

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 281 793 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

05.02.2003 Patentblatt 2003/06

(51) Int Cl.7: **C25D 5/56**

(21) Anmeldenummer: **02015300.3**

(22) Anmeldetag: **10.07.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **ENTHONE INC.**

West Haven, Connecticut 06516 (US)

(72) Erfinder: **Königshofen, Andreas Johannes Dr.**

50827 Köln (DE)

(30) Priorität: **04.08.2001 DE 10138446**

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte**

Kaiser-Friedrich-Ring 70

40547 Düsseldorf (DE)

(54) Verfahren zur Metallisierung von Kunststoffoberflächen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung von verschiedenen Kunststoffoberflächen, bei dem die Kunststoffoberfläche gebeizt, aktiviert und im Anschluß galvanisiert wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die zu metallisierende Kunststoffoberfläche vor der Aktivierung zeitweise in eine Lösung getaucht wird, welche wenigstens 0,1 bis 100g/l Permanganat, 0,001 bis 10g/l eines Netzmittels, sowie 1 bis 100g/l eines Puffers enthält, welcher in einem pH-Bereich

von 2 bis 12 arbeitet. Durch die Vorbehandlung mit der Lösung wird die Kunststoffoberfläche derart verändert, daß die eigentliche Aktivierung wesentlich effektiver erfolgen kann, so daß es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ermöglicht wird, nicht nur unterschiedliche Kunststoffe effektiver und kostengünstiger zu metallisieren, die Metallisierung von nicht oder nur unzufrieden metallisierbarer Kunststoffe wird ermöglicht.

EP 1 281 793 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung einer Kunststoffoberfläche, wobei die Kunststoffoberfläche gebeizt, aktiviert und im Anschluß galvanisiert wird.

[0002] Verfahren zur Direktmetallisierungen von Kunststoffoberflächen sind im Stand der Technik bekannt. Sie dienen dazu, dem jeweiligen Kunststoff besondere Eigenschaften zu verleihen. Besonders zur Erzeugung eines dekorativen Aussehens werden Kunststoffe galvanisiert.

[0003] Bei den bekannten Verfahren wird die Kunststoffoberfläche zunächst gebeizt, um diese aufzurauen bzw. chemisch zu verändern. Dies kann beispielsweise mittels Chromsäure, Chromschwefelsäure oder saurer bzw. alkalischer Permanganatbeize oder mittels einer Plasmabehandlung erfolgen. Auch andere oxidierende Beizen sind im Stand der Technik bekannt. Durch den Beizvorgang wird die Kunststoffoberfläche derart aufgeraut bzw. chemisch verändert, daß eine Haftung zwischen Kunststoff und Metallüberzug ermöglicht wird. Die gebeizten Kunststoffteile werden gespült und im Anschluß daran aktiviert. Im Stand der Technik sind unterschiedliche Methoden zur Aktivierung der Kunststoffoberfläche bekannt. So ist beispielsweise bekannt, die Kunststoffoberfläche mit Edelmetallen wie beispielsweise kolloidalem Palladium, ionogenem Palladium oder Silberkolloiden zu aktivieren. Es ist auch bekannt, Metalle als Aktivatoren einzusetzen, die schwer lösliche Sulfide und Polysulfide bilden, wobei insbesondere Zinn, Blei, Silber, Kobalt, Mangan und Kupfer geeignet sind und dafür verwendet werden.

[0004] Im Anschluß an die Aktivierung erfolgt entweder ein stromloses Metallisieren der Oberfläche als Leitschicht sowie anschließend der elektrolytische Schichtaufbau oder direkt eine galvanische Metallabscheidung.

[0005] Mischpolymerisate aus Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) sind zum Galvanisieren wegen ihrer Kautschukphase besonders geeignet und werden neben ABS-Polycarbonat-Blends vornehmlich metallisiert. Andere Kunststoffe wie Polyacetal, Polysulfon, Polycarbonat, Polystyrol, Polyamid, Polypropylen oder Polyphenyloxid können mit den bekannten Verfahren entweder gar nicht oder nur mit erhöhten Aufwand und somit kostenintensiv metallisiert werden. Die bekannten Verfahren weisen den Nachteil auf, daß höher dotierte ABS-PC Blends (über 45% PC-Anteil) sowie andere Kunststofftypen nur mit erhöhtem Aufwand galvanisiert werden können, sofern überhaupt möglich. Dafür werden, um eine einigermaßen zufriedenstellende Metallschicht zu erhalten, einige Verfahrensschritte, insbesondere der Aktivierungsschritt, mehrfach hintereinander durchgeführt. Dies ist nicht nur zeitintensiv, sondern führt zu einer unvorteilhaften Kostenerhöhung. Zwar ist es mit einigen Verfahren möglich, durch Abstimmung der Beize auf den jeweils zu metallisierenden Kunststofftyp und andere aufwendige Verfahrens Anpassun-

gen, die Kunststoffoberflächen zu metallisieren, jedoch sind die Ergebnisse nicht ausreichend reproduzierbar und die Haftung ist nicht zufriedenstellend. Daher ist die Direktmetallisierung von unterschiedlichen Kunststoffoberflächen bislang nur eingeschränkt möglich.

[0006] Die bekannten Verfahren sind ferner oftmals äußerst störanfällig und es müssen ganz bestimmte Arbeitsbedingungen genauestens eingehalten werden, um zu gewährleisten, daß die Kunststoffoberfläche optimal vorbereitet wird, um eine funktionssichere Haftung der Metallschicht auf der Kunststoffoberfläche zu gewährleisten. Daher sind genaueste Kontrollen vonnöten, um die Ausschußraten gering zu halten. Insbesondere zu lange Beizzeiten rauhen die Oberfläche zu stark auf und verändern diese nachteilig.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Metallisierung von Kunststoffoberflächen bereitzustellen, mit dem bei einfacher Verfahrensführung die Galvanisierfähigkeit von Kunststoffen verbessert wird, bzw. es ermöglicht wird, eine Vielzahl von Kunststoffen funktionssicher und reproduzierbar zu metallisieren.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die zu metallisierende Kunststoffoberfläche vor der Aktivierung zeitweise in eine Lösung getaucht wird, welche wenigstens 0,1 bis 100g/l Permanganat, 0,001 bis 10g/l eines Netzmittels, sowie 1 bis 100g/l eines Puffers enthält, welcher in einem pH-Bereich von 2 bis 12 arbeitet.

[0009] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein zusätzlicher Behandlungsschritt eingeführt, welcher im Anschluß an das Beizen bzw. Neutralisieren der Kunststoffoberfläche, jedoch vor der eigentlichen Aktivierung durch beispielsweise Palladium-Aktivatoren oder Metallkomplex-Aktivatoren erfolgt. Dabei wird die zu metallisierende Kunststoffoberfläche in eine Lösung getaucht, welche wenigstens 0,1 bis 100g/l Permanganat, 0,001 bis 10g/l eines Netzmittels, sowie 1 bis 100g/l eines Puffers enthält, welcher in einem pH-Bereich von 2 bis 12 arbeitet. Die Lösung bewirkt eine Voraktivierung der Kunststoffoberfläche, so daß im Anschluß an diese Vorbehandlung die Aktivierung mittels der genannten Aktivatoren effektiver erfolgen kann. Durch den Einsatz des Netzmittels wird in vorteilhafter Weise eine gute Benetzung der zu metallisierenden Oberfläche bewirkt. Es hat sich überraschender Weise gezeigt, daß die Lösung eine pH-Wert Abhängigkeit aufweist, wobei der pH-Wert vorzugsweise im leicht sauren Bereich liegt. Da die Effektivität der Voraktivierung mit sinkendem pH-Wert zunimmt, gleichzeitig aber die Tendenz zur Selbstzersetzung des Permanganats, insbesondere bei Verwendung von Kaliumpermanganat, mit sinkendem pH-Wert, wobei ein pH-Wert von 2 eine kritische Grenze darstellt, zunimmt, liegt der optimale Arbeitsbereich der Voraktivierung bei einem pH-Wert zwischen 4 und 7. Erfindungsgemäß wird eine Lösung für die Voraktivierung eingesetzt, welche 1 bis 100g/l eines Puffers enthält,

welcher in einem pH-Bereich von 2 bis 12 arbeitet. Dadurch wird gewährleistet, daß der pH-Wert der Lösung im wesentlichen konstant bleibt und diese somit die Kunststoffoberfläche optimal vorbereitet. Der Einsatz eines Puffersystems ist darüber hinaus erforderlich, da ansonsten die Reaktion des Permanganats mit den Molekülen der Kunststoffoberfläche zu einer raschen pH-Wert Änderung führen würde, was wiederum zu einer Beeinträchtigung der Effizienz führen würde.

[0010] Die erfindungsgemäße Vorbehandlung führt dazu, daß die Kunststoffoberfläche in vorteilhafter Weise durch die Reaktionen des Permanganats mit den Polymermolekülen der Kunststoffoberfläche in vorteilhafter Weise chemisch verändert wird, so daß dadurch eine deutliche Verbesserung der Galvanisierfähigkeit von Kunststoffoberflächen bewirkt wird, bzw. bestimmte Kunststoffe überhaupt erst beschichtet werden können. So wird durch das erfindungsgemäße Verfahren der Verzicht auf eine bislang übliche Mehrfachaktivierung ermöglicht, was das erfindungsgemäße Verfahren äußerst wirtschaftlich gegenüber bekannten Verfahren macht. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich ferner dadurch aus, daß die zu metallisierende Kunststoffoberfläche wenig störanfällig und wenig aufwendig metallisiert werden kann. So ist es nicht erforderlich, umfangreiche Anpassungen der Beizen und der anderen Lösungen an die jeweils zu metallisierenden Kunststoffe vorzunehmen, da durch die Voraktivierung die unterschiedlichsten Kunststoffe funktionssicher metallisierbar werden. Auch ist die Voraktivierungslösung wenig aggressiv, so daß ein größerer Arbeitsspielraum vorhanden ist, da bestimmte Tauchzeiten, Temperaturen etc. nicht aufwendig eingehalten werden müssen, was das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich beständiger macht. Dies bedingt die gute Reproduzierbarkeit und die geringen Ausschußraten des erfindungsgemäßen Verfahrens. Bei Durchführung des Verfahrens kann ferner eine Gestellbelegung funktionssicher vermieden werden.

[0011] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung erfolgt die Behandlung der zu metallisierenden Kunststoffoberfläche mit einer Lösung, deren Temperatur zwischen 0°C und 70°C, vorzugsweise zwischen 30°C bis 50°C liegt. Dadurch ist es in vorteilhafter Weise möglich, über einen weiten Temperaturbereich zu arbeiten, ohne daß die Temperatur eine kritische Größe ist. Dabei kann die Temperatur nach den anderen Bedingungen, wie beispielsweise der Konzentration des Oxidationsmittels, gewählt und abgestimmt werden. Dadurch wird in vorteilhafter Weise ermöglicht, auch bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten, so daß die Möglichkeit besteht, Energie und somit Kosten einzusparen.

[0012] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung wird vorgeschlagen, daß die erfindungsgemäße Vorbehandlung für einen Zeitraum von 1 bis 15 min, vorzugsweise für ca. 4 bis 6 min erfolgt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird in vorteilhafter Weise eine Zeiteinsparnis bewirkt, da auf eine doppelte Aktivierung verzichtet wer-

den kann.

[0013] Es wird vorgeschlagen, daß die Lösung und/oder das zu metallisierende Kunststoffteil in der Lösung bewegt wird. Dabei kann eine Bewegung des Bades beispielsweise auch durch Lufteinblasung bewirkt werden. Durch die Bewegung des Bades und/oder des Kunststoffteils wird in vorteilhafter Weise sichergestellt, daß die Lösung optimal auf die zu voraktivierende Kunststoffoberfläche einwirken kann. Dadurch wird eine funktionssichere und qualitativ gute Haftung auch ohne doppelte Aktivierung ermöglicht.

[0014] Es wird vorgeschlagen, daß bei dem Verfahren eine Lösung zur Vorbehandlung eingesetzt wird, welche Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel enthält. Die Verwendung von Kaliumpermanganat hat sich als vorteilig erwiesen, um die Kunststoffoberfläche chemisch zu verändern. So hat sich gezeigt, daß durch die Verwendung von Kaliumpermanganat der Anteil an hydrophilen Oberflächengruppen ansteigt, was sich vorteilhaft auf den anschließenden Aktivierungsprozeß auswirkt. So kann nachgewiesen werden, daß der Anteil der C-O Bindungen an den hydrophilen Oberflächengruppen stark ansteigt. Auch die Verwendung von Mischungen, bestehend aus Permanganat und einer oder mehreren Verbindungen der Elemente der 4. bis 6. Haupt- und Nebengruppe erfüllen den Zweck der Erfindung, wobei sich insbesondere die Sauerstoffverbindungen der 4. bis 6. Haupt- und Nebengruppe als wirksam erwiesen haben. Vorzugsweise wird eine Lösung verwendet, welche 5 bis 10 g/l Kaliumpermanganat enthält.

[0015] Für die Benetzung der zu metallisierenden Kunststoffoberfläche hat es sich als vorteilig erwiesen, mit einer Lösung zur Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche zu arbeiten, welche 0,01 bis 0,1 g/l eines perfluorierten und/oder teilfluorierten Netzmittels enthält. Die Verwendung derartiger oxidationsstabiler Netzmittel ist vorteilhaft, da so eventuell mögliche Oxidationen durch das Permanganat verhindert werden.

[0016] Da es sich gezeigt hat, daß die vorteilhafte Wirkung der Lösung eine Abhängigkeit von ihrem pH-Wert aufweist, wird ihr erfindungsgemäß ein Puffer zugegeben, welcher in einem pH-Bereich von 2 bis 12 arbeitet. Dabei hat sich die Verwendung von Natriumtetraborat in einer Konzentration von 5 bis 15 g/l oder von Kaliumdihydrogenphosphat in einer Konzentration von 5 bis 15 g/l als günstig erwiesen.

[0017] Mit der Erfindung soll ferner eine Lösung unter Schutz gestellt werden, welche die Eigenschaften einer zu metallisierenden Kunststoffoberfläche dahingehend beeinflusst bzw. diese derart chemisch verändert, daß sie effektiver aktiviert werden kann, was zur Folge hat, daß die Kunststoffe besser galvanisiert werden können, bzw. die Galvanisierung bei einigen Kunststoffen überhaupt erst ermöglicht wird. Dazu wird die zu metallisierende Kunststoffoberfläche mit einer Lösung behandelt, die 0,1 bis 100 g/l Permanganat, 0,001 bis 10g/l eines Netzmittels, sowie 1 bis 100g/l eines Puffers enthält, welcher in einem pH-Bereich von 2 bis 12 arbeitet. Da-

bei wird vorzugsweise eine Lösung zur Voraktivierung verwendet, die 5 bis 10 g/l Kaliumpermanganat, 0,01 bis 0,1g/l eines perfluorierten und/oder teilfluorierten Netzmittels, sowie 5 bis 15 g/l Natriumtetraborat oder Kaliumdihydrogenphosphat enthält. Dabei ist die Lösung vorzugsweise leicht sauer. Der Einsatz dieser Lösung bewirkt eine vorteilhafte Veränderung der Kunststoffoberfläche dahingehend, daß es nicht mehr notwendig ist, die Kunststoffoberfläche kostenaufwendig und zeitintensiv doppelt zu aktivieren. Durch die Lösung wird die Oberfläche des zu metallisierenden Kunststoffteils in vorteilhafter Weise verändert. Es hat sich gezeigt, daß die Lösung einen hohen Anteil an hydrophilen Oberflächengruppen erzeugt, was sich vorteilhaft auf den sich anschließenden Aktivierungsschritt auswirkt, da effektiver aktiviert werden kann. Auch kann das vorzubehandelnde Kunststoffteil in der Lösung über einen relativ weiten Zeitraum hinweg gebadet werden, ohne daß die Oberfläche beschädigt wird. Es ist daher nicht notwendig, aufwendige Kontrollen vorzunehmen, um die Tauchzeit und die Tauchbedingungen exakt einzuhalten.

[0018] Das vorliegende Verfahren soll anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Diese dienen nur der Erläuterung und sind nicht beschränkend. Insbesondere die Beiz- und Aktivierungsschritte sind variabel.

Beispiel 1: PA und PC Kunststoffe

[0019] Die zu metallisierende Kunststoffoberfläche wird mit einer klassischen Chromschwefelsäurebeize behandelt, so daß die Kunststoffoberfläche aufgeraut wird. An den Beizvorgang schließen sich die dazugehörigen Spülschritte an. Gegebenenfalls kann ferner ein Neutralisierungsschritt mit den dazugehörigen Spülschritten angeschlossen werden.

[0020] Nach dem Beizen bzw. dem Neutralisieren und den dazugehörigen Spülschritten wird das zu metallisierende Kunststoffteil in eine Lösung getaucht, um die Oberfläche vor der eigentlichen Aktivierung vorzubereiten und gewissermaßen vorzuaktivieren. Dafür wird das Werkstück in eine Lösung getaucht, welche 5 bis 10 g/l KMnO_4 , 0,01 bis 0,1 g/l eines perfluorierten oder teilfluorierten Netzmittels, sowie 5 bis 15 g/l Natriumtetraborat enthält. Die Temperatur der Lösung liegt bei 30°C bis 50°C. Das Werkstück wird von der Lösung umspült, was entweder durch Bewegung des Bades und/oder durch die Bewegung des Werkstücks erzielt wird. Das zu metallisierende Kunststoffteil wird 4 bis 6 min in der Lösung getaucht, aber auch längere Tauchzeiten (bis zu 10 -15min) sind unschädlich und führen zu keiner nachteiligen Beschädigung der Kunststoffoberfläche.

[0021] Nach der Voraktivierung durch die oben beschriebene Lösung sowie den obligatorischen Spülschritten erfolgt die eigentliche Aktivierung. Diese kann durch die im Stand der Technik bekannten und hier nur beispielhaft aufgeführten Aktivierungsmethoden erfol-

gen. So kann die vorbehandelte und durch die Lösung chemisch veränderte Oberfläche mit Edelmetallaktivatoren oder mit den eingangs beschriebenen Metallkomplexen aktiviert werden. Gemäß Ausführungsbeispiel wird das zu metallisierende Werkstück für einen Zeitraum von 10 min in einer ammoniakalischen Lösung getaucht, welche 0,1 mol/l CoSO_4 enthält und einen pH-Wert von 10 sowie eine Temperatur von ca. 20°C aufweist. Im Anschluß daran werden die zu metallisierenden Kunststoffteile mit Wasser behandelt, welches mit einer Lauge wie NaOH bis zu einem pH-Wert von 13 alkalisch eingestellt wird. Im Anschluß daran erfolgt eine Behandlung mit einer Sulfidlösung, welche 0,01 M Na_2S_2 enthält. Nach dieser Behandlung werden die Gegenstände mit destillierten Wasser gespült, getrocknet und dann elektrochemisch in einem Wattschen Elektrolyten vernickelt.

[0022] Ohne die Voraktivierung müßten die Schritte, beginnend mit der Aktivierung in der ammoniakalischen Lösung, ein- bis zweimal wiederholt werden, damit diese Kunststofftypen in einem Wattschen Nickelelektrolyten überhaupt zu vernickeln sind.

Beispiel 2: ABS/PC-Blends (85% PC-Anteil)

[0023] Die zu metallisierende Kunststoffoberfläche wird mit einer klassischen Chromschwefelsäurebeize behandelt, so daß die Kunststoffoberfläche aufgeraut wird. An den Beizvorgang schließen sich die dazugehörigen Spülschritte an. Gegebenenfalls kann ferner ein Neutralisierungsschritt mit den dazugehörigen Spülschritten angeschlossen werden.

[0024] Nach dem Beizen bzw. dem Neutralisieren und den dazugehörigen Spülschritten wird das zu metallisierende Kunststoffteil in eine Lösung getaucht, um die Oberfläche vor der eigentlichen Aktivierung vorzubereiten und gewissermaßen vorzuaktivieren. Dafür wird das Werkstück in eine Lösung getaucht, welche 5 bis 10 g/l KMnO_4 , 0,01 bis 0,1 g/l eines perfluorierten oder teilfluorierten Netzmittels, sowie 5 bis 15 g/l Kaliumdihydrogenphosphat enthält. Die Temperatur der Lösung liegt bei 30°C bis 50°C. Das Werkstück wird von der Lösung umspült, was entweder durch Bewegung des Bades und/oder durch die Bewegung des Werkstücks erzielt wird. Das zu metallisierende Kunststoffteil wird 4 bis 6 min in der Lösung getaucht, aber auch längere Tauchzeiten (bis zu 10 -15min) sind unschädlich und führen zu keiner nachteiligen Beschädigung der Kunststoffoberfläche.

[0025] Nach der Voraktivierung durch die oben beschriebene Lösung sowie den obligatorischen Spülschritten erfolgt die eigentliche Aktivierung. Diese kann durch die im Stand der Technik bekannten und hier nur beispielhaft aufgeführten Aktivierungsmethoden erfolgen. So kann die vorbehandelte und durch die Lösung chemisch veränderte Oberfläche mit Edelmetallaktivatoren oder mit den eingangs beschriebenen Metallkomplexen aktiviert werden. Gemäß Ausführungsbeispiel

wird das zu metallisierende Werkstück für einen Zeitraum von 5 Minuten in eine Pd/Sn Kolloidhaltige Lösung getaucht, welche 200 bis 250 mg/l Palladium, 10 g/l Zinn (II) und 110g/l HCL enthält und eine Temperatur von ca. 40°C aufweist. Im Anschluß daran werden die zu metallisierenden Kunststoffe gespült und ca. 4 Minuten in eine Lösung getaucht, die jeweils 10g/l einer Thioschwefelverbindung und einer Hydroxycarbonsäure enthält und eine Temperatur von ca. 55°C aufweist. Im Anschluß daran werden die zu metallisierenden Werkstücke gespült und in einen schwefelsauren Kupferelektrolyten verkupfert.

[0026] Ohne die erfindungsgemäße Voraktivierung können ABS/PC-Blends mit einem PC-Anteil von ca. 85% gar nicht, oder nur Werkstücke mit einer extrem kleinen Oberfläche analog diesem Beispiel galvanisiert werden. Mit der Voraktivierung können daher auch großflächige ABS-PC Werkstücke (85% PC Anteil) zuverlässig galvanisiert werden.

Beispiel 3: Polypropylen (PP)

[0027] Die zu metallisierende Kunststoffoberfläche wird mit einer klassischen Chromschwefelsäurebeize behandelt, so daß die Kunststoffoberfläche aufgeraut wird. An den Beizvorgang schließen sich die dazugehörigen Spülschritte an. Gegebenenfalls kann ferner ein Neutralisierungsschritt mit den dazugehörigen Spülschritten angeschlossen werden.

[0028] Nach dem Beizen bzw. dem Neutralisieren und den dazugehörigen Spülschritten wird das zu metallisierende Kunststoffteil in eine Lösung getaucht, um die Oberfläche vor der eigentlichen Aktivierung vorzubereiten und gewissermaßen vorzuaktivieren. Dafür wird das Werkstück in eine Lösung getaucht, welche 5 bis 10 g/l KMnO_4 , 0,01 bis 0,1 g/l eines perfluorierten oder teilfluorierten Netzmittels, sowie 5 bis 15 g/l Natriumcitrat und 2 bis 6 g/l Zitronensäure enthält. Die Temperatur der Lösung liegt bei 30°C bis 50°C. Das Werkstück wird von der Lösung umspült, was entweder durch Bewegung des Bades und/oder durch die Bewegung des Werkstücks erzielt wird. Das zu metallisierende Kunststoffteil wird 4 bis 6 min in der Lösung getaucht, aber auch längere Tauchzeiten (bis zu 10 - 15min) sind unschädlich und führen zu keiner nachteiligen Beschädigung der Kunststoffoberfläche.

[0029] Nach der Voraktivierung durch die oben beschriebene Lösung sowie den obligatorischen Spülschritten erfolgt die eigentliche Aktivierung. Diese kann durch die im Stand der Technik bekannten und hier nur beispielhaft aufgeführten Aktivierungsmethoden erfolgen. So kann die vorbehandelte und durch die Lösung chemisch veränderte Oberfläche mit Edelmetallaktivatoren oder mit den eingangs beschriebenen Metallkomplexen aktiviert werden. Gemäß Ausführungsbeispiel werden die zu metallisierenden Kunststoffteile für einen Zeitraum von ca. 5 Minuten in eine Sn/Pd-Kolloidhaltige Lösung getaucht, welche 60 bis 80 mg/l Palladium, 10g/

l Zinn (II) sowie 110 g/l HCL enthält und eine Temperatur von ca. 30°C aufweist. Im Anschluß daran werden die zu metallisierenden Werkstücke gespült und für ca. 2 Minuten in einer Lösung, bestehend aus 70g/l einer Dicarbonsäure, bei einer Temperatur von ca. 50 °C, behandelt. Im Anschluß daran werden die zu metallisierenden Werkstücke gespült und in einem ammoniakalischen oder ammoniumfreien außenstromlosen Nickel-elektrolyten für ca. 7 Minuten bei einer Temperatur von ca. 30°C vorvernickelt, ehe der weitere galvanische Schichtaufbau erfolgt.

[0030] Es zeigte sich, daß bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Voraktivierung gemäß Ausführungsbeispiel die außenstromlose Abscheidung von Nickel gleichmäßiger verläuft und die so abgeschiedenen Nickelschichten im Vergleich zu Nickelschichten, die analog aber ohne Voraktivierung erzeugt wurden, höhere spezifische Leitfähigkeiten besitzen.

[0031] Insbesondere entscheidend für das Verfahren ist das Tauchen in der erfindungsgemäßen Voraktivierungslösung. Durch diesen Tauchvorgang wird die Kunststoffoberfläche nach dem Beizen bzw. Neutralisieren chemisch verändert und damit voraktiviert und führt in Verbindung mit dem Beizen dazu, daß die Galvanisierfähigkeit der Kunststoffe aufgrund der durch die Voraktivierung veränderten Kunststoffoberfläche verbessert bzw. überhaupt erst ermöglicht wird. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren müssen die Galvanisierungsbedingungen nicht erst auf den jeweils zu metallisierenden Kunststoff eingestellt werden, um, sofern überhaupt möglich, eine funktionssichere Metallisierung zu bewirken, sondern die unterschiedlichsten, eingangs beispielhaft genannten Kunststoffe können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren metallisiert werden, ohne aufwendige Verfahrensanpassungen. Durch die Kombination Beizen und Voraktivieren mittels der beschriebenen Lösung wird die Kunststoffoberfläche optimal auf die eigentliche Aktivierung vorbereitet, so daß diese nur einmal erfolgen muß, um eine funktions-sicher haftende Metallschicht aufbringen zu können. Auf teure Mehrfachaktivierungen kann verzichtet werden. Daher ist das Verfahren in seiner Anwendung sehr flexibel, wenig aufwendig und somit sehr wirtschaftlich. Dabei können verschiedene Beizen und Aktivierungsmethoden im erfindungsgemäßen Verfahren angewendet werden, da es sich gezeigt hat, daß die Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche in der Voraktivierungslösung der primär ausschlaggebende Faktor für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Metallisierung einer Kunststoffoberfläche, wobei die Kunststoffoberfläche gebeizt, aktiviert und galvanisiert wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zu metallisierende Kunststoffoberfläche vor

der Aktivierung zeitweise in eine Lösung getaucht wird, welche wenigstens

- 0,1 bis 100g/l Permanganat,
- 0,001 bis 10g/l eines Netzmittels, sowie
- 1 bis 100g/l eines Puffers enthält, welcher in einem pH-Bereich von 2 bis 12 arbeitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Behandlung der zu metallisierenden Kunststoffoberfläche mit einer Lösung erfolgt, deren Temperatur zwischen 0°C und 70°C liegt. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Temperatur der verwendeten Lösung bei ca. 30 bis 50°C liegt. 15
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffoberfläche 1 bis 15 min mit der Lösung behandelt wird. 20
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Behandlungsdauer 4 bis 6 min beträgt. 25
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Lösung und/oder das zu metallisierende Kunststoffteil in der Lösung bewegt wird. 30
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffoberfläche vor der Aktivierung mit einer Lösung behandelt wird, welche eine Mischung aus Permanganat und einer oder mehreren Verbindungen der Elemente der 4. bis 6. Haupt- und Nebengruppe als Oxidationsmittel enthält. 35
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffoberfläche vor der Aktivierung mit einer Lösung behandelt wird, die Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel enthält. 40
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Lösung verwendet wird, die 5 bis 10g/l Kaliumpermanganat enthält. 45
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** mit einer Lösung gearbeitet wird, welche 0,01 bis 0,1 g/l eines perfluorierten und/oder teilfluorierten Netzmittels enthält. 50
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Kunststoffoberfläche vor der Aktivierung mit einer

Lösung behandelt wird, welche 5 bis 15 g/l Natriumtetraborat oder Kaliumdihydrogenphosphat enthält.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zu metallisierende Kunststoffoberfläche vor der Aktivierung mit einer Lösung für ca. 4 bis 6 min vorbehandelt wird, welche wenigstens

- 5 bis 10 g/l Kaliumpermanganat,
- 0,01 bis 0,1 g/l eines perfluorierten und/oder teilfluorierten Netzmittels, sowie
- 5 bis 15 g/l Natriumtetraborat oder Kaliumdihydrogenphosphat enthält,

wobei die Temperatur der Lösung ca. 30 bis 50°C beträgt und das Bad und/oder das zu metallisierende Kunststoffteil bewegt wird.

13. Lösung zur Vorbehandlung einer zu metallisierenden Kunststoffoberfläche, welche

- 0,1 bis 100g/l Permanganat,
- 0,001 bis 10g/l eines Netzmittels, sowie
- 1 bis 100g/l eines Puffers, welcher in einem pH-Bereich von 2 bis 12 arbeitet, enthält.

14. Lösung nach Anspruch 13, **gekennzeichnet durch**

- 5 bis 10 g/l Kaliumpermanganat,
- 0,01 bis 0,1 g/l eines perfluorierten und/oder teilfluorierten Netzmittels,
- 5 bis 15 g/l Natriumtetraborat oder Kaliumdihydrogenphosphat,

wobei die Lösung einen pH-Wert zwischen 4 und 7 aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 5300

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 199 04 665 A (LPW CHEMIE GMBH) 10. August 2000 (2000-08-10) * Spalte 3, Zeile 21-45 * * Beispiele 1,3,5 *	1-9,12,13	C25D5/56
X	EP 1 001 052 A (LPW CHEMIE GMBH) 17. Mai 2000 (2000-05-17) * Spalte 3, Zeile 52 - Spalte 4, Zeile 15 * * Ansprüche 1-6 *	1-9,12,13	
Y	DE 199 03 108 A (BAYER AG) 3. August 2000 (2000-08-03) * Seite 2, Zeile 63-67 * * Seite 5; Tabelle 1 *	1-14	
Y	DE 195 02 988 A (UNIV DRESDEN TECH) 8. August 1996 (1996-08-08) * Spalte 2, Zeile 22-29 *	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 29. Oktober 2002	Prüfer Haering, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 5300

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-10-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19904665 A	10-08-2000	DE 19904665 A1	10-08-2000
		AU 1243300 A	05-06-2000
		BR 9915280 A	07-08-2001
		CN 1333843 T	30-01-2002
		EP 1001052 A2	17-05-2000
		JP 2002530529 T	17-09-2002
		WO 0029646 A1	25-05-2000
EP 1001052 A	17-05-2000	DE 19904665 A1	10-08-2000
		LT 98161 A	25-05-2000
		AU 1243300 A	05-06-2000
		BR 9915280 A	07-08-2001
		CN 1333843 T	30-01-2002
		EP 1001052 A2	17-05-2000
		JP 2002530529 T	17-09-2002
		WO 0029646 A1	25-05-2000
DE 19903108 A	03-08-2000	DE 19903108 A1	03-08-2000
		AU 2291100 A	18-08-2000
		WO 0045625 A2	03-08-2000
		EP 1234487 A2	28-08-2002
DE 19502988 A	08-08-1996	DE 19502988 A1	08-08-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82