

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 001 052 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
06.05.2004 Patentblatt 2004/19

(51) Int Cl.7: **C23C 18/16**, C25D 5/56,
H05K 3/18, H05K 3/38

(21) Anmeldenummer: **99115967.4**

(22) Anmeldetag: **13.08.1999**

(54) Verfahren zur Metallisierung einer Kunststoffoberfläche

Method for metallizing a plastic surface

Procédé pour métalliser une surface de plastique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
LT

(30) Priorität: **04.02.1999 DE 19904665**
13.11.1998 LT 9800161

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(73) Patentinhaber: **LPW-Chemie GmbH**
41460 Neuss (DE)

(72) Erfinder:
• **Naruskevicius, Leonas**
2022 Vilnius (LT)

- **Vinkevicius, Jonas**
2010 Vilnius (LT)
- **Rozovskis, Grigorijus**
2055 Vilnius (LT)
- **Baranauskas, Mykolas**
2022 Vilnius (LT)
- **Möbius, Andreas, Prof. Dr.**
41564 Kaarst (DE)
- **Pies, Peter**
51069 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte**
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 346 655 **US-A- 4 919 768**
US-A- 4 929 422

EP 1 001 052 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung einer Kunststoffoberfläche. - Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Kunststoffoberfläche eines Kunststoffgegenstandes oder werden Kunststoffoberflächen mehrerer Kunststoffgegenstände metallisiert.

[0002] Metallisierte Kunststoffe werden einerseits zu dekorativen Zwecken, beispielsweise im Sanitärbereich oder bei der Automobilherstellung, verwendet. Andererseits findet eine Metallisierung von Kunststoffen aber auch im Rahmen der Beschichtung von Elektronikkomponenten zum Zwecke der elektronischen Abschirmung statt. Für dekorative Zwecke werden insbesondere Oberflächen von Kunststoffen wie Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und eventuell ABS-Polycarbonat-Blends metallisiert.

[0003] Bei einem aus US 4 919 768 bekannten Verfahren wird die Kunststoffoberfläche zuerst durch kräftiges Beizen, beispielsweise mit Chromsäure oder mit Schwefelsäure, aufgeraut. Nach dem Beizen wird die Kunststoffoberfläche mit einer Zinnsalzlösung und anschließend mit einer Sulfidlösung behandelt. Das Verfahren wird mit einer Metallisierung abgeschlossen. Mit diesem Verfahren können aber nur wenige ganz bestimmte Kunststoffe einigermaßen zufriedenstellend metallisiert werden.

[0004] Bei einem aus der Praxis bekannten Verfahren wird die Kunststoffoberfläche zunächst durch kräftiges Beizen, beispielsweise mit Chromsäure oder Chromschwefelsäure, aufgeraut. Aufrauung meint dabei insbesondere, dass durch das kräftige Beizen in der Kunststoffoberfläche Mikrokavernen erzeugt werden. Die Mikrokavernen haben normalerweise Durchmesser in der Größenordnung von 0,1 bis 10 µm. Insbesondere weisen diese Mikrokavernen eine Tiefe auf (d. h. eine Erstreckung von der Kunststoffoberfläche ins Kunststoffinnere), die in der Größenordnung von 0,1 bis 10 µm liegt. Das Beizen erfolgt hier bei relativ hohen Temperaturen und in der Regel über verhältnismäßig lange Zeiträume. Die Konzentration eines in der Beizlösung eingesetzten Oxidationsmittels ist normalerweise relativ hoch. Das Aufrauen der Kunststoffoberfläche dient dazu, dass sich eine anschließend aufzubringende Aktivierungsschicht und/ oder Metallschicht gleichsam in der aufgerauten Kunststoffoberfläche verankern bzw. verhaken kann. Die Haftung einer Metallschicht an der aufgerauten Kunststoffoberfläche wird bei diesem bekannten Verfahren gleichsam nach einem Druckknopfprinzip erreicht. Nach dem Beizen bzw. Aufrauen der Kunststoffoberfläche wird die Oberfläche zunächst mit kolloidalem Palladium oder ionogenem Palladium aktiviert. Dieser Aktivierung folgt im Falle des kolloidalen Verfahrens eine Ablösung eines Zinnschutzkolloides oder im Falle des ionogenen Verfahrens eine Reduzierung zu elementarem Palladium. Im Anschluss daran wird chemisch Kupfer oder chemisch Nickel als leitfähige Schicht auf der Kunststoffoberfläche abgeschieden. Daraufhin findet die galvanische Beschichtung bzw. Metallisierung statt. Diese Direktmetallisierung der Kunststoffoberflächen funktioniert in der Praxis nur bei bestimmten Kunststoffen. Wenn eine ausreichende Aufrauung eines Kunststoffes bzw. die Ausbildung geeigneter Mikrokavernen in der Kunststoffoberfläche beim Beizen nicht möglich ist, ist eine funktionssichere Haftung der Metallschicht auf der Kunststoffoberfläche nicht gewährleistet. Dadurch wird bei dem bekannten Verfahren insbesondere die Anzahl der beschichtungsfähigen Kunststoffe stark eingeschränkt. Die Direktmetallisierung nach diesem bekannten Verfahren funktioniert ohne Probleme in der Regel nur bei ABS-Kunststoffteilen. Bei ABS-Polycarbonat-Blends und Polypropylen ist die Metallisierung nur unter Einhaltung ganz bestimmter Arbeitsbedingungen möglich. Insoweit ist dieses bekannte Verfahren verbesserungsfähig.

[0005] Bei einem anderen bekannten Verfahren ("New methods of electroless plating and direct elektroplating of plastics", A. Vaskelis et al., Institute of Chemistry, A Gostauto 9, 2600 Vilnius, Litauen, paper to be presented at the INTERFINISH 96 WORLD CONGRESS, International Convention Centre, Birmingham, England, 10-12 September 1996), wird die Kunststoffoberfläche ebenfalls durch relativ kräftiges bzw. scharfes Beizen aufgeraut. Auch hier werden beim Beizen Mikrokavernen in der Kunststoffoberfläche erzeugt, in denen die aufzubringende Metallschicht mechanisch verankert bzw. verhakt werden soll. Das Beizen wird auch bei diesem Verfahren bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Beizlösung weist in der Regel hohe Konzentrationen eines Oxidationsmittels auf. Die auf diese Weise vorbehandelte Kunststoffoberfläche wird anschließend mit einer Kupfersalzlösung behandelt und daraufhin mit einer zweiten Lösung behandelt, die Sulfidionen oder Polysulfidionen enthält. Auf diese Weise wird eine elektronenleitfähige Schicht von nicht-stöchiometrischem Kupfersulfid auf der Kunststoffoberfläche erzeugt. Nach einer ersten Verfahrensweise dieses bekannten Verfahrens erfolgt die Behandlung der Kunststoffoberfläche mit den beiden genannten Lösungen bei Raumtemperatur während eines Zeitraums von maximal 1 Min.. Auch bei dieser ersten Verfahrensweise können nur ganz bestimmte Kunststoffe einigermaßen funktionssicher und zufriedenstellend metallisiert werden. - Nach einer zweiten Verfahrensweise dieses bekannten Verfahrens wird die Behandlung mit den beiden genannten Lösungen bei erhöhter Temperatur von 70 bis 90° C und während eines längeren Behandlungszeitraums von 5 bis 15 Min. durchgeführt. Mit diesen Arbeitsbedingungen soll erreicht werden, dass sowohl Schwefel als auch Kupferionen durch die Kunststoffoberfläche in den Kunststoff eindringen und auch unterhalb der Kunststoffoberfläche nicht-stöchiometrisches Kupfersulfid gebildet wird. Dadurch soll eine besonders gute Haftung der anschließend aufgetragenen Metallschicht erreicht werden. Allerdings findet das beschriebene Eindringen nur sehr unvollständig statt und daher lässt auch die Haftung der Metallschicht zu wünschen übrig. Außerdem können auch mit dieser Verfahrensweise nur

ganz bestimmte Kunststoffe zufriedenstellend metallisiert werden.

[0006] Aus der Praxis sind im übrigen eine Mehrzahl von Verfahren bekannt, bei denen nach einem Beizen der Kunststoffoberfläche unter Mikrokavernenausbildung die Kunststoffoberfläche mit einer Kupfersalzlösung behandelt wird. Im Anschluss daran erfolgt eine Behandlung mit einer Sulfidlösung. Alle diese Verfahren zeichnen sich durch den Nachteil aus, dass zur Herstellung einer einigermaßen zufriedenstellenden Metallschicht die genannten Verfahrensschritte mehrfach hintereinander durchgeführt werden müssen. Es versteht sich, dass dies aufwendig und kostspielig ist.

[0007] Demgegenüber liegt der Erfindung das technische Problem zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem auf wenig aufwendige Weise eine Vielzahl von Kunststoffen funktionssicher und reproduzierbar metallisiert werden kann und die Kunststoffe dabei mit einer Metallschicht versehen werden, die allen Anforderungen entspricht.

[0008] Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung ein Verfahren zur Metallisierung einer Kunststoffoberfläche, wobei die folgenden Verfahrensschritte nacheinander durchgeführt werden:

1.1) die Kunststoffoberfläche wird einer Beizbehandlung unter milden Beizbedingungen unterzogen, wobei diese milden Beizbedingungen so eingestellt werden, dass an der Kunststoffoberfläche lediglich kleine Öffnungen oder Kanäle erzeugt werden, die eine Tiefe $< 0,09 \mu\text{m}$ aufweisen,

1.2) im Anschluss daran wird die Kunststoffoberfläche mit einer Metallsalzlösung behandelt, die zumindest ein Salz aus der Gruppe "Kobaltsalz, Silbersalz, Zinnsalz, Bleisalz" enthält,

1.3) die Kunststoffoberfläche wird mit einer Sulfidlösung behandelt,

1.4) letztendlich wird die Kunststoffoberfläche in einem Metallisierungsbad metallisiert.

[0009] Den erfindungsgemäßen Verfahrensschritten können weitere Verfahrensschritte, insbesondere Spülschritte, zwischengeschaltet sein.

[0010] Milde Beizbedingungen meint im Rahmen der Erfindung insbesondere, dass das "Beizen" bzw. die entsprechende Behandlung der Kunststoffoberfläche mit einer Beizlösung bei niedrigen Temperaturen und/oder während einer kurzen Behandlungszeit und/oder bei geringer Konzentration der Beizlösung durchgeführt wird. Milde Beizbedingungen können grundsätzlich bereits dann verwirklicht werden, wenn eine der vorstehenden drei Bedingungen erfüllt ist. Niedrige Temperatur meint im Rahmen der Erfindung eine Temperatur von maximal 40°C . Wenn milde Beizbedingungen durch eine niedrige Temperatur eingestellt werden, beträgt diese zweckmäßigerweise maximal 30°C , bevorzugt zwischen 15°C und 25°C . Bei den vorstehend genannten niedrigen Temperaturen findet die Vorbehandlung mit der Beizlösung insbesondere über einen Zeitraum von 3 bis 15 Min., vorzugsweise von 5 bis 15 Min., bevorzugt von 5 bis 10 Min. statt. Es liegt dabei im Rahmen der Erfindung, dass die Behandlungszeit um so kürzer ist, je höher die Temperatur ist. Milde Beizbedingungen können aber auch bei Temperaturen oberhalb von 40°C verwirklicht werden, wenn die Behandlungszeit entsprechend kurz gewählt wird. Nach einer Ausführungsform der Erfindung findet die Beizbehandlung bei Temperaturen von 40°C bis 95°C , vorzugsweise 50°C bis 70°C über einen Behandlungszeitraum von 15 Sek. bis 5 Min., vorzugsweise von 0,5 bis 3 Min. statt. Auch hier liegt es im Rahmen der Erfindung, dass die Behandlungszeit um so kürzer ist, je höher die Behandlungstemperatur ist. Zweckmäßigerweise wird die Behandlungstemperatur und/oder die Behandlungszeit der Beizbehandlung in Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Beizlösung gewählt.

[0011] Mildes Beizen meint im Rahmen der Erfindung weiterhin, dass im Gegensatz zu den eingangs erläuterten bekannten Verfahren ein Aufräumen der Kunststoffoberfläche bzw. eine Erzeugung von Mikrokavernen in der Kunststoffoberfläche nicht stattfindet. Die nach dem Stand der Technik beim Beizen erzeugten Mikrokavernen bzw. Hohlräume haben normalerweise Durchmesser bzw. Tiefen in der Größenordnung von 0,1 bis $10 \mu\text{m}$. Dagegen liegt es im Rahmen der Erfindung, dass die Beizbedingungen so eingestellt werden, dass an der Kunststoffoberfläche lediglich kleine Öffnungen bzw. Poren erzeugt werden, die einen Durchmesser und insbesondere eine Tiefe $< 0,09 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 0,05 \mu\text{m}$ aufweisen. Tiefe meint dabei die Erstreckung der Öffnung/Pore von der Kunststoffoberfläche ins Kunststoffinnere. Hier findet also kein Beizen im klassischen Sinne statt, wie es bei den bekannten Verfahren durchgeführt wird. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Kunststoffoberfläche durch die Erzeugung der kleinen Öffnungen bzw. Poren gerade für die Diffusion der Metallionen der Metallsalzlösung geöffnet wird. Mit anderen Worten wird die Kunststoffoberfläche gleichsam membranartig ausgebildet bzw. in der Kunststoffoberfläche wird quasi eine Diffusionsmembran erzeugt. Milde Beizbedingungen meint also im Rahmen der Erfindung, dass die Beizbedingungen mit der Maßgabe eingestellt werden, dass lediglich die genannten kleinen Poren in der Kunststoffoberfläche erzeugt werden und Mikrokavernen bzw. innere Hohlräume in der Kunststoffoberfläche nicht entstehen. Erfindungsgemäß werden im Bereich der Kunststoffoberfläche Diffusionsöffnungen oder Diffusionskanäle erzeugt, die eine Tiefe $< 0,09 \mu\text{m}$, bevor-

zugt < 0,05 µm aufweisen.

[0012] Die erfindungsgemäße milde Beizbehandlung kann mit einer Beizlösung und/oder grundsätzlich auch durch Plasmabehandlung bzw. Plasmaätzen verwirklicht werden.

[0013] Vorzugsweise enthält eine zum Beizen eingesetzte Beizlösung zumindest ein Oxidationsmittel. Mildes Beizen meint im Rahmen der Erfindung auch, daß ein Oxidationsmittel in verhältnismäßig niedriger Konzentration verwendet wird. Als Oxidationsmittel kann Permanganat und/oder Peroxodisulfat und/oder Perjodat und/oder Peroxid eingesetzt werden. Nach einer Ausführungsform wird mit einer sauren Beizlösung gebeizt, die zumindest ein Oxidationsmittel enthält. Dabei wird vorzugsweise mit einer sauren wäßrigen Beizlösung gearbeitet, die Permanganat und Phosphorsäure (H_3PO_4) und/oder Schwefelsäure enthält. Als Permanganat wird zweckmäßigerweise Kaliumpermanganat verwendet. Sehr bevorzugt wird eine saure Beizlösung eingesetzt, die lediglich Phosphorsäure enthält oder hauptsächlich Phosphorsäure und lediglich wenig Schwefelsäure enthält. Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird die Beizbehandlung mit einer permanganathaltigen alkalischen wäßrigen Lösung durchgeführt. Auch hier wird vorzugsweise Kaliumpermanganat eingesetzt. Zweckmäßigerweise enthält die alkalische wäßrige Lösung Natronlauge. Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß die Art der eingesetzten Beizlösung in Abhängigkeit von dem behandelten Kunststofftyp gewählt wird. - Das Oxidationsmittel ist in der Beizlösung vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 0,6 mol/l enthalten. Zweckmäßigerweise enthält die Beizlösung 0,05 bis 0,6 mol/l Permanganat oder Persulfat. Es liegt auch im Rahmen der Erfindung, daß die Beizlösung 0,1 bis 0,5 mol/l Perjodat oder Wasserstoffperoxid enthält. Wie oben bereits dargelegt enthält die Beizlösung sehr bevorzugt Permanganat. Der Gehalt an Permanganat beträgt bevorzugt 1 g/l bis zur Löslichkeitsgrenze des Permanganates, vorzugsweise des Kaliumpermanganates.

[0014] Zweckmäßigerweise enthält eine Permanganatlösung 2 bis 15 g/l Permanganat, vorzugsweise 2 bis 15 g/l Kaliumpermanganat. Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß die Permanganatlösung ein Netzmittel enthält. - Wie vorstehend bereits dargelegt, kann ein mildes Beizen auch mit einer verdünnten wäßrigen Persulfatlösung oder Perjodatlösung oder einer verdünnten wäßrigen Peroxidlösung durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die milde Beizbehandlung mit einer Beizlösung unter Rühren durchgeführt. - Im Anschluß an das milde Beizen wird die Kunststoffoberfläche zweckmäßigerweise gespült, beispielsweise 1 bis 3 Min. in Wasser.

[0015] Nach sehr bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird die Behandlung mit der Metallsalzlösung gemäß 1.2) bei einer Temperatur von maximal 30° C, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 15 und 25° C durchgeführt. Es liegt somit im Rahmen der Erfindung, auch die Behandlung mit der Metallsalzlösung im Bereich der Raumtemperatur vorzunehmen. Die Behandlung mit der Metallsalzlösung findet zweckmäßigerweise ohne Rühren statt. Die Behandlungszeit beträgt vorzugsweise 30 Sek. bis 15 Min., bevorzugt 3 bis 12 Min.. - Vorzugsweise wird mit einer Metallsalzlösung gearbeitet, in der ein pH-Wert zwischen 7,5 und 12,5, vorzugsweise zwischen 8 und 12 eingestellt wird. Nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird mit einer Metallsalzlösung gearbeitet, die Ammoniak und/oder zumindest ein Amin enthält. Die vorstehend genannte pH-Wert-Einstellung kann mit Hilfe von Ammoniak erfolgen und in diesem Fall wird im Rahmen der Erfindung eine ammoniakalische Metallsalzlösung eingesetzt. Grundsätzlich liegt es jedoch auch im Rahmen der Erfindung, eine Metallsalzlösung zu verwenden, die ein oder mehrere Amine enthält. Die Metallsalzlösung kann beispielsweise Monoethanolamin und/oder Triethanolamin enthalten. Behandlung mit der Metallsalzlösung meint im Rahmen der Erfindung insbesondere Tauchen der Kunststoffoberfläche in die Metallsalzlösung.

[0016] Nach sehr bevorzugter Ausführungsform, der im Rahmen der Erfindung eine ganz besondere Bedeutung zukommt, wird mit einer Kobaltsalzlösung als Metallsalzlösung gearbeitet. Vorzugsweise enthält die Kobaltsalzlösung 0,1 bis 15 g/l Co(II)salz, bevorzugt 5 bis 12 g/l Co(II)salz. Zweckmäßigerweise enthält die Kobalt(II)-Lösung Kobalt(II)sulfat und/oder Kobalt(II)chlorid. Bevorzugt enthält die Kobalt(II)-Lösung 0,1 bis 15 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sehr bevorzugt 1 bis 10 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. - Nach sehr bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird mit einer Metallsalzlösung, insbesondere Kobaltsalzlösung gearbeitet, die zumindest ein Oxidationsmittel enthält. Bei dem Oxidationsmittel kann es sich beispielsweise um Wasserstoffperoxid handeln. Das Oxidationsmittel kann auch bereitgestellt werden, indem Luft in die Metallsalzlösung eingeblasen wird. Wenn nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung die Metallsalzlösung eine Kobalt(II)salzlösung ist, wird das Oxidationsmittel vorzugsweise mit der Maßgabe eingesetzt, daß zumindest ein Teil des Kobalt(II) zu Kobalt(III) oxidiert wird. - Im Anschluß an die Behandlung mit der Metallsalzlösung wird die Kunststoffoberfläche zweckmäßigerweise gespült.

[0017] Nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung findet zwischen den Verfahrensschritten 1.2) und 1.3) ein Tauchen der Kunststoffoberfläche in wäßrige alkalische Lösung statt.

[0018] Die Behandlungszeit bzw. Tauchzeit beträgt bevorzugt 10 Sek. bis 3. Min., sehr bevorzugt 0,5 bis 2 Min.. Vorzugsweise wird bei einer Tauchbadtemperatur von maximal 30° C, bevorzugt 15 bis 25° C, gearbeitet. Die alkalische wäßrige Lösung weist zweckmäßigerweise einen pH-Wert von 9 bis 14 auf. Das Tauchen in wäßriger alkalischer Lösung findet sehr bevorzugt in verdünnter Natronlauge statt. Es liegt im Rahmen der Erfindung zur Herstellung der wäßrigen alkalischen Lösung Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid und/oder Natriumcarbonat einzusetzen. Sehr bevorzugt enthält die wäßrige alkalische Lösung 5 bis 50 g/l Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Bevorzugt ist dabei die Konzentration an Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid um so höher, je höher die Metallsalzkonzentration der Metallsalz-

lösung ist. Grundsätzlich kann die Kunststoffoberfläche statt mit einer wäßrigen alkalischen Lösung auch mit einer wäßrigen sauren Tauchlösung behandelt werden. - Es liegt im Rahmen der Erfindung, im Anschluß an die Tauchbehandlung eine Spülung mit Wasser bzw. destilliertem Wasser durchzuführen.

[0019] Nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird die Kunststoffoberfläche gemäß Verfahrensschritt 1.3) mit einer alkalischen Lösung eines Alkalimetallsulfids behandelt. Es kann auch ein Ammoniumsulfid eingesetzt werden. Bei dem Sulfid kann es sich beispielsweise um ein Monosulfid, ein Disulfid, ein Trisulfid, ein Tetrasulfid oder um ein Polysulfid handeln. Nach bevorzugter Ausführungsform wird ein Alkalimetallmonosulfid (M_2S ; M = Alkalimetall) verwendet, zweckmäßigerweise Natriumsulfid (Na_2S). Die Konzentration des Alkalimetallmonosulfids, vorzugsweise des Natriumsulfids, beträgt bevorzugt 0,5 bis 10 g/l, sehr bevorzugt 2 bis 8 g/l. Zweckmäßigerweise enthält die alkalische Lösung des Alkalimetallsulfids 5 bis 25 g/l Natriumhydroxid, beispielsweise 10 g/l Natriumhydroxid. Die Behandlung mit der Sulfidlösung erfolgt bevorzugt über einen Zeitraum von 15 Sek. bis 5 Min., sehr bevorzugt 30 Sek. bis 2 Min.. - Die Behandlung mit der Sulfidlösung gemäß Verfahrensschritt 1.3) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von maximal 30° C, bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 15 und 25° C durchgeführt. - Im Anschluß an die Behandlung mit der Sulfidlösung wird zweckmäßigerweise gespült, beispielsweise 1 bis 3 Min. mit kaltem Wasser.

[0020] Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß der Metallsalzlösung, vorzugsweise Kobaltsalzlösung und/oder der Sulfidlösung ein Komplexbildner zur Stabilisierung der entsprechenden Lösung zugesetzt ist. Die Metallsalzlösung kann somit das Metall zumindest teilweise in Form eines Metallkomplexes enthalten. Es liegt fernerhin im Rahmen der Erfindung, daß der Metallsalzlösung und/oder Sulfidlösung ein Netzmittel zugesetzt ist, damit eine bessere Benetzung der Kunststoffoberfläche stattfindet.

[0021] Im Rahmen der Erfindung kann mit einer Sulfidlösung gearbeitet werden, die zumindest eine Substanz aus der Gruppe "Alkohol, Diol, Polyol, Polyalkanglykol, Polyalkenglykol, gel-/solbildende Substanz wie Kieselsäuregel oder Aluminiumoxidgel" enthält. Es liegt im Rahmen der Erfindung, Mischungen dieser Substanzen in der Sulfidlösung einzusetzen. - Es kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch mit einer Metallsalzlösung, vorzugsweise Kobaltsalzlösung gearbeitet werden, die zumindest eine Substanz aus der Gruppe "Alkohol, Diol, Polyol, Polyalkanglykol, Polyalkenglykol, gel-/solbildende Substanz wie Kieselsäuregel oder Aluminiumoxidgel" enthält. Es liegt im Rahmen der Erfindung, Mischungen der genannten Substanzen in der Metallsalzlösung einzusetzen.

[0022] Nach sehr bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird zwischen dem Verfahrensschritt 1.3) und dem Verfahrensschritt 1.4) eine Trocknung der Kunststoffoberfläche durchgeführt. Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß die Trocknung durch eine Temperaturbehandlung der Kunststoffoberfläche (bei erhöhter Temperatur) verwirklicht wird. Vorzugsweise erfolgt die Metallisierung der Kunststoffoberfläche erst im Anschluß an die Trocknung. Grundsätzlich kann bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Behandlung mit der Metallsalzlösung und/oder die Behandlung mit der Sulfidlösung wiederholt werden. Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß bei mehrfacher Behandlung mit der Sulfidlösung die Kunststoffoberfläche im Anschluß an jede Behandlung getrocknet wird.

[0023] Nach dem Verfahrensschritt 1.3) kann die Direktmetallisierung der Kunststoffoberfläche erfolgen. Nach sehr bevorzugter Ausführungsform, der im Rahmen der Erfindung besondere Bedeutung zukommt, wird die Kunststoffoberfläche gemäß Verfahrensschritt 1.4) in einem Nickelbad vernickelt. Insoweit kann eine elektrolytische Direktmetallisierung durchgeführt werden. Eine elektrochemische Vernickelung findet vorzugsweise in einem Watts-Elektrolyten statt. Die Behandlungszeit beträgt dabei zweckmäßigerweise 10 bis 15 Min. und die Elektrolyt-Temperatur beträgt bevorzugt 30 bis 40° C. Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß bei der elektrochemischen Vernickelung mit einer Anfangsstromdichte von 0,3 A/dm² gearbeitet wird, wobei die Stromdichte später bis zu 3 A/dm² gesteigert wird. So kann durch elektrolytische Metallisierung eine Nickelschicht auf die Kunststoffoberfläche aufgebracht werden.

[0024] Der Erfindung liegt zunächst die Erkenntnis zugrunde, daß durch das erfindungsgemäße milde Beizen die Kunststoffoberfläche so manipuliert wird, daß letztendlich überraschenderweise eine sehr feste Haftung der aufgetragenen Metallschicht auf der Kunststoffoberfläche erreicht wird. Diese fest haftenden Metallschichten weisen eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit auf und bestehen dementsprechend alle üblichen Temperaturwechselschocks. Der Erfindung liegt weiterhin die Erkenntnis zugrunde, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in relativ kurzer Zeit Bedingungen erzielt werden können, die für das nachträgliche Aufbringen der Metallschicht bzw. Nickelschicht optimal geeignet sind. Wenngleich es grundsätzlich im Rahmen der Erfindung liegt, die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte zu wiederholen und insbesondere die Verfahrensschritte 1.2) und 1.3) zu wiederholen, sind optimale Ergebnisse überraschenderweise auch ohne Wiederholung dieser Verfahrensschritte erzielbar. Im Rahmen der Erfindung werden mit geringem Aufwand und geringem Materialeinsatz qualitativ hochwertige Metallschichten, insbesondere Nickelschichten auf der Kunststoffoberfläche erhalten. Hierzu ist auch kein besonderer apparativer Aufwand erforderlich und grundsätzlich können herkömmliche bzw. übliche Vorrichtungen eingesetzt werden. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in vorteilhafter Weise lediglich ein geringer Platzbedarf notwendig. Außerdem ist der Zeitaufwand zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gering, so daß sich gegenüber den bekannten Verfahren auch eine beachtliche Zeitersparnis ergibt. Das Verfahren läßt sich fernerhin auf einfache Weise funktions-sicher steuern, was sich letztendlich auf die Qualität der Metallschichten auswirkt. Von besonderer Bedeutung ist im Rahmen der Erfindung, daß bei Durchführung der erfindungsgemäßen Maßnahmen überraschenderweise eine Viel-

zahl von verschiedenen Kunststoffen effektiv und funktionssicher metallisiert werden kann. Dies ist insofern überraschend, als bei den bislang bekannten Verfahren lediglich ganz bestimmte wenige Kunststoffe zufriedenstellend metallisiert werden konnten. Zunächst läßt sich reines ABS problemlos und optimal mit dem erfindungsgemäßen Verfahren metallisieren. Dies gilt auch für ABS/PC-Blends und insbesondere auch für ABS/PC-Blends mit relativ hohem PC-Anteil (PC: Polycarbonat). Reines PC ist ebenfalls problemlos mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens metallisierbar. Eine solche effektive und funktionssichere Metallisierung ist überraschenderweise aber auch bei vielen anderen Kunststoffen möglich, unter anderem insbesondere auch bei den folgenden Kunststoffen: POM (Polyoxymethylen), PEEK (Polyetheretherketon), PP (Polypropylen).

[0025] Dadurch, daß erfindungsgemäß ein Beizen der Kunststoffoberfläche bei hohen Temperaturen nicht erforderlich ist, wird außerdem eine Energieersparnis erreicht. Da lediglich milde Beizbedingungen erforderlich sind, können in sehr variabler Weise die verschiedensten Beizlösungen eingesetzt werden, so daß das erfindungsgemäße Verfahren auch in dieser Hinsicht keinen Einschränkungen unterliegt. Aufgrund der erfindungsgemäß einzustellenden milden Beizbedingungen kann in vorteilhafter Weise auch auf aggressive Beizlösungsbestandteile, beispielsweise auf Chromsäure, verzichtet werden. - Dadurch, daß bevorzugt zumindest die Verfahrensschritte 1.1), 1.2) und 1.3) bei einer Temperatur von maximal 30° C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 bis 25° C, durchgeführt werden, sind für die Verwirklichung des erfindungsgemäßen Verfahrens insgesamt nur milde Bedingungen erforderlich, was unter anderem eine beachtliche Energieersparnis bedingt. Im übrigen werden bei den milden Bedingungen auch unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend vermieden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine sehr selektive Metallisierung der Kunststoffoberflächen erreicht werden. Hervorzuheben ist, daß eine Gestellbelegung bei Durchführung des Verfahrens funktionssicher vermieden werden kann.

[0026] Nachfolgend wird der Verfahrensablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand eines Beispiels erläutert: Je nach dem zu metallisierenden Kunststofftyp wird entweder eine saure Beizlösung oder eine alkalische Beizlösung eingesetzt. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zum milden Beizen eine saure Beizlösung eingesetzt, die 100 bis 300 ml/l Wasser, 700 bis 900 ml/l konzentrierte Phosphorsäure und 3 bis 7 g/l Kaliumpermanganat enthält. Gemäß einem Ausführungsbeispiel besteht die saure Beizlösung aus 74 Gew.-% Phosphorsäure, 26 Gew.-% Wasser und 5 g Kaliumpermanganat. Nach einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird zum milden Beizen eine alkalische Beizlösung eingesetzt, die zweckmäßigerweise 20 bis 40 g/l Natriumhydroxid und 5 bis 15 g/l Kaliumpermanganat enthält. Gemäß einem Ausführungsbeispiel besteht die alkalische wäßrige Beizlösung aus 30 g/l Natriumhydroxid und 10 g/l Kaliumpermanganat. Mit der vorstehend erläuterten sauren Beizlösung oder der alkalischen Beizlösung wird vorzugsweise bei Raumtemperatur und über eine Behandlungszeit von 10 Min. gebeizt. Im Anschluß an die Beizbehandlung wird die Kunststoffoberfläche zweckmäßigerweise mit Wasser gespült. - Fernerhin wird nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung eine ammoniakalische Metallsalzlösung verwendet, die 0,1 bis 12 g/l Kobalt(II)sulfat sowie 10 bis 50 ml/l 25%ige Ammoniaklösung enthält. Mit der Kobaltsalzlösung wird vorzugsweise bei Raumtemperatur aktiviert und zwar während einer Behandlungszeit von 5 bis 10 Min.. Zweckmäßigerweise wird die Kunststoffoberfläche im Anschluß an die Aktivierung mit der Kobaltsalzlösung mit Wasser gespült. - Für die wäßrige alkalische Lösung, in die vorzugsweise im Anschluß an die Behandlung mit der Metallsalzlösung getaucht wird, werden 10 bis 50 g/l Natriumhydroxid in Wasser aufgelöst. Nach einem Ausführungsbeispiel wird eine wäßrige alkalische Lösung mit 20 g/l Natriumhydroxid eingesetzt. Das Tauchen in die wäßrige alkalische Lösung findet zweckmäßigerweise bei Raumtemperatur und über einen Behandlungszeitraum von 0,5 bis 2 Min. statt. - Vorzugsweise wird als Sulfidlösung eine alkalische Sulfidlösung eingesetzt, die 0,5 bis 10 g/l Natriumsulfid (Na_2S) enthält sowie zweckmäßigerweise 5 bis 25 g/l Natriumhydroxid. Nach einem bevorzugten Ausführungsbeispiel wird eine alkalische Alkalisulfidlösung eingesetzt, die 5 g/l Natriumsulfid (Na_2S) sowie 10 g/l Natriumhydroxid enthält. Vorzugsweise wird die Sulfidbehandlung bei Raumtemperatur und während eines Behandlungszeitraumes von 0,5 bis 5 Min. durchgeführt. Zweckmäßigerweise wird die Kunststoffoberfläche im Anschluß an die Sulfidbehandlung mit Wasser gespült. Es liegt im Rahmen der Erfindung, daß die Kunststoffoberfläche vor der Metallisierung, insbesondere Vernickelung, getrocknet wird.

[0027] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von sechs Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Ausführungsbeispiele 1 und 2 entsprechen dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiele), während die Ausführungsbeispiele 3 bis 6 das erfindungsgemäße Verfahren verdeutlichen. In den Ausführungsbeispielen 1, 3 und 5 wurden Scheiben aus ABS-Kunststoff mit einer Oberfläche von 50 cm² eingesetzt, während in den Ausführungsbeispielen 2, 4 und 6 formgepreßte Produkte aus schlagfestem Polystyrol mit einer Oberfläche von 70 cm² eingesetzt wurden. Nachfolgend entspricht die Angabe "M" der Konzentrationsangabe "mol/l".

Ausführungsbeispiel 1:

[0028] Scheiben aus ABS-Kunststoff mit einer Oberfläche von 50 cm² wurden für 3 Min. bei 70° C in einer Beizlösung aus 4 M H_2SO_4 und 3,5 M CrO_3 gebeizt. Dann wurde mit Wasser gespült. Anschließend wurden die Kunststoffgegenstände für 30 Sek. in einer ammoniakalischen Lösung mit 0,5 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ behandelt, die einen pH-Wert von 9,5

und eine Temperatur von 20° C aufwies. Dann wurden die Kunststoffgegenstände für 20 Sek. in destilliertes Wasser getaucht und danach für 30 Sek. mit einer Sulfidlösung behandelt, die 0,1 M Na_2S_2 enthielt und die eine Temperatur von 20° C aufwies. Nach dieser Behandlung wurden die Kunststoffgegenstände wieder mit kaltem Wasser gewaschen. Darauf schloß sich die elektrochemische Vernickelung an. Hierzu wurde für 15 Min. in einem Watts-Elektrolyten behandelt, in dem 1,2 M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,2 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 0,5 M H_3BO_3 enthalten waren. Die Anfangsstromstärke betrug 0,3 A/dm² und die Vernickelung wurde bei 40° C durchgeführt.

Ausführungsbeispiel 2:

[0029] Formgepreßte Gegenstände aus schlagfestem Polystyrol mit einer Oberfläche von 70 cm² wurden für 30 Sek. in einer Beizlösung gebeizt die 15 M H_2SO_4 und 0,1 M CrO_3 enthielt und eine Temperatur von 20° C aufwies. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen und daraufhin für 30 Sek. in eine Emulsion aus 0,2 g/l Xylol und 0,2 g/l Sintanol bei 20° C getaucht. Nach der Beizbehandlung wurden die Gegenstände mit destilliertem Wasser gewaschen. Im Anschluß daran wurden die Gegenstände für 30 Sek. in einer Metallsalzlösung behandelt, die 0,5 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ enthielt und in der mit Monoethanolamin ein pH-Wert von 9,8 eingestellt war. Die Temperatur der Lösung betrug 20° C. Danach wurden die Gegenstände für 20 Sek. in destilliertes Wasser getaucht und im Anschluß daran für 30 Sek. mit einer Sulfidlösung behandelt, in der 0,1 M Na_2S enthalten war und die eine Temperatur von 20° C aufwies. Anschließend wurde die Behandlung in der Metallsalzlösung und die anschließende Behandlung mit der Sulfidlösung in der oben beschriebenen Reihenfolge wiederholt. Nach dieser Behandlung wurden die Gegenstände mit destilliertem Wasser gespült und elektrochemisch in einem Watts-Elektrolyten gemäß Ausführungsbeispiel 1 vernickelt.

Ausführungsbeispiel 3:

[0030] Die Oberfläche der ABS-Kunststoffteile wurde bei Raumtemperatur in einer Lösung mit 15 M H_2SO_4 und 0,05 M KMnO_4 gebeizt. Nach dem Beizen wurden die Gegenstände mit Wasser gespült und daraufhin über einen Zeitraum von 10 Min. in einer ammoniakalischen Lösung behandelt, die 0,1 M CoSO_4 enthielt und einen pH-Wert von 10 sowie eine Temperatur von 20° C aufwies. Dann wurden die Gegenstände mit Wasser behandelt, das mit H_2SO_4 bis zu einem pH-Wert von 1 angesäuert war. Im Anschluß daran wurde für einen Zeitraum von 30 Sek. mit einer Sulfidlösung behandelt, die 0,01 M Na_2S_2 enthielt. Nach dieser Behandlung wurden die Gegenstände mit destilliertem Wasser gespült, getrocknet und dann elektrochemisch in einem Watts-Elektrolyten gemäß Ausführungsbeispiel 1 vernickelt.

Ausführungsbeispiel 4:

[0031] Die Oberfläche der Gegenstände aus schlagfestem Polystyrol wurde für einen Zeitraum von 10 Min. bei Raumtemperatur mit einer Lösung gebeizt, die 17 M H_2SO_4 und 1 M H_2O_2 enthielt. Nach dem Beizen wurden die Gegenstände mit Wasser gespült und daraufhin für 10 Min. in einer Lösung behandelt, die 0,01 M CoF_3 und Monoethanolamin bis zu einem pH-Wert von 8 bei einer Temperatur von 20° C enthielt. Dann wurden die Gegenstände für 20 Sek. in eine wäßrige alkalische Lösung getaucht, die soviel Natriumhydroxid enthielt, daß sie einen pH-Wert von 14 aufwies. Anschließend wurde für 30 Sek. mit einer Sulfidlösung behandelt, die 0,05 M K_2S_4 enthielt. Die behandelten Gegenstände wurden daraufhin mit destilliertem Wasser gespült, getrocknet und dann wurde elektrochemisch für 15 Min. in einem Watts-Elektrolyten gemäß Ausführungsbeispiel 1 vernickelt.

Ausführungsbeispiel 5:

[0032] Die Oberflächen der ABS-Kunststoffgegenstände wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung gebeizt, die 13 M H_3PO_4 und 0,5 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ enthielt. Nach dem Beizen wurden die Gegenstände mit Wasser gespült. Daraufhin wurden sie für 10 Min. in einer Lösung behandelt, die 0,25 M CoSO_4 und Triethanolamin bis zu einem pH-Wert von 9 bei 20° C enthielt. Danach wurden die Gegenstände in eine wäßrige alkalische Lösung getaucht, die mit Natriumcarbonat auf einem pH-Wert von 9 eingestellt war. Im Anschluß daran wurde für 30 Sek. in einer Sulfidlösung behandelt, die 0,02 K_2S_3 enthielt. Nach der Behandlung wurden die Kunststoffgegenstände mit destilliertem Wasser gespült, getrocknet und anschließend über einen Zeitraum von 15 Min. elektrochemisch in einem Watts-Elektrolyten gemäß Ausführungsbeispiel 1 vernickelt.

Ausführungsbeispiel 6:

[0033] Die Oberfläche der Gegenstände aus schlagfestem Polystyrol wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung gebeizt, die 17 M H_2SO_4 und 0,5 M KJO_4 enthielt. Nach dem Beizen wurden die Gegenstände mit Wasser gespült und anschließend für 10 Min. in einer Lösung behandelt, die 0,01 M CoF_3 enthielt und in der mit Ammoniak ein pH-Wert

EP 1 001 052 B1

von 12 eingestellt war und die eine Temperatur von 20° C aufwies. Dann wurden die Gegenstände für 20 Sek. in eine saure Lösung getaucht, bei der mit Hilfe von Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt war. Im Anschluß daran wurden die Gegenstände für 30 Sek. in einer Sulfidlösung behandelt, die 0,01 M Na₂S enthielt. Nach dieser Behandlung wurden die Gegenstände mit destilliertem Wasser gespült, getrocknet und im Anschluß daran elektrochemisch in einem Watts-Elektrolyten gemäß Ausführungsbeispiel 1 für 15 Min. vernickelt.

[0034] Die Daten zu den nach den Ausführungsbeispielen 1 bis 6 durchgeführten Verfahren sowie die Eigenschaften der erhaltenen Metallbeschichtungen sind der nachfolgenden Tabelle entnehmbar.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Ausführungsbeispiel	1	2	3	4	5	6
Kunststoff	ABS	schlagfestes Polystyrol	ABS	schlagfestes Polystyrol	ABS	schlagfestes Polystyrol
Beizlösung	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_3$		$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{KMnO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{KJO}_4$
Metallsalzlösung:						
Metall	Cu	Cu	Co	Co	Co	Co
Metallionenkonzentration (M)	0,5	0,5	0,01	0,01	0,25	0,01
pH-Wert	9,5	9,8	10,0	8,0	9,0	12,0
Sulfid	Na_2S_2	Na_2S	Na_2S_2	K_2S_4	K_2S_3	Na_2S
Sulfidkonzentration in der Sulfidkonzentration (M)	0,01	0,1	0,01	0,05	0,02	0,1
Anzahl der Behandlungen in der Metallsalzlösung und der Sulfidlösung	1	2	1	1	1	1
Bedeckung der Kunststoffoberfläche durch die Nickelschicht: vollständig (+) oder unvollständig (-)	-	-	+	+	+	+
Ausbreitungsgeschwindigkeit des galvanischen Nickelüberzuges vom Kontakt ausgehend (cm/min)	0	0,3-0,4	3-4	4-5	2-3	3-4
Ebenheit des Nickelüberzuges	-	uneben	eben	eben	eben	eben
Kunststoffmetallisierung selektiv (+) oder nicht selektiv (-)	-	-	+	+	+	+

Patentansprüche

1. Verfahren zur Metallisierung einer Kunststoffoberfläche, wobei die folgenden Verfahrensschritte nacheinander durchgeführt werden:

1.1) die Kunststoffoberfläche wird einer Beizbehandlung unter milden Beizbedingungen unterzogen, wobei diese milden Beizbedingungen so eingestellt werden, dass an der Kunststoffoberfläche lediglich kleine Öffnungen oder Kanäle erzeugt werden, die eine Tiefe $< 0,09 \mu\text{m}$ aufweisen,

1.2) im Anschluss daran wird die Kunststoffoberfläche mit einer Metallsalzlösung behandelt, die zumindest ein Salz aus der Gruppe "Kobaltsalz, Silbersalz, Zinnsalz, Bleisalz" enthält,

1.3) die Kunststoffoberfläche wird mit einer Sulfidlösung behandelt,

1.4) letztendlich wird die Kunststoffoberfläche in einem Metallisierungsbad metallisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Beizbehandlung bei einer Temperatur von maximal 40°C , vorzugsweise maximal 30°C , während eines Behandlungszeitraumes von 3 bis 15 Min., vorzugsweise 5 bis 10 Min., durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Beizbehandlung bei Temperaturen von über 40°C bis 95°C , vorzugsweise von über 30°C bis 90°C während eines Behandlungszeitraumes von 15 Sek. bis 5 Min., vorzugsweise von 0,5 bis 3 Min., durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei mit einer sauren Beizlösung, die zumindest ein Oxidationsmittel enthält, gebeizt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei mit einer sauren wässrigen Beizlösung, die Permanganat und Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure enthält, gearbeitet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Beizbehandlung mit einer permanganathaltigen alkalischen wässrigen Lösung durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Behandlung mit der Metallsalzlösung bei einer Temperatur von maximal 30°C , vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 15°C und 25°C , durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei mit einer Metallsalzlösung gearbeitet wird, in der ein pH-Wert zwischen 7,5 und 12,5, vorzugsweise zwischen 8 und 12, eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei mit einer Metallsalzlösung gearbeitet wird, die Ammoniak und/oder zumindest ein Amin enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei mit einer Kobaltsalzlösung als Metallsalzlösung gearbeitet wird und die Kobaltsalzlösung 0,1 bis 15 g/l Kobalt(II)salz, bevorzugt 0,5 bis 12 g/l Kobalt(II)salz enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei mit einer Metallsalzlösung, insbesondere Kobaltsalzlösung gearbeitet wird, die zumindest ein Oxidationsmittel enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei zwischen den Verfahrensschritten 1.2) und 1.3) ein Tauchen der Kunststoffoberfläche in eine wässrige alkalische Lösung durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei im Verfahrensschritt 1.3) die Kunststoffoberfläche mit einer alkalischen Lösung eines Alkalimetallsulfids behandelt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Behandlung mit der Sulfidlösung gemäß Verfahrensschritt 1.3) bei einer Temperatur von maximal 30°C , vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 15°C und 25°C durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei zwischen dem Verfahrensschritt 1.3) und dem Verfahrensschritt 1.4) eine Trocknung der Kunststoffoberfläche durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Kunststoffoberfläche gemäß Verfahrensschritt 1.4) in einem Nickelbad vernickelt wird.

Revendications

1. Procédé de métallisation d'une surface de matière plastique dans lequel on réalise les étapes de procédés suivants, l'une après l'autre :
 - 1.1) la surface de matière plastique est soumise à un traitement par décapage dans des conditions de décapage douces, ces conditions de décapage douces étant ajustées de telle façon à produire uniquement de petites ouvertures ou canaux sur la surface de matière plastique, qui présentent une profondeur $< 0,09 \mu\text{m}$,
 - 1.2) faisant suite à cela, la surface de matière plastique est traitée par une solution de sel métallique, qui contient au moins un sel issu du groupe "sel de cobalt, sel d'argent, sel d'étain, sel de plomb",
 - 1.3) la surface de matière plastique est traitée par une solution de sulfure,
 - 1.4) finalement la surface de matière plastique est métallisée dans un bain de métallisation.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le traitement par décapage, est réalisé à une température de 40°C au maximum, de préférence de 30°C au maximum pendant une durée de traitement de 3 à 15 min, de préférence de 5 à 10 min.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le traitement par décapage a lieu à des températures de plus de 40°C jusqu'à 95°C , de préférence de plus de 30°C jusqu'à 90°C , pendant une durée de traitement de 15 s à 5 min, de préférence de 0,5 à 3 min.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le décapage se réalise avec une solution de décapage acide qui contient au moins un agent d'oxydation.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on travaille avec une solution de décapage aqueuse acide qui contient du permanganate et de l'acide phosphorique et/ou de l'acide sulfurique.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le traitement par décapage est réalisé avec une solution aqueuse alcaline contenant un permanganate.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le traitement par la solution de sel métallique est réalisé à une température de 30°C au maximum, de préférence à une température comprise entre 15°C et 25°C .
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel on travaille avec une solution de sel métallique, dans laquelle est ajustée une valeur de pH comprise entre 7,5 et 12,5, de préférence comprise entre 8 et 12.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel on travaille avec une solution de sel métallique, qui contient de l'ammoniaque et/ou au moins une amine.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel on travaille avec une solution de sel de cobalt en tant que solution de sel métallique, et la solution de sel de cobalt contient 0,1 à 15 g/l de sel de cobalt (II), de préférence 0,5 à 12 g/l de sel de cobalt(II).
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel on travaille avec une solution de sel métallique, en particulier une solution de sel de cobalt, qui contient au moins un agent d'oxydation.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel entre les étapes de procédé 1.2) et 1.3) une immersion de la surface de matière plastique est réalisée dans une solution aqueuse alcaline.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel dans l'étape de procédé 1.3) la surface de matière plastique est traitée par une solution aqueuse alcaline d'un sulfure de métal alcalin.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le traitement par la solution de sulfure selon l'étape de procédé 1.3) est réalisé à une température de 30°C au maximum, de préférence à une température comprise entre 15°C et 25°C.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel un séchage de la surface de matière plastique est réalisé entre l'étape de procédé 1.3) et l'étape de procédé 1.4).

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel la surface de matière plastique est nickelée selon l'étape de procédé 1.4) dans un bain de nickel.

Claims

1. Method of metallisation of a plastic surface, in which the following method steps are carried out successively:

1.1) the plastic surface is subjected to an etching treatment under mild etching conditions, these mild etching conditions being set to that only small openings or channels with a depth $< 0.09 \mu\text{m}$ are produced on the plastic surface,

1.2) following this, the plastic surface is treated with a metal salt solution containing at least one salt from the group including cobalt salt, silver salt, tin salt and lead salt,

1.3) the plastic surface is treated with a sulphide solution,

1.4) finally, the plastic surface is metallised in a metallisation bath.

2. Method as claimed in Claim 1, in which the etching treatment is carried out at a maximum temperature of 40°C, preferably a maximum of 30°C, during a treatment time of 3 to 15 minutes, preferably 5 to 10 minutes.

3. Method as claimed in Claim 1, in which the etching treatment is carried out at temperatures of over 40°C to 95°C, preferably from over 30°C to 90°C, during a treatment time of 15 seconds to 5 minutes, preferably 0.5 to 3 minutes.

4. Method as claimed in one of Claims 1 to 3, in which etching is carried out using an acidic etching solution containing at least one oxidising agent.

5. Method as claimed in one of Claims 1 to 4, in which an acidic aqueous etching solution is used which contains permanganate and phosphoric acid and/or sulphuric acid.

6. Method as claimed in one of Claims 1 to 5, in which the etching treatment is carried out with an alkaline aqueous solution containing permanganate.

7. Method as claimed in one of Claims 1 to 6, in which the treatment with the metal solution is carried out at a temperature of at most 30°C, preferably at a temperature between 15 and 25°C.

8. Method as claimed in one of Claims 1 to 7, in which a metal salt solution is used in which a pH value between 7.5 and 12.5, preferably between 8 and 12, is set.

9. Method as claimed in one of Claims 1 to 8, in which a metal salt solution is used which contains ammonia and/or at least one amine.

10. Method as claimed in one of Claims 1 to 9, in which a cobalt salt solution is used as the metal solution, and the cobalt salt solution contains 0.1 to 15 g/l cobalt(II) salt, preferably 0.5 to 12 g/l cobalt(II) salt.

11. Method as claimed in one of Claims 1 to 10, in which a metal salt solution, particularly a cobalt salt solution, is used which contains at least one oxidising agent.

12. Method as claimed in one of Claims 1 to 11, in which between the method steps 1.2) and 1.3) an immersion of the plastic surface in an aqueous alkaline solution is carried out.

EP 1 001 052 B1

13. Method as claimed in one of Claims 1 to 12, in which in the method step 1.3) the plastic surface is treated with an alkaline solution of an alkali metal sulphide.

5 14. Method as claimed in one of Claims 1 to 13, in which the treatment with the sulphide solution is carried out according to the method step 1.3) at a temperature of at most 30°C, preferably at a temperature between 15 and 25°C.

15. Method as claimed in one of Claims 1 to 14, in which between the method step 1.3) and the method step 1.4) drying of the plastic surface is carried out.

10 16. Method as claimed in one of Claims 1 to 15, in which the plastic surface is nickel-plated in a nickel bath according to the method step 1.4).

15

20

25

30

35

40

45

50

55