1. Introducción, objetivos del proyecto

El proyecto está orientado para abordar una solución en la eliminación del crómico y permanganato potásico en el proceso de Mordentado de ABS convencional. La alternativa desarrollada plantea la sustitución del ácido crómico de la etapa de mordentado por una combinación de ozono en medio levemente ácido, con un ácido como ácido peracético, previo a los tratamientos de activado y níquel químico anteriores a los procesos electrolíticos de metalizado de plásticos. El nuevo proceso se orienta hacia la obtención de un mordentado con las mismas prestaciones de adherencia del depósito químico que el proceso convencional, pero sin utilizar en ninguna de las etapas cromo hexavalente.

En los objetivos del proyecto se planteó que la nueva secuencia de pretratamientos debía cumplir la condición de ser simple y de menos impacto medioambiental que la serie de pretratamientos utilizada en el proceso convencional. En el nuevo proceso diseñado se respetan prácticamente todas las etapas del proceso convencional, lo cual implicará que las industrias no tengan que hacer excesivos cambios en su proceso de producción.

El proyecto trata de profundizar del conocimiento sobre el mordentado de materiales plásticos en base a la incorporación del ozono como elemento precursor de un ataque previo a la deposición del recubrimiento metálico, que permita alta adherencia de éste:

- Desarrollo de una línea de proceso a nivel semiindustrial.
- Validación de las variables a priori más relevantes, como tiempo de ataque, concentración de ozono, acidez, distribución probetas en cuba.

Validaciones morfológicas de los resultados obtenidos en base a las inspecciones superficiales con equipos de microscopía.

2. Resultados obtenidos

2.1. Caracterización microscopía

Los experimentos se han hecho siguiendo dos grandes etapas:

- 1) **Pruebas de mordentado:** realizadas en la planta piloto de galvanotecnia de SATIS COATING en las instalaciones de AIDIMME. Se han sometido a las probetas a las primeras etapas del nuevo proceso de tratamiento, variándose las condiciones de la etapa de mordentado:

1. Acondicionado (Prewetter) - UDIQUE Etch Wetting Agent (MacDermid):
45°C, 5 min
2. **Mordentado en base Ozono** ▽
3. **Secado: 55 °C, 2 min** ▽

▽: enjuague

A las probetas así tratadas se le ha sometido a examen, mediante las siguientes pruebas:

- Microscopía electrónica SEM
- Microscopía de fuerza atómica AFM

- 2) **Pruebas de metalizado:** realizadas en la línea galvánica industrial de SATIS COATING en Castalla. A las probetas mordentadas se les ha aplicado el resto de las etapas, hasta el recubrimiento de cobre electrolítico primero y el resto de las etapas hasta el cromo decorativo después.

1. Ácido Clorhídrico: 25 °C, 5 min
(HCl 180 ml/l)
2. Catalizador (activado) – Ademax Activator (Atotech) □
3. Acelerador: UDIQUE 8810 (MacDermid) ▽
4. Níquel químico - MacuPlex J-64 (MacDermid) ▽
5. Proceso convencional hasta cobre electrolítico

▽: enjuague □ : no enjuague

Las condiciones para las pruebas de mordentado han sido combinaciones de las siguientes variables:

- Ozono: 2 concentraciones consistentes en la concentración máxima media alcanzada en las pruebas de mordentado a escala de laboratorio (7 mg/l) y la mínima de estas (5 mg/l)
- pH: valores comprendidos entre pH 4-5 (ajuste de pH con ácido peracético)
- Tiempo: dos tiempos 20 y 30 minutos

	Posición en bastidor	Condiciones experimentales planificadas					Ensayos	
		(O3)		pH	Tiempo (min)			
		5	7	4	20	30	SEM	AFM
1. Acondicionado								
2. Mordentado en base Ozono	M1, M2, M3, M4	O5		P4	20		x	x
		O5		P4	20		x	X
	M5, M6, M7, M8	O5		P4		30	x	X
		O5		P4		30	x	X
	M9, M10, M11, M12		O7	P4	20		x	X
			O7	P4	20		x	X
	M13, M14, M15, M16		O7	P4		30	x	X
			O7	P4		30	x	x
3. Secado: 55 °C, 22 min								

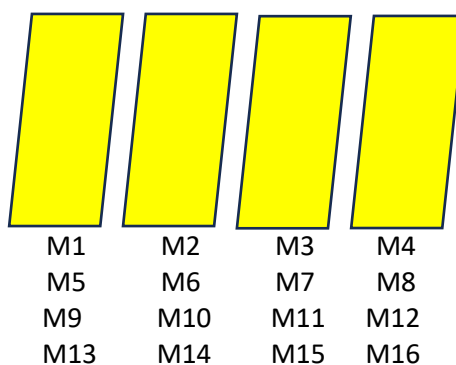
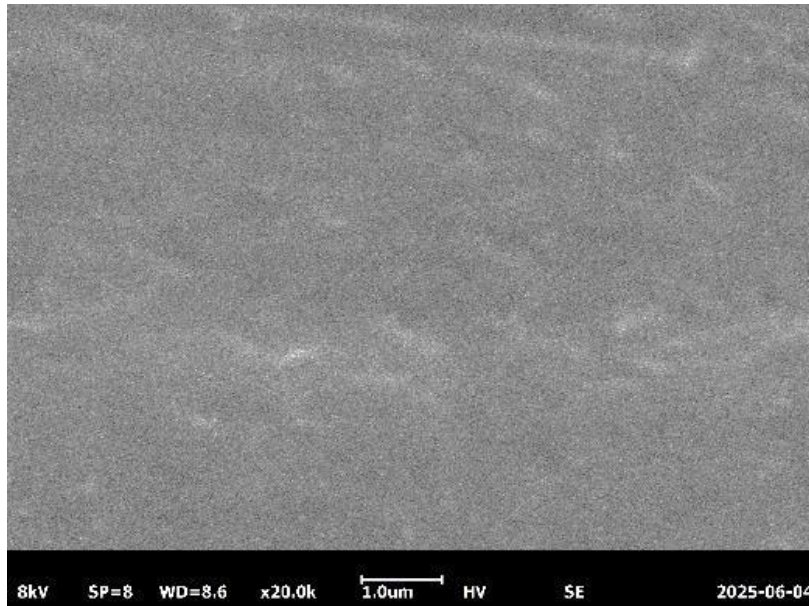
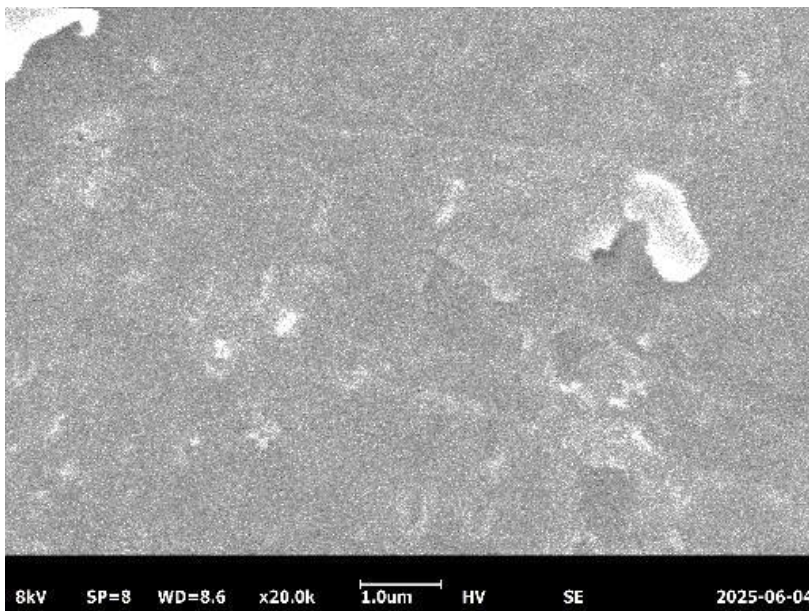


Figura nº 1.- Colocación de las probetas por bastidor

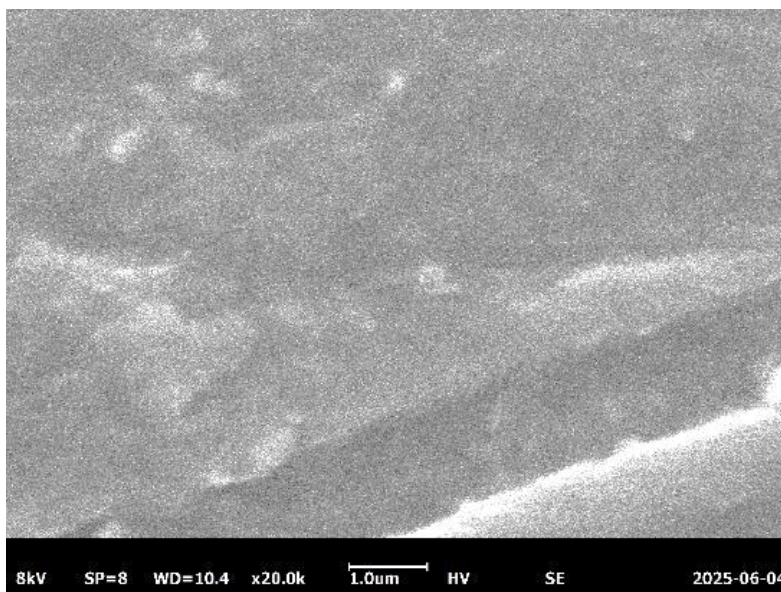
2.1.1. Microscopía electrónica.



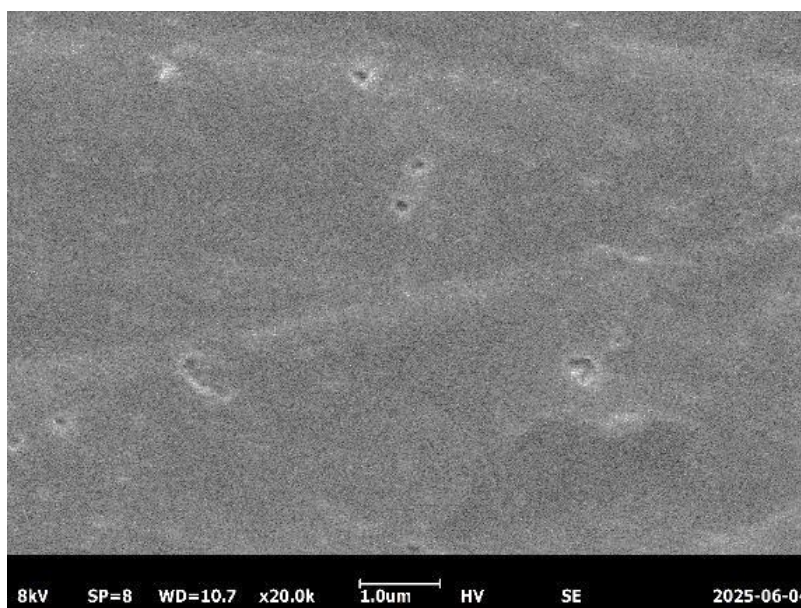
Muestra M2.- Vemos poco ataque superficial.



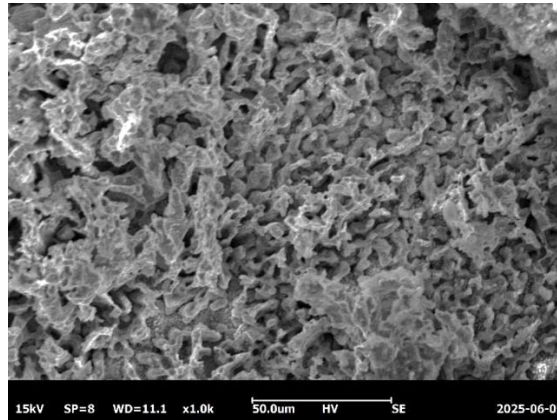
Muestra M6.- Vemos poco ataque superficial.



Muestra M10.- Vemos poco ataque superficial.

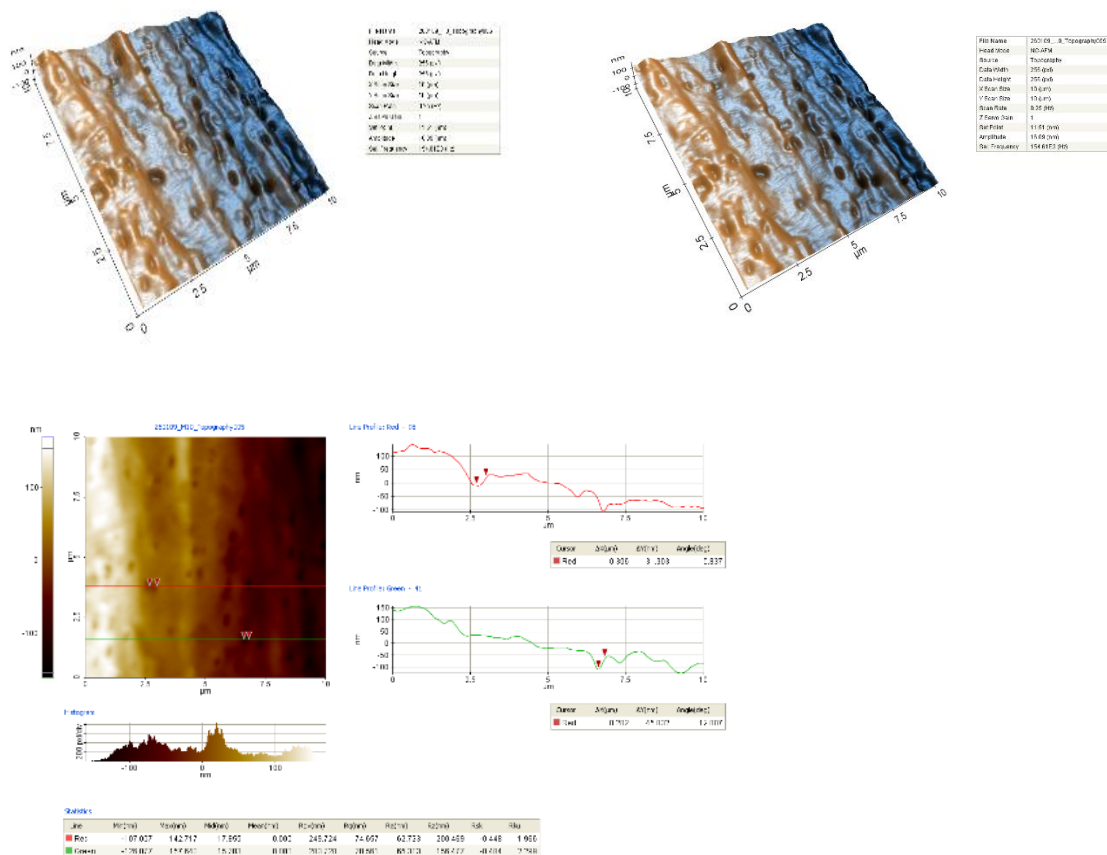


Muestra M14.- Vemos un poco más de ataque superficial.



Muestra M14.- Vista detalle del ataque del mordentado, donde vemos un exceso de ataque.

2.1.2. Microscopía de fuerza atómica



Muestra M2.- Vemos más detallado el ataque superficial, con tamaños de poro de unos 250 nm.

2.2. Análisis de los resultados

Dentro de los resultados obtenidos podemos destacar los siguientes puntos:

- Determinación de variables y su influencia en las probetas procesadas, donde hemos visto que la concentración del ozono, y valor de pH influyen directamente sobre el mordentado superficial, valorando concentraciones de ozono en valores de 5-7 ppm y pH ligeramente ácidos, pH 4,5 - 5.
- Estudio de la homogeneidad del Ozono y reparto de este dentro de la cuba. Tanto la homogeneidad del ozono y su reparto es fundamental para cubrir toda la superficie de las probetas, de ahí que se hayan dispuesto las probetas de manera óptima, para recibir el mayor reparto de implosiones de las burbujas de ozono, encontrando que el tamaño de dichas burbujas es muy importante, cuanto menor diámetro, mayor permanencia en el seno de la cuba, y mayor rendimiento de mordentado.
- Hemos fallado en el tamaño de la burbuja de ozono, no se ha conseguido un tamaño de diámetro suficientemente pequeño para una alta permanencia dentro del seno del reactor, lo que no ha permitido una homogeneización óptima dentro del reactor que permitiese un ataque más regulado y consistente.
- Se ha logrado un tamaño de poro superficial en el polímero de bajo diámetro, pero con baja homogeneización de reparto, lo que no ha permitido un adecuado mordentado para la posterior metalización industrial.

3. Actividades realizadas, desarrollo del proyecto

3.1. Definición de las probetas de ensayo.

Se han definido las dimensiones de las probetas de ABS que suministrará por SATIS COATING para los ensayos de Mordentado. Estas tendrán unas dimensiones de 147x209x3 mm.

3.2. Disposición de las probetas de ensayo.

La disposición de las probetas, para optimizar el reparto y homogeneización de las burbujas de ozono, se realizó en un bastidor polimérico diseñado y desarrollado internamente, disponiendo cuatro probetas por bastidor, disposición vertical y separadas entre ellas a un distancia de 70 mm.

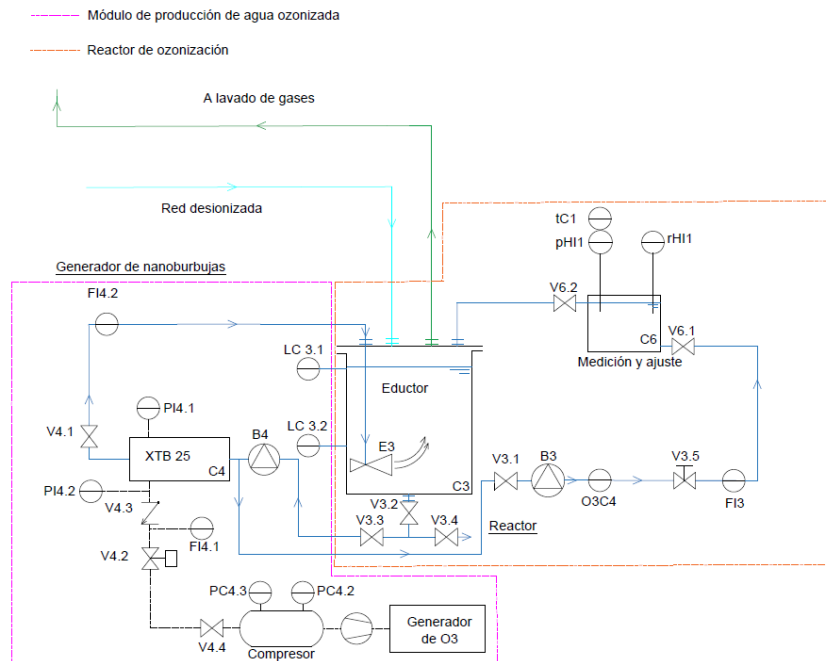


Fotografía n.º 2.- Vista general de la disposición de las probetas en el bastidor.

3.3. Diseño de la etapa de ozonización.

Para la etapa de ozonización se ha diseñado y montado un reactor piloto integrado en la planta piloto galvánica que la empresa "SATIS COATING" tiene ubicada en las instalaciones de AIDIMME, donde se han llevado a cabo los tratamientos de ozonización.

Se ha llevado a cabo el acopio de los componentes y materiales para construir el reactor y acoplar el mismo con el sistema de producción de ozono.



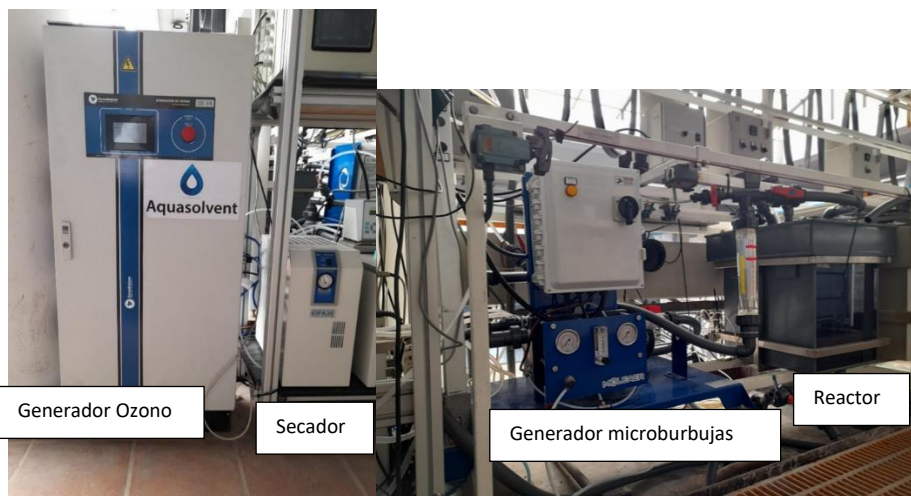
Esquema nº 1.- Esquema de la etapa de ozonización.

Se han ensamblado los diferentes componentes de la etapa de ozonización. Con respecto al Generador de ozono, se ha considerado el empleo de un generador de la marca ZONOSISTEM modelo GZO40-EPS Generador de ozono, que incluye un secador frigorífico complementario.

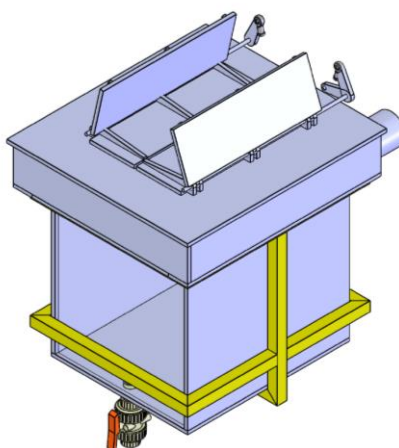
El montaje del conjunto de equipos y componentes se ha llevado a cabo por un equipo formado por técnicos de AQUASOLVENT, AIDIMME y SATIS COATING.



Fotografía nº 3.- Vista general de los componentes de la etapa de ozonización.



Fotografía nº 4.- Vista de los componentes ensamblados.



Fotografía nº 5.- Vista del esquema de la cuba del reactor.



Fotografía nº 6.- Vista general de sistemas de controladores de condiciones, pH, rH, (O₃).

3.4. Condiciones de ozonización.

Se establecen las variables que se abordarán en la parte final del proyecto con el objeto de ver si se pueden replicar los resultados y analizados el porqué de que a nivel industrial los resultados no fueran satisfactorios.

A priori las variables claves que vemos desde AIDIMME son:

- (O₃) 5-7 ppm
- pH ligeramente ácido (pH = 4),
- Aditivar perácido para mejorar la oxidación, estabilizar el pH y mejorar el ataque.
- Tiempo: 20 y 30 minutos
- Analizar la homogeneidad del Ozono y reparto de este dentro de la cuba, orientación de los eyectores, posición de las probetas, etc.
- Selección de probetas: En principio se llevarán a cabo las grandes, aunque se puede poner alguna pequeña. Se puede añadir alguna probeta plana con parte curva, estilo embutición para ver el efecto en curva.

Todas estas variables se pueden analizar con un plan de experiencia como el planteado a continuación:

	Posición en bastidor	Condiciones experimentales planificadas				
		(O3)		pH	Tiempo (min)	
		5	7	4	20	30
1. Acondicionado						
2. Mordentado en base Ozono	M1, M2, M3, M4	O5		P4	20	
		O5		P4	20	
	M5, M6, M7, M8	O5		P4		30
		O5		P4		30
	M9, M10, M11, M12		O7	P4	20	
			O7	P4	20	
	M13, M14, M15, M16		O7	P4		30
			O7	P4		30
3. Secado: 55 °C, 22 min						

Cuatro probetas en las mismas condiciones de (O3) y pH, dos tiempos de ensayo.

4. Resumen y conclusiones

Se ha diseñado y construido un reactor a escala piloto en el cual, un sistema de producción de nanoburbujas de ozono suministra el gas a un reactor con agua en circulación donde se produce el proceso de mordentado. Se ha definido y ejecutado un plan de experimentos para comprobar la bondad del proceso diseñado, comprobándose la extensión del Mordentado sobre la superficie del ABS y la posterior metalización de las probetas procesadas.

En el reactor construido al efecto, se han tratado probetas de ABS en una solución acuosa de baja concentración de ozono (5 - 7 ppm) en forma de nanoburbujas de 150-350 nm, con unos tiempos de procesamiento de 20 y 30 min, y en un rango de pH entre 4 y 5 (ajustado con ácido peracético). El mordentado se ha complementado con un tratamiento alcalino adicional para aumentar el carácter hidrofílico de la superficie. Después de estos procesos, las probetas han sido sometidas a sucesivas etapas de metalizado químico y electrolítico en una planta industrial de metalizado de ABS convencional. Los primeros recubrimientos de níquel químico han presentado una uniformidad reseñable, pero los últimos recubrimientos de níquel electrolítico y cromo decorativo han mostrado evidentes pruebas de falta de adherencia. Este hecho se interpreta a la vista de los resultados del SEM, por los cuales un ataque excesivo de la superficie de ABS produce cavidades en la misma demasiado grandes y redondeadas. En estas cavidades se alojan las partículas de paladio, promotoras del recubrimiento metálico posterior. Pero cuando se acumulan sucesivas capas de metales, las tensiones existentes entre las distintas capas hacen que los núcleos de paladio sean arrancados de dichas cavidades, por no existir en ellas el suficiente efecto de anclaje.

Después del tratamiento de ozonización, las superficies de las probetas han presentado formaciones de cavernas (50-500 nm), consecuencia de la elución preferente del componente butadieno del polímero, cavernas destinadas a ser el alojamiento de núcleos de paladio en forma coloidal, que sirven para promover la reducción catalítica de níquel en la etapa posterior, pero que en este caso no han sido suficientes en número, tamaño y distribución.

Hemos detectado que no ha existido una homogeneización optimizada de las burbujas de ozono, y su tamaño tampoco ha sido el más idóneo, estaba estudiado tamaños más pequeños de burbujas, pero no se ha conseguido, así como tampoco la distribución de dichas burbujas dentro del seno del reactor.

5. Anexos y bibliografía

Bibliografía:

¹T.Nomura, H.Nakagawa, K.Tashiro, Y.Umeda, H.Honma, O.Takai: "Metallisation on ABS plastics using fine-bubbles low ozonated wáter complying with REACH regulations", Trans.I.Mat. Finish.2016, 94, 6.

¹ Y.Umeda, T.Nomura, H.Nakagawa, Y. Nakabayashi, K.Tashiro, H. Honma, O.Takai: "High adhesión plating process for ABS resin using ultrafine bubble with low ozonated wáter", J. Surf. Finish Soc. Jpn. 2016, 19, 7

¹T.Bessho, F.Yoshinaga, K.Inoue, I.Koiwa, H.Honma: "Pretreatment of nickel plating on ASA resin using ozonated wáter as replacement for chromic acid etching", J.Surf.Finish.Soc.Jpn. 2006, 57, 9

¹ T. T.Temesgen, M.Han: "Ultrafine bubbles as an augmenting agent for ozone-based advanced oxidation", Wat.Scienc.Tech. 2021, 00,0,3

AIDIMME

Instituto Tecnológico

Domicilio fiscal —

C/ Benjamín Franklin 13. (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 366 070 | Fax 961 366 185

Domicilio social —

Leonardo Da Vinci, 38 (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 318 559 - Fax 960 915 446

aidimme@aidimme.es
www.aidimme.es