



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.08.2011 Patentblatt 2011/34

(21) Anmeldenummer: **10001464.6**

(22) Anmeldetag: **12.02.2010**

(51) Int Cl.:
C23C 18/16 (2006.01) **C23C 18/20** (2006.01)
C23C 18/30 (2006.01) **C25D 5/02** (2006.01)
C25D 5/20 (2006.01) **C25D 5/56** (2006.01)
H05K 3/18 (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

(71) Anmelder: **ATOTECH Deutschland GmbH**
10553 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• **Pereira, Arnaldo**
12203 Berlin (DE)
• **Ewald, Heinz**
41352 Korschenbroich (DE)

(74) Vertreter: **Patentanwälte Bressel und Partner**
Park Kolonnaden
Potsdamer Platz 10
10785 Berlin (DE)

(54) **Verfahren zum Metallisieren von an der Oberfläche mindestens zwei verschiedene Kunststoffe aufweisenden Gegenständen**

(57) Zur Verbesserung der Selektivität bei der Metallisierung, von zu Metallisierenden Oberflächenbereichen auf verschiedene Kunststoffe aufweisenden Gegenständen, während nicht zu metallisierend Bereiche nicht metallisiert werden dürfen, wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: A) Beizen der Gegenstände mit einer Beizlösung; B) Behandeln der Gegenstände mit einer Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des PSE und C) elektrolytisches Metallisieren der Gegenstände mit einer Metallisierungslösung. Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die Gegenstände während der Behandlung in einem sich an den Verfahrensschritt B) anschließenden weiteren Verfahrensschritt einer Ultraschallfoehandlung unterworfen, um die Metallisierung mindestens eines ersten an der Oberfläche der Gegenstände exponierten Kunststoffes zu verhindern, während mindestens ein zweiter an der Oberfläche der Gegenstände exponierter Kunststoff metallisiert wird.

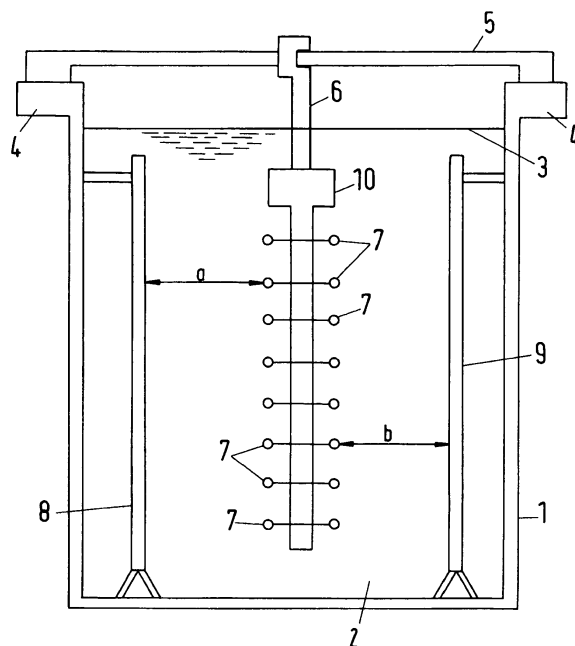


Fig.1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung geht von einem herkömmlichen Metallisierungsverfahren für Gegenstände aus, die an der Oberfläche mindestens zwei verschiedene Kunststoffe aufweisen. Gemäß dem herkömmlichen Verfahren werden

die Gegenstände A) mit einer Beizlösung gebeizt, B) mit einer Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des PSE behandelt und C) mit einer Metallisierungslösung elektrolytisch metallisiert.

[0002] Kunststoffgegenstände können mit einem stromlosen Metallisierungsverfahren oder alternativ mit einem Direktgalvanisierungsverfahren metallisiert werden. Bei beiden Verfahren wird der Gegenstand zunächst gereinigt und gebeizt, dann mit einem Edelmetall behandelt und schließlich metallisiert. Die Beizung wird typischerweise mittels Chromschwefelsäure vorgenommen. Alternativ werden für bestimmte Kunststoffe auch Beizlösungen auf der Basis organischer Lösungsmittel oder eine alkalische oder saure Permanganatlösung verwendet. Die Beizung dient dazu, die Oberfläche des Gegenstandes für die nachfolgende Metallisierung empfänglich zu machen, sodass die Oberflächen der Gegenstände in den nachfolgenden Behandlungsschritten mit den jeweiligen Lösungen gut benetzt werden und das abgeschiedene Metall schließlich auf der Oberfläche ausreichend fest haftet. Zur Beizung wird die Oberfläche von Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS-Copolymer) unter Verwendung von Chromschwefelsäure geätzt, sodass sich oberflächlich Mikrokavemen bilden, in denen sich Metall abscheidet und dort anschließend fest haftet. Im Anschluss an die Beizung wird der Kunststoff für die stromlose Metallisierung mittels eines Aktivators, der ein Edelmetall enthält, aktiviert und danach stromlos metallisiert. Anschließend kann auch eine dickere Metallschicht elektrolytisch aufgebracht werden. Im Falle des Direktgalvanisierungsverfahrens, das ohne stromlose Metallisierung auskommt, wird die gebeizte Oberfläche typischerweise mit einer Palladiumkolloid-Lösung behandelt und anschließend mit einer alkalischen Lösung, die mit einem Komplexbildner komplexierte Kupferionen enthält. Daran anschließend kann der Gegenstand direkt elektrolytisch metallisiert werden (EP 1 054 081 B1).

[0003] In einer alternativen Ausführungsform für ein Direktgalvanisierungsverfahren wird gemäß US-Patent 4,590,115 ein Kunststoffgegenstand hergestellt, der im Polymer kleine elektrisch nichtleitende Oxidteilchen eines unedlen Metalls, beispielsweise von Kupfer, enthält. Die an der Oberfläche des Gegenstandes exponierten Oxidteilchen werden mit einem Reduktionsmittel, beispielsweise einem Borhydrid, zu Metall reduziert. Unmittelbar daran anschließend oder zu einem späteren Zeitpunkt kann der Gegenstand dann elektrolytisch mit Metall beschichtet werden. In diesem Dokument wird angegeben, dass ein Kupfer(1)-Oxid enthaltender Gegenstand zu dessen Reinigung unter Einwirkung von Ultraschall in einem Wasserbad gereinigt wird. Anschließend wird das in dem Gegenstand enthaltene Kupfer(I)-Oxid mittels Natriumborhydrid zu Kupfer reduziert, sodass danach auf der Oberfläche des Gegenstandes elektrolytisch Kupfer abgeschieden werden kann.

[0004] Den Einfluss von Ultraschall auf die Kinetik der Bildung, die Struktur und die Härte von stromlos abgeschiedenen Nickelschichten ist in M.Y.Abyaneh et al., "Effects of Ultrasonic Irradiation on the Kinetics of Formation, Structure and Hardness of Electroless Nickel Deposits", J. Electrochem. Soc., 154 (9), D467-D472 (2007) angegeben. Danach soll die Abscheidegeschwindigkeit von Nickel auf einem Stahlblech bei Anwendung von Ultraschall im stromlosen Nickelabscheidebad signifikant erhöht werden können.

[0005] Zu metallisierende Kunststoffteile werden im Allgemeinen im Spritzgießverfahren hergestellt. Sollen Kunststoffteile aus zwei oder mehr unterschiedlichen Kunststoffen hergestellt werden, um unterschiedliche Oberflächencharakteristika zu schaffen, so können diese im so genannten Mehrschussverfahren produziert werden. Bei diesem Verfahren wird ein erster Kunststoff in eine Spritzgussform injiziert, und dann wird ein zweiter Kunststoff in eine den entstehenden Spritzgussgegenstand enthaltende Spritzgussform mit veränderter Form injiziert. In entsprechender Weise wird im Falle von aus drei Kunststoffen bestehenden Gegenständen verfahren.

[0006] Die Anforderungen an die Kunststoffvorbehandlung bei der dekorativen Galvanisierung von aus Kunststoff bestehenden oder diese enthaltenden Gegenständen steigen generell ständig an. Bei der Kunststoffmetallisierung wird üblicherweise ein kolloidaler Aktivator auf Palladiumbasis eingesetzt. Mit diesem Aktivator werden Fehler in der Oberfläche des Gegenstandes, die auf das Spritzgießverfahren zurückgeführt werden, zwar überdeckt und damit kaschiert. Jedoch können derart hergestellte Gegenstände in einem nachfolgenden Temperaturtestverfahren oder auch erst dann, wenn sich der Gegenstand bereits im endgültigen Einsatz befindet und beispielsweise in ein Gerät eingebaut ist, ausfallen, weil sich gegebenenfalls herausstellt, dass die nach der Aktivierung aufgetragenen Metallschichten nicht ausreichend fest auf der Unterlage haften.

[0007] Ferner bestehen besonders hohe Anforderungen bei der selektiven Kunststoffmetallisierung, bei der die zu behandelnden Gegenstände aus mindestens zwei unterschiedlichen Kunststoffen hergestellt sind, um eine Metallisierung ausschließlich eines Teiles der Oberfläche des Gegenstandes zu erreichen, während der andere Teil der Oberfläche unmetallisiert bleibt.

[0008] Daher werden in der Regel Aktivatoren eingesetzt, die abhängig von den jeweiligen Anforderungen, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung oder hinsichtlich der Betriebsparameter bei ihrem Einsatz speziell eingerichtet sind. Mit derartigen Aktivatoren kann eine maximale Belegung der Oberflächen des Gegenstandes mit Palladium oder alternativ eine optimale Selektivität unterschiedlicher Oberflächenregionen des Gegenstandes eingestellt werden. Wenn unterschied-

liche Gegenstände in einer Metallisierungsanlage hergestellt werden, müssen daher mehrere Behälter für die unterschiedlichen Aktivatoren und gegebenenfalls zusätzliche Spülbehälter vorgehalten werden, sodass insgesamt eine umfangreiche Anlagentechnik und eine aufwändige Anlagensteuerung und Logistik erforderlich wird.

[0009] Dasselbe gilt auch für den bei der konventionellen stromlosen Metallisierung von Gegenständen aus Kunststoff erforderlichen Beschleunigungsschritt, der dazu dient, die aktivierten Oberflächen der Gegenstände für die nachfolgende stromlose Metallisierung in geeigneter Weise vorzubereiten. Das heißt, für die Galvanisierung von zwei oder drei Kunststoffen enthaltenden Gegenständen werden teilweise ebenfalls unterschiedliche Beschleuniger verwendet, da auch diese durch eine Anpassung ihrer Zusammensetzung und der für ihren Einsatz optimierten Betriebsparameter auf die Selektivität der Metallisierung oder alternativ auch auf eine maximale Palladiumbelegung auf den Kunststoffsubstraten eingestellt werden müssen. Auch in diesem Falle sind eine umfangreiche Anlagentechnik und eine aufwändige Anlagensteuerung und Logistik erforderlich.

[0010] Trotz der genannten Maßnahmen hat es sich herausgestellt, dass der Metallisierungsprozess nicht stabil ist, sodass es immer wieder zu Einbrüchen mit unerwünschten Überwachungen der selektiv nicht zu beschichtenden Flächen mit Metall kommt, wenn gleichzeitig dafür gesorgt wird, dass die zu metallisierenden Oberflächen fehlerfrei und ohne unbedeckte Stellen beschichtet werden. Es wäre mit den bekannten Verfahren zwar ohne weiteres möglich gänzlich zu vermeiden, dass sich Metall auf den nicht zu metallisierenden Flächen abscheidet. In diesem Falle kann jedoch auf den zu metallisierenden Flächen typischerweise Metall nicht sicher und fehlerfrei, das heißt lückenlos, und ohne unbedeckte Stellen abgeschieden werden. Die vorgenannten Probleme können beispielsweise durch geringfügige Abweichungen der Betriebsparameter entstehen. Aus diesen Problemen ergeben sich dann unter Umständen hohe Ausschusquoten mit einem Ausschussdurchschnitt von 30 - 50% der Gegenstände.

[0011] Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, dass es bisher nicht möglich ist, mit einer ausreichenden Prozesssicherheit eine selektive, randscharfe Metallisierung von Gegenständen zu erreichen, an deren Oberflächen jeweils mindestens zwei unterschiedliche Kunststoffe exponiert sind, um auf dem einen Kunststoff eine sichere fehlerfreie Metallisierung und auf dem anderen Kunststoff eine von abgeschiedenem Metall vollständig freie Oberfläche zu erreichen. Es besteht daher die Aufgabe, dass sichergestellt sein muss, dass die nicht zu metallisierenden Oberflächenbereiche nach Durchführung des Metallisierungsschrittes völlig frei von Metall und die zu metallisierenden Oberflächenbereiche fehlerfrei und vollständig mit Metall belegt sind.

[0012] Diese Aufgabe wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0013] Soweit nachfolgend und in den Ansprüchen jeweils mehrere Gegenstände, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, genannt werden, so sind damit entweder mehrere Gegenstände gemeint oder alternativ in entsprechender Weise auch jeweils nur ein einzelner Gegenstand.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren wird zur Metallisierung von Gegenständen, die zumindest partiell und vorzugsweise vollständig aus Kunststoff bestehen, angewendet, um insbesondere mindestens einen zweiten Oberflächenbereich des Gegenstandes vollständig, das heißt lückenlos und ohne unbedeckte Stellen, mit einer Metallschicht zu versehen und mindestens einen ersten Oberflächenbereich nicht zu metallisieren, das heißt in diesem Bereich die bestehende Kunststoffoberfläche frei von Metall zu lassen. Die Selektivität der Metallisierung wird dadurch ermöglicht, dass es an der Oberfläche des Gegenstandes mindestens einen ersten Kunststoff gibt, der von dem Metall nicht beschichtet wird, und einen zweiten Kunststoff, der mit dem Metall lückenlos beschichtet wird. Die Grenze zwischen den beiden Oberflächenbereichen ist randscharf, das heißt der mit Metall beschichtete Oberflächenbereich erstreckt sich exakt entlang der Oberflächengrenzlinie zwischen dem ersten Oberflächenbereich und dem zweiten Oberflächenbereich.

[0015] Beispielsweise kann der Gegenstand teilweise aus Metall oder einem anderen Material bestehen und teilweise aus den mindestens zwei Kunststoffarten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht der Gegenstand vollständig aus Kunststoff, wobei er beispielsweise überwiegend aus einem oder gegebenenfalls mehreren haftfest metallisierbaren zweiten Kunststoffen besteht, und einem oder gegebenenfalls mehreren ersten Kunststoffen, die nicht haftfest oder überhaupt nicht metallisierbar sind. Vorzugsweise besteht der Gegenstand aus einem oder mehreren haftfest metallisierbaren zweiten Kunststoffen und einem oder mehreren ersten Kunststoffen, der/die nicht haftfest metallisierbar ist/sind und der/die zumindest oberflächlich auf den oder die haftfest metallisierbaren zweiten Kunststoff/e aufgebracht ist/sind.

[0016] Derartige Gegenstände können im Sanitärbereich, in der Automobiltechnik, als Möbel- oder Schließbeschlag, für Bedienungselemente an elektrischen oder elektronischen Geräten, Schmuck, Brillen oder dergleichen eingesetzt werden. Die selektive Metallbeschichtung aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten des Gegenstandes wird vorzugsweise ausgenutzt, um dekorative Effekte zu erzielen.

[0017] Gegenüber den herkömmlichen Verfahren, bei denen die Gegenstände

A) zunächst mit einer Beizlösung gebeizt,

B) dann mit einer Lösung eines Kolloids oder mit einer Verbindung, insbesondere einem Salz, eines Metalls der VIII. Nebengruppe des PSE behandelt und

C) schließlich mit einer Metallisierungslösung elektrolytisch metallisiert werden,

werden sie während der Behandlung in einem nach Durchführung des Verfahrensschrittes B) durchgeführten weiteren Verfahrensschritt einer Ultraschallbehandlung unterworfen, nicht jedoch während einer stromlosen Abscheidung von Metall. Dadurch wird die Metallisierung mindestens eines ersten an der Oberfläche der Gegenstände exponierten Kunststoffes verhindert, während mindestens ein zweiter an der Oberfläche der Gegenstände exponierter Kunststoff metallisiert wird.

[0018] Die vorstehend angegebenen Verfahrensschritte A), B) und C) werden nicht notwendigerweise unmittelbar aufeinander folgend durchgeführt. Typischerweise werden zwischen diesen Verfahrensschritten weitere Verfahrensschritte durchgeführt, beispielsweise Spülschritte und gegebenenfalls weitere Behandlungsschritte. Vorzugsweise wird der Gegenstand zumindest zwischen den Verfahrensschritten B) und C) in mindestens einem weiteren Verfahrensschritt behandelt und/oder gespült. Die angegebene Reihenfolge der Verfahrensschritte A), B) und C) wird jedoch eingehalten.

[0019] Die Ultraschalleinwirkung auf den Gegenstand wird während irgendeines nach dem Behandeln des Gegenstandes mit der Edelmetall-Kolloidlösung oder der Lösung der Edelmetallverbindung gemäß Verfahrensschritt B) angewendeten Verfahrensschrittes durchgeführt, allerdings nicht während eines stromlosen Metallisierungsschrittes. Beispielsweise kommen hierfür Spülschritte in Betracht, die üblicherweise zwischen den beiden angegebenen Verfahrensschritten B) und C) sowie nach Verfahrensschritt C) durchgeführt werden.

[0020] Die erfindungsgemäße Ultraschallbehandlung bewirkt, dass sich auf den ersten Oberflächenbereichen des Gegenstandes gar nicht erst eine Metallschicht niederschlägt oder eine abgeschiedene Metallschicht wieder vollständig entfernt wird. Dadurch können die Bedingungen für die Metallisierung auf den zweiten Oberflächenbereichen so eingestellt werden, dass die Metallisierung dort einwandfrei und problemlos stattfindet, das heißt die Metallisierungsbedingungen müssen nicht so gewählt werden, dass die Metallisierung auf den zweiten Kunststoffbereichen gerade noch stattfindet, um sicherzustellen, dass sich auf den ersten Kunststoffbereichen kein Metall abscheidet. Damit ist ein breiteres Verfahrensfenster für eine erfolgreiche Metallisierung eröffnet, ohne dass sich auf den ersten Oberflächenbereichen Metall abscheidet. Dadurch wird eine sicherere Verfahrensführung gewährleistet, sodass keine fehlerhaft metallisierten Gegenstände mehr produziert werden. Dies führt auch dazu, dass die Grenzlinie zwischen dem ersten Kunststoff, der den ersten Oberflächenbereich des Gegenstandes bildet, und dem zweiten den zweiten Oberflächenbereich des Gegenstandes bildenden Kunststoff durch die Metallisierungsgrenze exakt abgebildet wird, sodass eine randscharfe selektive Metallisierung erreicht wird.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist ein zweiter Kunststoff ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS-Copolymer) oder ein Polyamid oder eine Mischung eines ABS-Copolymers mit mindestens einem weiteren Polymer. Ganz bevorzugt ist das mindestens eine weitere Polymer Polycarbonat (PC). Beispielsweise werden bevorzugt ABS/PC-Blends eingesetzt.

[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist ein erster Kunststoff ein Polycarbonat oder ein zur Verhinderung einer Metallisierung des Gegenstandes eingesetzter Abdecklack (Stop-off Lack). Derartige Abdecklacke dienen seit langem zur selektiven Abdeckung von Oberflächenbereichen von Werkstücken, die galvanisiert werden sollen, um zu verhindern, dass sich in den abgedeckten Oberflächenbereichen Metall abscheidet. Derartige Abdecklacke sind dem Fachmann geläufig. Abdecklacke können jegliche Lacke sein, die insbesondere die Metallabscheidung behindern und außerdem gewährleisten, dass sie auf dem Kunststoffkörper gut haften, sodass an der Grenzfläche zwischen dem Abdecklack und dem Kunststoffkörper keine Galvanisierflüssigkeit eindringen kann. Eine Behinderung der Metallisierung wird beispielsweise durch Einbringen von die stromlose Metallisierung inhibierenden Stoffen erreicht, beispielsweise von Bleiverbindungen, wie Bleiacetat, Bleichlorid oder Bleiacetat. Es werden beispielsweise Abdecklacke auf der Basis von Lösungen von Teerverbindungen verwendet.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden zwischen den Verfahrensschritten B) und C) folgende weitere Verfahrensschritte durchgeführt:

Ba1) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung,

Bb1) Behandeln der Gegenstände in einer Beschleunigerlösung oder einer Reduktortlösung,

Bc1) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung,

Bd1) Stromloses Metallisieren der Gegenstände in einer stromlosen Metallisierungslösung und

Be1) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung.

[0024] Nach dem Verfahrensschritt C) kann in dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt werden

Ca1) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung.

[0025] Diese weiteren Verfahrensschritte werden dann angewendet, wenn die Gegenstände mit einem stromlosen

Metallisierungsverfahren metallisiert werden sollen, das heißt dass eine erste Metallschicht mit einem stromlosen Verfahren auf die Gegenstände aufgebracht werden soll.

[0026] Die Verfahrensschritte Ba1), Bb1), Bc1), Bd1) und Be1) werden in der angegebenen Reihenfolge, nicht notwendigerweise aber unmittelbar aufeinander folgend durchgeführt. Beispielsweise können jeweils mehrere Spülschritte anstelle jedes einzelnen der Spülschritte Ba1), Bc1), Be1) durchgeführt werden. Dies gilt auch für den Spülschritt Ca1).

[0027] Die Beschleunigerlösung dient vorzugsweise zur Entfernung von Bestandteilen des Kolloids der Kolloidlösung gemäß Verfahrensschritt B), beispielsweise eines Schutzkolloids. Falls das Kolloid der Kolloidlösung gemäß Verfahrensschritt B) ein Palladium/Zinn-Kolloid ist, wird als Beschleunigerlösung vorzugsweise eine Lösung einer Säure verwendet, beispielsweise Schwefelsäure, Salzsäure, Citronensäure oder auch Tetrafluoroborsäure, um das Schutzkolloid (Zinnverbindungen) zu entfernen. Die Reduktärlösung wird eingesetzt, wenn in Verfahrensschritt B) eine Lösung einer Verbindung eines Edelmetalls eingesetzt wird, beispielsweise eine salzsäure Lösung von Palladiumchlorid oder eine saure Lösung eines Silbersalzes. In diesem Falle ist die Reduktärlösung ebenfalls salzsauer und enthält beispielsweise Zinn(II)chlorid, oder sie enthält ein anderes Reduktionsmittel, wie NaH_2PO_2 oder auch ein Boran oder Borhydrid, wie ein Alkali- oder Erdalkaliboran oder Dimethylaminoboran.

[0028] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Gegenstände während der Behandlung in mindestens einem der Verfahrensschritte Ba1), Bb1), Bc1), Be1), C), Ca1) der Ultraschallbehandlung unterworfen, wobei die Ultraschallbehandlung dann, wenn anstelle eines Spülschrittes mehrere Spülschritte durchgeführt werden, in einem, in einigen oder in allen diesen Spülschritten durchgeführt werden kann, das heißt die Gegenstände werden in einem der Verfahrensschritte oder mehreren Verfahrensschritten, einschließlich der Spülschritte, nach dem Behandeln in der Kolloidlösung oder in der Reduktärlösung Ultraschall unterworfen, nicht dagegen in dem Verfahrensschritt, in dem die Gegenstände stromlos metallisiert werden. Dies liegt daran, dass das stromlose Metallisierungsbad gegenüber einer Ultraschalleinwirkung nicht stabil wäre. Möglicherweise würden auf der Oberfläche der Gegenstände abgelagerte katalytische Keime durch die Ultraschallbehandlung abgesprengt werden und so in das stromlose Metallisierungsbad gelangen. Dort würden sie dann unbeabsichtigt die stromlose Metallabscheidung starten. Ansonsten kann die Ultraschallbehandlung in jedem der Kolloidbehandlung oder Behandlung mit der Reduktärlösung nachfolgenden Verfahrensschritt durchgeführt werden, einschließlich bei der elektrolytischen Metallisierung gemäß Verfahrensschritt C).

[0029] Wird dagegen ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Gegenstände nicht stromlos sondern mit einem elektrolytischen Metallisierungsverfahren direkt metallisiert werden sollen, so werden in dieser weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung folgende weitere Verfahrensschritte zwischen den Verfahrensschritten B) und C) durchgeführt:

Ba2) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung,

Bb2) Behandeln der Gegenstände in einer Umwandlungslösung, sodass auf der Oberfläche der Gegenstände eine für eine direkte elektrolytische Metallisierung ausreichend elektrisch leitfähige Schicht gebildet wird und

Bc2) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung.

[0030] Nach dem Verfahrensschritt C) kann in dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt werden:

Ca2) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung.

[0031] Die Verfahrensschritte Ba2), Bb2) und Be2) werden in der angegebenen Reihenfolge, nicht notwendigerweise aber unmittelbar aufeinander folgend durchgeführt. Beispielsweise können jeweils mehrere Spülschritte anstelle jedes einzelnen der Spülschritte Ba2) und Bc2) durchgeführt werden. Dies gilt auch für den Spülschritt Ca2).

[0032] Die Umwandlungslösung dient vorzugsweise zur Erzeugung einer ausreichend elektrisch leitfähigen Schicht auf der Oberfläche der Gegenstände, um anschließend eine direkte elektrolytische Metallisierung zu ermöglichen, ohne dass zunächst stromlos metallisiert wird. Falls das Kolloid der Kolloidlösung gemäß Verfahrensschritt B) ein Palladium/Zinn-Kolloid ist, wird als Umwandlungslösung vorzugsweise eine alkalische Lösung von mit einem Komplexbildner komplexierten Kupferionen verwendet. Beispielsweise kann die Umwandlungslösung einen organischen Komplexbildner, wie Weinsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure und/oder ein Salz davon, sowie ein Kupfersalz, wie Kupfersulfat, enthalten.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Gegenstände während der Behandlung in mindestens einem der Verfahrensschritte Ba2), Bb2), Bc2), Ca2) der Ultraschallbehandlung unterworfen, wobei die Ultraschallbehandlung dann, wenn anstelle eines Spülschrittes mehrere Spülschritte durchgeführt werden, in einem, in einigen oder in allen diesen Spülschritten durchgeführt werden kann, das heißt die Gegenstände werden in einem der Verfahrensschritte oder mehreren Verfahrensschritten, einschließlich der Spülschritte, nach dem Behandeln in der Kolloidlösung Ultraschall unterworfen. Die Ultraschallbehandlung kann in jedem nach der Kolloidbehandlung durchgeführten Verfahrensschritt durchgeführt werden, einschließlich bei der elektrolytischen Metallisierung gemäß Verfahrensschritt C).

[0034] Zur Behandlung der Gegenstände mit Ultraschall werden diese in einer bevorzugten Ausführungsform der

Erfindung zur Durchführung der Verfahrensschritte in die jeweiligen Lösungen enthaltende Behandlungsbehälter eingetaucht, wobei sich in der jeweiligen Lösung in dem Behandlungsbehälter, in dem eine Ultraschallbehandlung durchgeführt wird, zusätzlich mindestens ein Ultraschallemitter zur Exposition der Gegenstände mit Ultraschall befindet. Derartige Ultraschallmitter sind typischerweise in Form ebener Platten ausgebildete Ultraschallerzeuger und -resonatoren. Zur effizienten Ultraschallbehandlung können diese Erzeuger in einer Ebene im Behandlungsbehälter angeordnet werden, die zu einer Ebene parallel ist, in der die Gegenstände für die Behandlung angeordnet sind oder die parallel zu dieser Ebene angeordnet sind. Falls die Gegenstände beispielsweise an einem Gestell befestigt sind, das eine Hauptebene aufweist, so kann der Ultraschallerzeuger parallel zu dieser Gestellebene im Behälter angeordnet werden. Dadurch wird eine möglichst gleichmäßige Behandlung aller an dem Gestell befestigten Gegenstände erreicht, weil der Abstand des Ultraschallerzeugers zu den Gegenständen jeweils gleich ist.

[0035] In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist der Ultraschallemitter an einer Seite der Gegenstände angeordnet. An der anderen Seite der Gegenstände kann dann zusätzlich ein Ultraschallreflektor oder ein weiterer Ultraschallemitter angeordnet sein. Sowohl der erste Ultraschallemitter als auch der zweite Ultraschallreflektor oder auch der Ultraschallreflektor können jeweils eine ebene Form aufweisen. Der Ultraschallreflektor kann beispielsweise eine Metallplatte, beispielsweise eine Edelstahiplatte, sein (Reflexionsplatte).

[0036] In den vorstehenden Ausführungsformen der Erfindung ist der Ultraschallreflektor oder sind die Ultraschallmitter zur Behandlung der Gegenstände in die Lösung eingetaucht, in der sie behandelt werden. In diesem Falle wird die Ultraschallenergie von dem oder den Ultraschallmittem über die Lösung als Medium auf die Gegenstände übertragen.

[0037] Alternativ kann ein Ultraschallreflektor Ultraschallenergie auch über eine Halterung, an der die Gegenstände gehalten sind, beispielsweise ein Gestell, an die Gegenstände abgeben. Hierzu kann der Ultraschallreflektor beispielsweise an einer Aufnahme für die Halterung des Gestells im Behandlungsbehälter platziert und befestigt sein, damit die Ultraschallenergie über diese Aufnahme und die Halterung auf die Gegenstände übertragen wird.

[0038] Die nachfolgend beschriebenen Behandlungsflüssigkeiten sind vorzugsweise wässrig.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Beizlösung eine Chromschwefelsäurelösung. Derartige Lösungen enthalten typischerweise 300 - 400 g/l CrO_3 und 300-400 g/l konz. H_2SO_4 in Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Lösung, die CrO_3 in einer Konzentration von 360 - 400 g/l und besonders bevorzugt von 375 - 385 g/l sowie H_2SO_4 in einer Konzentration von 360 - 400 g/l und besonders bevorzugt von 375 - 385 g/l enthält. Die Chromschwefelsäure kann zusätzlich ein Fluortensid enthalten, um eine optimierte Benetzung der Oberflächen zu erreichen. Außerdem kann die Chromschwefelsäure Palladiumionen, beispielsweise in Form eines Salzes, beispielsweise Palladiumchlorid, enthalten. Die Palladiumionen können in einer Konzentration von beispielsweise 5 - 100 mg/l, besonders bevorzugt von 7 - 50 mg/l und am meisten bevorzugt von 10 - 30 mg/l, bezogen auf Pd^{2+} , vorliegen. Die Chromschwefelsäure wird vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb von Raumtemperatur betrieben, beispielsweise bei 30 - 90°C, besonders bevorzugt 60 - 80°C und am meisten bevorzugt 65 - 75°C. Die Behandlungszeit beträgt vorzugsweise 5 - 30 min, besonders bevorzugt 10 - 20 min.

[0040] Im Anschluss an die Beizbehandlung mit der Chromschwefelsäure kann bevorzugt nach einem, vorzugsweise mehreren, beispielsweise drei, Spülschritten eine Reduktionsbehandlung in einer Reduktionslösung vorgenommen werden, bei der noch an der Oberfläche der Gegenstände anhaftende Chrom(VI)-Ionen zu Chrom(III)-Ionen reduziert werden. Vorzugsweise wird hierzu eine wässrige Lösung von Natriumsulfit oder ein Hydroxylammoniumsalz, beispielsweise das Ghlorid oder Sulfat, verwendet. Diese Lösung wird ebenfalls vorzugsweise oberhalb von Raumtemperatur betrieben, beispielsweise bei 30 - 60°C, besonders bevorzugt bei 40 - 50°C. Die Behandlungszeit beträgt vorzugsweise 0,5 - 5 min, besonders bevorzugt 1 - 3 min und am meisten bevorzugt 1,5 - 2,5 min.

[0041] Alternativ zu der Beizbehandlung in Chromschwefelsäure kann auch eine Beizbehandlung in Kalium- oder Natriumpermanganatlösung durchgeführt werden. Diese Lösung kann sauer oder alkalisch sein. Falls sie sauer ist, kann sie insbesondere Schwefelsäure enthalten, und falls sie alkalisch ist, kann sie insbesondere Natriumhydroxid enthalten. Kaliumpermanganat kann in einer Konzentration von bis zu ca. 70 g/l enthalten sein und Natriumpermanganat in einer Konzentration von bis zu ca. 250 g/l. Die untere Grenze jedes dieser beiden Salze beträgt typischerweise 30 g/l. Falls die Lösung alkalisch ist, enthält sie beispielsweise 20-80 g/l, vorzugsweise 30 - 60 g/l NaOH. Außerdem kann auch in diesem Falle ein Fluortensid enthalten sein, um die Benetzung der Oberflächen der Gegenstände zu verbessern. Außerdem können wie im Falle der Chromschwefelsäure Palladiumionen enthalten sein, beispielsweise in Form eines Palladiumsalzes, insbesondere Palladiumchlorid, in einer Konzentration von beispielsweise 5 - 100 mg/l, besonders bevorzugt von 7 - 50 mg/l und am meisten bevorzugt von 10 - 30 mg/l, bezogen auf Pd^{2+} . Die Permanaganatlösung wird vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb von Raumtemperatur betrieben, beispielsweise bei 60 - 95°C, besonders bevorzugt 80 - 90°C. Die Behandlungszeit beträgt vorzugsweise 5 - 30 min, besonders bevorzugt 10 - 20 min.

[0042] Im Anschluss an die Permanganatbehandlung werden die Gegenstände nach dem Abspülen von überschüssiger Permanganatlösung in einem oder mehreren, vorzugsweise drei, Spülschritten einer Reduktionsbehandlung in einer Reduktionslösung unterworfen, um noch an den Oberflächen der Gegenstände anhaftendes Permanganat zu Mangan(II)ionen zu reduzieren. Hierzu wird vorzugsweise eine saure Lösung von Hydroxylammoniumsulfat oder

- chlorid eingesetzt oder auch eine saure Lösung von Wasserstoffperoxid.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Lösung des Kolloids des Metalls der VIII. Nebengruppe des PSE eine Aktivatorlösung mit einem Palladium/Zinn-Kolloid. Diese Kolloidlösung enthält vorzugsweise Palladiumchlorid, Zinn(II)chlorid und Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Konzentration von Palladiumchlorid beträgt vorzugsweise 5 - 100 mg/l, besonders bevorzugt 20 - 50 mg/l und am meisten bevorzugt 30 - 45 mg/l, bezogen auf Pd^{2+} . Die Konzentration von Zinn(II)chlorid beträgt vorzugsweise 0,5 - 10 g/l, bevorzugt 1

- 5 g/l und am meisten bevorzugt 2 - 4 g/l, bezogen auf Sn^{2+} . Die Konzentration von Salzsäure beträgt vorzugsweise 100 - 300 ml/l (37 Gew.-% HCl). Außerdem enthält eine Palladium/Zinn-Kolloidlösung vorzugsweise zusätzlich Zinn(IV)ionen, die durch Oxidation der zinn(II)ionen entstehen. Die Temperatur der Kolloidlösung beträgt vorzugsweise 20 - 50°C und besonders bevorzugt 30 - 40°C. Die Behandlungsdauer beträgt vorzugsweise 0,5-10 min, besonders bevorzugt 2 - 5 min und am meisten bevorzugt 3,5 - 4,5 min.

[0043] Alternativ kann die Kolloidlösung auch ein anderes Metall der VIII. Nebengruppe des PSE enthalten, beispielsweise Platin, Iridium, Rhodium, Gold oder Silber oder eine Mischung dieser Metalle. Grundsätzlich ist es möglich, dass das Kolloid nicht mit Zinnionen als Schutzkolloid stabilisiert ist, sondern dass ein anderes Schutzkolloid verwendet wird, beispielsweise ein organisches Schutzkolloid, etwa Polyvinylalkohol.

[0044] Falls anstelle einer Kolloidlösung eine Lösung einer Edelmetallverbindung eingesetzt wird, wird vorzugsweise eine Lösung verwendet, die eine Säure, insbesondere Salzsäure, und ein Edelmetallsalz enthält. Das Edelmetallsalz kann beispielsweise ein Palladiumsalz sein, vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumsulfat oder Palladiumacetat, oder ein Silbersalz, beispielsweise Silberacetat. Alternativ kann auch ein Edelmetallkomplex eingesetzt werden, beispielsweise ein Palladiumkomplexsalz, wie ein Salz eines Palladium-Aminopyridin-Komplexes. Die Edelmetallverbindung liegt beispielsweise in einer Konzentration von 40 mg/l bis 80 mg/l, bezogen auf das Edelmetall, beispielsweise bezogen auf Pd^{2+} , vor. Die Lösung der Edelmetallverbindung kann bei 25°C oder bei einer Temperatur von 25°C bis 70°C betrieben werden.

[0045] Vor dem In-Kontakt-Bringen der Gegenstände mit der Kolloidlösung werden die Gegenstände vorzugsweise zunächst mit einer Vortauchlösung in Kontakt gebracht, die dieselbe Zusammensetzung wie die Kolloidlösung hat, ohne dass allerdings das Metall des Kolloids und dessen Schutzkolloid enthalten sind, das heißt diese Lösung enthält im Falle einer Palladium/Zinn-Kolloidlösung ausschließlich Salzsäure, wenn die Kolloidlösung ebenfalls Salzsäure enthält. Ohne die Gegenstände zu spülen, werden diese nach der Behandlung in der Vortauchlösung direkt mit der Kolloidlösung in Kontakt gebracht,

[0046] Nach der Behandlung der Gegenstände mit der Kolloidlösung werden diese typischerweise gespült und danach mit der Beschleunigerlösung in Kontakt gebracht, um das Schutzkolloid von der Oberfläche der Gegenstände zu entfernen.

[0047] Falls die Gegenstände mit einer Lösung einer Edelmetallverbindung statt mit einer Kolloidlösung behandelt werden, werden sie nach dem sich anschließenden Spülen einer Reduktorbehandlung unterworfen. Die dazu verwendete Reduktorlösung enthält dann, wenn die Lösung der Edelmetallverbindung eine salzsaure Palladiumchloridlösung ist, Salzsäure und zinn(II)chlorid. Bevorzugt wird allerdings eine wässrige Lösung von NaH_2PO_2 eingesetzt.

[0048] Bei einer stromlosen Metallisierung können die Gegenstände nach der Beschleunigung oder Behandlung mit der Reduktorlösung zunächst gespült und danach zum Beispiel stromlos vernickelt werden. Hierzu dient beispielsweise ein herkömmliches Nickelbad, das unter anderem Nickelsulfat, ein Hypophosphit, beispielsweise Natriumhypophosphit, als Reduktionsmittel sowie organische Komplexbildner und pH-Einstellmittel (beispielsweise einen Puffer) enthält.

[0049] Alternativ kann auch ein stromloses Kupferbad eingesetzt werden, das typischerweise ein Kupfersalz, beispielsweise Kupfersulfat oder Kupferhypophosphit, ferner ein Reduktionsmittel, wie Formaldehyd oder ein Hypophosphitsatz, beispielsweise ein Alkali- oder Ammoniumsalz, oder hypophosphorige Säure, ferner einen oder mehrere Komplexbildner, wie Weinsäure, sowie ein pH-Einstellmittel, wie Natriumhydroxid, enthält.

[0050] Zur nachfolgenden elektrolytischen Metallisierung können beliebige Metallabscheidungsbad eingesetzt werden, beispielsweise zur Abscheidung von Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Zink, Eisen, Blei oder von deren Legierungen. Derartige Abscheidungsbad sind dem Fachmann geläufig. Als Glanznickelbad wird typischerweise ein Watts-Nickelbad eingesetzt, das Nickelsulfat, Nickelchlorid und Borsäure sowie Saccharin als Additiv enthält. Als Glanzkupferbad wird beispielsweise eine Zusammensetzung verwendet, die Kupfersulfat, Schwefelsäure, Natriumchlorid sowie organische Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt, beispielsweise organische Sulfide oder Disulfide, als Additive enthält.

[0051] Falls ein Direktgalvanisierungsverfahren angewendet wird, das heißt eine erste Metallschicht wird nicht stromlos sondern nach der Behandlung der Gegenstände mit der Umwandlungslösung und optionalen nachfolgenden Spülbehandlung elektrolytisch aufgebracht, wird ein elektrolytisches Metallisierungsbad verwendet, beispielsweise ein Anschlag-Nickelbad, das vorzugsweise auf der Basis eines Watts-Nickelbades zusammengesetzt ist. Derartige Bäder enthalten beispielsweise Nickelsulfat, Nickelchlorid und Borsäure und als Additiv Saccharin.

[0052] Die Behandlung der Gegenstände gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise in einem

herkömmlichen Tauchverfahren durchgeführt, indem die Gegenstände nacheinander in Lösungen in Behältern eingetaucht werden, in denen die jeweilige Behandlung stattfindet. In diesem Falle können die Gegenstände entweder an Gestellen befestigt oder in Trommeln eingefüllt in die Lösungen eingetaucht werden. Eine Befestigung an Gestellen ist bevorzugt, weil damit eine gezieltere Übertragung der Ultraschallenergie auf die Gegenstände möglich ist. Alternativ können die Gegenstände auch in so genannten Durchlaufanlagen, indem sie beispielsweise auf Horden liegen und in horizontaler Richtung kontinuierlich durch die Anlagen befördert werden, behandelt werden.

[0053] Die nachfolgend beschriebenen Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Die angegebene Figur dient ebenfalls zur Erläuterung der Erfindung. Sowohl die Beispiele als auch die Figur führen in keiner Weise zu einer Einschränkung des Schutzzumfanges.

Fig. 1: zeigt eine schematische Darstellung eines Behandlungsbehälters mit einem zu behandelnden Gegenstand und einem Ultraschallmitter sowie einem Ultraschallreflektor.

[0054] Fig. 1 zeigt einen Behandlungsbehälter 1, der eine Behandlungslösung 2 enthält, die in dem Behandlungsbehälter 1 bis zu einem Flüssigkeitsniveau 3 reicht. Die Behandlungsflüssigkeit 2 kann beispielsweise eine Spüllösung oder die Kolloidlösung oder eine Beschleunigungslösung sein oder auch eine andere Behandlungsflüssigkeit, in der Gegenstände erfindungsgemäß mit Ultraschall behandelt werden. Der Behandlungsbehälter 1 ist je nach der Art der Behandlungsflüssigkeit 2 ausgelegt, um die für die jeweilige Behandlung in dieser Behandlungsflüssigkeit 2 erforderlichen Funktionen zu erfüllen. Beispielsweise kann der Behandlungsbehälter 1 mit einer Heizung, einem Filtersystem, einer Lufteinblasung, einer Warenbewegung, Vibrationseinrichtungen für die Gegenstände, Umwälzpumpen, Dosiervorrichtungen und dergleichen ausgerüstet sein. Die hierfür geeignete Auslegung ist dem Fachmann jeweils bekannt und wird passend gewählt.

[0055] Am oberen Rand 4 des Behandlungsbehälters 1 befinden sich Auflagen für eine Warenträgerstange 5. Diese Warenträgerstange 5 erstreckt sich über den Behandlungsbehälter 1. An der Warenträgerstange 5 ist ein Gestell 10 über eine Aufhängung 6 angehängt, an dem mehrere zu behandelnde Gegenstände 7 befestigt sind. Das Gestell 10 mit den Gegenständen 7 ist mittig und parallel zu einer senkrechten Ebene in den Behälter 1 angeordnet. Ebenfalls senkrecht und parallel zu dieser Ebene in einem Abstand a zu den Gegenständen befindet sich ein Ultraschallmitter 8, der in Form einer Platte ausgebildet ist. Dieser ist im vorliegenden Fall am Boden und an den Seitenwänden des Behandlungsbehälters 1 befestigt. Ebenfalls senkrecht und parallel zu der Ebene und zwar an der anderen Seite des Gestells und in einem Abstand b zu den Gegenständen ist ein zweiter Ultraschallmitter 9 im Behälter angeordnet. Allerdings kann anstelle des zweiten Ultraschallmitters 9 auch eine Stahlplatte verwendet werden, die die von dem ersten Ultraschallmitter 8 ausgesendeten Ultraschallwellen reflektiert. Die Abstände a und b sind vorzugsweise gleich. Mit dieser Anordnung wird eine sehr gleichmäßige Behandlung der Gegenstände 7 an dem Gestell 10 erreicht.

[0056] Die nachfolgend dargestellten Beispiele wurden jeweils mit einer Anordnung eines Ultraschallmitters und eines in Form einer Stahlplatte ausgebildeten Ultraschallreflektors unter den in dem jeweiligen Beispiel angegebenen Bedingungen durchgeführt.

[0057] Für die Durchführung der nachfolgend angegebenen Beispiele wurden unterschiedliche Bauteile verwendet, die in einem Zweischuss-Spritzgießverfahren aus ABS und einer Teilüberspritzung des ABS-Grundkörpers mit Polycarbonat erhalten wurden: ein PQ-Drehknopf, ein Start/Stopp-Drücker, ein Schaltasthalter sowie eine Kappe mit Schlitzen.

[0058] In allen Versuchen wurden die angegebenen Teile in dem in Tab. 1 angegebenen Verfahrensablauf behandelt, wobei in den einzelnen Beispielen jeweils Änderungen der Behandlungsbedingungen gegenüber den in Tab. 1 angegebenen vorgenommen wurden und wobei die Ultraschallbehandlung in unterschiedlicher Weise durchgeführt wurde. Zur Begutachtung der Selektivität der Metallisierung, das heißt der vollständigen, fehlerfreien Metallisierung in den Bereichen, die metallisiert werden sollten, und der vollständigen Vermeidung der Metallisierung in den Bereichen, die nicht metallisiert werden sollten, wurden die Teile jeweils bis zur Metallisierung mit Glanzkupfer behandelt. Zur Feststellung der Fehlerfreiheit wurde untersucht, ob die Teile in den zu metallisierenden Bereichen fehlerhafte Stellen, das heißt eine mangelhafte Metallisierung (Durchbrenner, unbedeckte Stellen), und in den nicht zu metallisierenden Bereichen Überwachungen, das heißt eine zumindest stellenweise vorhandene Metallisierung und somit eine fehlerhafte Behandlung, aufweist.

Vergleichsbeispiel 1:

[0059] 9 Schaltasthalter und 10 PQ-Drehknöpfe wurden an einem Gestell befestigt (Oberfläche: 6 dm²). Diese Teile wurden mit dem Verfahren gemäß Tab. 1 behandelt, wobei allerdings folgende Änderungen vorgenommen wurden:

- 8) Aktivator: 2x 1 min (1x H/S)
- 9) (saubere) Fließspüle: 1 min, LE
- 10) Beschleunigen: 50°C, 4 min, LE

14) 2x Spülen nach stromlos Nickel: LE

17) Anschlagnickel anstelle von Anschlagkupfer (Adhemax IC-Copper): 1 min, 0,5 A/dm², bis zum Ablauf von 5 min 1 A/dm²

18) Cupracid: 20 min, 3 A/dm²

[0060] In keinem der Verfahrensschritte wurde Ultraschall angewendet.

[0061] Ergebnis: An allen 9 Scharttasthaltern sowie an 8 der 18 PQ-drehknöpfe wurden Überwachungen an den nicht zu metallisierenden Stellen in den Polycarbonatbereichen gefunden. Daher waren diese Teile als Ausschuss zu verwerfen, sodass 100 % der Schaltasthalter und 44 % der PQ-Drehknöpfe als Ausschuss zu verwerfen waren.

Erfindungsbeispiel 2:

[0062] An einem Komplettgestell befestigte 72 Schaltasthalter (Oberfläche 15 dm²) wurden mit dem Verfahren gemäß Tab. 1 behandelt, wobei allerdings folgende Änderungen vorgenommen wurden:

8) Aktivator: 2x 1 min (1 x H/S), Zusammensetzung: Pd²⁺: 17,4 mg/l, Sn²⁺: 1,00 g/l, HCl (37 Gew.-%): 239 ml/l

9) (saubere) Spüle: 1 min, LE

10) Beschleunigen: 50°C, 4 min, LE

13) Adhemax Ni LFS: 8 min, 35°C

14) 2x Spülen: LE

15) Spülen unter gleichzeitigem Einsatz von Ultraschall: 4 min, 48°C

16) Dekapieren: 0,5 min

17) Anschlagnickel anstelle von Anschlagkupfer (Adhemax IC-Copper): 1 min, 0,5 A/dm², bis zum Ablauf von 5 min 1 A/dm²

17a) Dekapieren: 0,5 min

18) Cupracid: 20 min, 3 A/dm²

[0063] Somit wurde Ultraschall in diesem Falle in der Spüle nach der stromlosen Nickelabscheidung angewendet.

[0064] Anschließend wurden die Teile gespült, aktiviert, mit Glanznickel (10 min) und danach mit Chrom (2 min) beschichtet.

[0065] Somit wurde in einer zweiten Spüle nach dem stromlosen Vernickeln Ultraschall angewendet. Die Ultraschallfrequenz betrug 40 kHz.

[0066] Ergebnis: 71 der Schaltasthalter zeigten keine Überwachungen in den nicht zu metallisierenden Bereichen und keine offenen Stellen in den zu metallisierenden Bereichen. Ein einziges Teil zeigte eine minimale Überwachung im Umfang einer 1 mm breiten Überwachung an einem Steg. Somit waren 99,5 % aller Start/Stop-Knöpfe im Hinblick auf die Selektivität der Metallisierung in den zu metallisierenden Bereichen und die Vermeidung der Metallisierung in den nicht zu metallisierenden Bereichen als fehlerlos zu qualifizieren.

Erfindungsbeispiel 3:

[0067] In einem weiteren Versuch wurde zur Behandlung von 72 an einem Gestell befestigten Schaltasthaltern (Oberfläche 15 dm²) das Verfahren gemäß Erfindungsbeispiel 2 angewendet, jedoch mit einer veränderten Aktivatorzusammensetzung (Pd²⁺: 18,9 mg/l, Sn²⁺: 1,40 g/l, HCl (37 Gew.-%): 241 ml/l).

[0068] Somit wurde auch in diesem Falle in einer zweiten Spüle nach dem stromlosen Vernickeln Ultraschall angewendet. Die Ultraschallfrequenz betrug wiederum 40 kHz.

[0069] Ergebnis: Von den 72 Schaltasthaltern wurden 71 fehlerfrei, das heißt ohne Überwachungen in den nicht zu metallisierenden Bereichen und ohne offene Stellen in den metallisierten Bereichen, hergestellt, während lediglich bei 1 Schaltasthalter ein Durchbrenner beobachtet wurde. Somit waren 98,5 % aller Teile fehlerfrei.

Erfindungsbeispiel 4:

[0070] 162 an einem Komplettgestell befestigte PQ-Drehknöpfe (Oberfläche 30 dm²) wurden unter denselben Bedingungen wie die Start/Stop-Knöpfe von Erfindungsbeispiel 2 behandelt.

[0071] Somit wurde auch in diesem Falle in einer zweiten Spüle nach dem stromlosen Vernickeln Ultraschall angewendet. Die Ultraschallfrequenz betrug wiederum 40 kHz.

[0072] Ergebnis: Aus einer Stichprobe von 60 kontrollierten Teilen waren 100 % im Hinblick auf die Selektivität der Metallisierung fehlerfrei.

Erfindungsbeispiel 5:

[0073] In einem weiteren Versuch wurde zur Behandlung von 162 an einem Gestell befestigten PQ-Drehknöpfen (Oberfläche 30 dm²) das Verfahren gemäß Erfindungsbeispiel 4 angewendet, jedoch mit einer veränderten Aktivator-

zusammensetzung (Pd²⁺: 18,9 mg/l, Sn²⁺: 1,40 g/l, HCl (37 Gew.-%): 241 ml/l).

[0074] Somit wurde auch in diesem Falle in einer zweiten Spüle nach dem stromlosen Vernickeln Ultraschall angewendet. Die Ultraschallfrequenz betrug wiederum 40 kHz.

[0075] Ergebnis: Aus einer Stichprobe von 30 kontrollierten Teilen waren 28 Teile, das heißt 93,4 %, fehlerfrei: Bei 2 PQ-Drehknöpfen wurden winzige punktförmige unbedeckte Stellen am Schwarzteil festgestellt. An diesen Teilen waren jedoch alle nicht zu metallisierenden Bereiche gänzlich metalfrei (keine Überwachungen). Die übrigen 28 Teile waren sowohl hinsichtlich der Metalfreiheit in den nicht zu metallisierenden Bereichen als auch hinsichtlich der Bedeckung in den metallisierten Bereichen fehlerfrei.

Erfindungsbeispiel 6:

[0076] In einem weiteren Versuch wurden alle vier Artikel (PQ-Drehknöpfe, Start/Stopp-Drücker, Schaltsthalter, Kappe mit Schlitten) an einem Multigestell mit einer Oberfläche von 10 dm² befestigt.

[0077] Die Behandlungsbedingungen für die Teile waren im Wesentlichen dieselben wie in Erfindungsbeispiel 2 mit folgenden Abweichungen:

- 8) Aktivator: 2x 2 min
- 10) Beschleunigen: 3 min, 50°C, LE
- 14) 2x Spülen: LE
- 15) Spülen mit Ultraschall: 3 min

[0078] Die Teile wurden nicht mit Glanznickel und Chrom metallisiert.

[0079] Somit wurde auch in diesem Falle in einer zweiten Spüle nach dem stromlosen Vernickeln Ultraschall angewendet. Die Ultraschallfrequenz betrug wiederum 40 kHz.

Ergebnis:

[0080]

PQ-Drehknopf: 9 Teile waren fehlerfrei, 4 Teile wiesen minimale Überwachungen in den nicht zu metallisierenden Bereichen auf: 70 % aller Teile waren somit fehlerfrei;

Start/Stopp-Drücker: 8 Teile waren fehlerfrei; bei 2 Teilen zeigten sich Durchbrenner, das heißt 80 % aller Teile waren fehlerfrei;

Schaltsthalter: alle 6 Teile, das heißt 100 % aller Teile, waren fehlerfrei;

Kappe mit Schlitten: alle 10 Teile, das heißt 100 % aller Teile, waren fehlerfrei.

Erfindungsbeispiele 7-18:

[0081] Weitere Versuche wurden mit den vorgenannten Spritzgießteilen sowie einer Hülse, die ebenfalls aus einem ABS-Grundkörper, der an einem Hülsenrand in einem Zweischuss-Spritzgießverfahren mit Polycarbonat überspritzt worden war, durchgeführt. Der hierfür angewendete Verfahrensablauf ist in Tab. 2 angegeben.

[0082] in Tab. 3 sind die jeweils für die einzelnen Versuche zugrunde liegenden Bedingungen angegeben, wobei entsprechende Abweichungen von den Bedingungen, die in Tab. 2 angegeben sind, separat ausgewiesen sind.

[0083] Die Ergebnisse der mit diesen Versuchen erhaltenen selektiven Metallisierungen sind in Tab. 4 angegeben.

Tabelle 1: Verfahrensablauf für die Kunststoffmetallisierung

Arbeitsgang	Temperatur [°C]	Behandlungsdauer [min]	Flüssigkeitsbewegung
1) Vorreinigung UniClean 151	55	2	Umwälzung
2) Spülen		0,5	
3) ABS-Beize 1	68	1, danach 1x H/S" (10 s), weiter 11	LE, WB **)
4) Spülen		0,5	Leu

EP 2 360 294 A1

(fortgesetzt)

Arbeitsgang	Temperatur [°C]	Behandlungsdauer [min]	Flüssigkeitsbewegung
5) Adhemax ® Neutralizer Cr ²⁾	30	0,5, danach 1x HIS *) (10s), weiter 0,5	LE**)
6) Spülen		0,5	LE**)
7) Vortauchlösung ³⁾	25	0,5	LE**}
8) Adhemax ® Aktivator SF ⁴⁾	30	0,5-4, teilweise H/S*)	WB**)
9) Spülen		0,5	LE**)
10) Adhemax ® Accelerator SF ⁵⁾	45-55	2-5	LE oder US **
11) Spülen			LE **
12) Optional Spülen mit US **)	20-50	3	VE-Wasser**)
13) Adhemax ® Ni LFS ⁶⁾ **)	35	10	
14) Spülen		0,5	
15) Optional Spülen mit US **)	20-50	3	VE-Wasser **)
16) Dekapieren H ₂ SO ₄ 50 g/l	25	1	
17) Adhemax ® IC-Copper ****)	30	1 oder 2	
18) Sauer Kupfer Cupracid ® 5000 ****)	25	20	
19) 2x Fließspülen		0,5	
20) Dekapieren	25	1	
21) Spülen		0,5	
22) Glanznickel UniBrite 2002 *****)	55	10	
23) Spülen		20 s	
24) Chromaktivierung	25	1	
25) Glanzchrom Cr 843 *****)	40	2	
26) Spülen		0,5	
27) Adhemax ® Neutralizer Cr ²⁾	45	1	
28) Spülen		0,5	

EP 2 360 294 A1

(fortgesetzt)

Arbeitsgang	Temperatur [°C]	Behandlungsdauer [min]	Flüssigkeitsbewegung
29) Trocknen		10	
1) Zusammensetzung: 380 g/l Chromsäure (CrO₃), 380 g/l H₂SO₄, 1 ml/l Netzmittel, 12 mg/l Pd²⁺ (als PdCl₂); (zusätzlich ca. 20 g/l Cr³⁺) 2) Zusammensetzung: Hydroxylaminverbindung, alternativ auch Sulfidverbindung möglich, alternativ auch in Verbindung mit Beimischungen von Mineralsäure (Salzsäure oder Schwefelsäure) 3) Zusammensetzung: 300 ml/l HCl (37 Gew.-%) 4) Zusammensetzung: Pd²⁺, Sn (Sn²⁺ + Sn⁴⁺), HCl (jeweils in den Beispielen angegeben) 5) Zusammensetzung: 20-70 ml/l 9f Gew.-% ige Schwefelsäure. 40-100 g/l Oxalsäure, Nitratverbindungen 6) Zusammensetzung: enthaltend Ni²⁺, Reduktionsmittel, Komplexbildner, organische und anorganische Stabilisatoren, Ammoniumverbindungen ® eingetragene Marken von Atotech Deutschland GmbH *) die zu bearbeitenden Teile wurden in der gleichen Badposition im Arbeitsbehälter mehrfach angehoben und wieder abgesenkt, um eine zusätzliche mechanische Bewegung im Bearbeitungsprozess zu erzielen (Verbesserung der Spütwirkung durch die mehrfach abfließende Flüssigkeit) **) LE: Lufteinblasung; WB: Warenbewegung; FL: Flutung; US: Ultraschall; VE: vollentsalzt ***) stromloses Nickelbad, pH 9,1 ****) elektrolytisches Kupferbad (Glanz kupfer, saures Kupferbad) *****) elektrolytisches Nickelbad (Watts-Nickelbad) *****) elektrolytisches Chrombad			

Tabelle 2: Verfahrensablauf für die Kunststoffmetallisierung

Arbeitsgang	Temperatur [°C]	Stromdichte [A/dm ²]	Behandlungsdauer [min]	Flüssigkeitsbewegung
Beizen ¹⁾	68		15	LE *)
Adhemax ® Neutralizer	45		2	LE)
Vortauchlösung ²⁾	30		0,5	LE)
Adhemax ® Activator S F	35		4	WB *)
Spülen			0,5	WB *)
Ultraschallbehandlung ³⁾	25, 45, 50		2-6	WB *)
Adhemax® Accelerator 1	45		5	LE *)
Adhemax ® Ni LFS **)	40		8	FL *)
Cuflex®337 ***)	RT *)	2,2	8	LE *)
Cupradid ® 5000 ***)	RT *)	3	25	WB/LE *)
UniBrite 2002 ****)	55	4	15	WB/LE *)
Cr 843 *****)	40	10		
® eingetragene Marke von Atotech Deutschland GmbH 1) 380 g/l CrO₃, 380 g/l konz. H₂SO₄, 2 ml/l Fluortensid, 12 mg/l) Pd²⁺ 2) 300 ml/l HCl (37 Gew.-%) 3) VE-Wasser, Behandlung mit 40 kHz, 13 W/L *) LE: Lufteinblasung; WB: Warenbewegung; RT: Raumtemperatur; FL: Flutung **) stromloses Nickelbad ***) elektrolytisches Kupferbad (Glanz kupferbad, saures Kupferbad) ****) elektrolytisches Nickelbad (Watts-Nickelbad) *****) elektrolytisches Chrombad				

Tabelle 3: Verfahrensbedingungen für die Beispiele 7 – 18

Arbeitsgang	Erf.-Bsp. 7	Erf.-Bsp. 8	Erf.-Bsp. 9	Erf.-Bsp. 10	Erf.-Bsp. 11	Erf.-Bsp. 12
Beizen *)	+	+	+	+	+	+
Adhemax ® Neutralizer	+	+	+	+	+	+
Vorfauchlösung **)	+	+	+	+	+	+
Adhemax ® Activator SF	+) 1)	+) 1)	2 3) 1)	+) 1)	+) 2)	+) 2)
Spülen	f.	f.	f.	+	+	+
Ultraschallbehandlung in VE-Wasser	2 3) 4)	2 3) 4)	2 3) 4)	2 3) 5)	4 3) 6)	4 3) 6)
Adhemax ® Accelerator 1	+	+	+	+	+	+
Adhemax ® N LFS ***)	+	+	+	+	+	+
Cuflex ® 337 ****)	+	+	+	+	+	+
Cupracid ® 5000 *****)	+	+	+	+	+	+
UniBrite 2002 *****)			+			+
Cr 843 *****)			+			+

® eingetragene Marke von Atotech Deutschland GmbH

*) 380 g/l CrO₃; 380 g/l H₂SO₄; 2 ml/l Fluortensid; 12 mg/l Pd²⁺

**) 300 ml/l HCl (37 Gew.-%)

***) stromloses Nickelbad; pH 8,8 – 9,3

****) elektrolytisches Kupferbad (Glanzkuferbad, saures Kupferbad)

*****) elektrolytisches Nickelbad (Glanznickelbad, Watts-Nickelbad)

*****) elektrolytisches Chrombad

1) Zusammensetzung: 41,3 mg/l Pd²⁺; 2,9 g/l Sn²⁺; 260 ml/l HCl (37 Gew.-%)2) Zusammensetzung: 30 mg/l Pd²⁺; 2 g/l Sn²⁺; 261 ml/l HCl (37 Gew.-%)

3) Behandlungsdauer: 2 bzw. 4 min

4) 5) 6) Temperatur bei der Ultraschallbehandlung: 4: 25°C, 5: 45°C, 6: 50°C

Tabelle 3: Verfahrensbedingungen für die Beispiele 7 – 18, Fortsetzung

Arbeitsgang	Erf.-Bsp. 13	Erf.-Bsp. 14	Erf.-Bsp. 15	Erf.-Bsp. 16	Erf.-Bsp. 17	Erf.-Bsp. 18
Beizen *)	+	+	+	+	+	+
Adhemax ® Neutralizer	+	+	+	+	+	+
Vortauchlösung **)	+	+	+	+	+	+
Adhemax ® Activator SF	2 ^{3) 4)}	2 ^{3) 1)}	+	2 ^{3) 1)}	2 ^{3) 1)}	+
Spülen	+	.l.	.l.	.l.	+	+
Ultraschallbehandlung in VE-Wasser	4 ^{3) 6)}	.l.	.l.	.l.	.l.	.l.
Adhemax ® Accelerator 1, Ultraschall-Behandlung	+	+	+	+	+	6 ^{3) 5)}
Adhemax ® NI LFS ***)	+	+	+	+	+	+
Cuflex ® 337 ****)		+	+	+	+	+
Cupracid ® 5000 *****)		.l.	.l.	.l.	+	+
UniBrite 2002 *****)		.l.	.l.	.l.	+	+
Cr 843 *****)		.l.	.l.	.l.	+	+

® eingetragene Marke von Alotech-Deutschland GmbH

*) 380 g/l CrO₃; 380 g/l H₂SO₄; 2 ml/l Fluortensid; 12 mg/l Pd²⁺

**) 300 ml/l HCl (37 Gew.-%)

***) strontloses Nickelbad; pH 9,1

****) elektrolytisches Kupferbad (Glanzkupferbad, saures Kupferbad)

*****) elektrolytisches Nickelbad (Glanznickelbad, Watts-Nickelbad)

*****) elektrolytisches Chrombad

1) Zusammensetzung: 41,3 mg/l Pd²⁺; 2,9 g/l Sn²⁺; 260 ml/l HCl (37 Gew.-%)2) Zusammensetzung: 30 mg/l Pd²⁺; 2 g/l Sn²⁺; 261 ml/l HCl (37 Gew.-%)

3) Behandlungsdauer: 2 bzw. 4 min bzw. 6 min

4) 5) 6) Temperatur bei der Ultraschallbehandlung: 4: 25°C, 5: 45°C, 6: 50°C

Tabelle 4: Ergebnisse der Erfindungsbeispiele 7 -18

Erfindungsbeispiel	Ergebnis
7	fehlerfreie Metallisierung, keine Überwachungen
8	fehlerfreie Metallisierung, keine Überwachungen
9	fehlerfreie Metallisierung, leichte Überwachungen an den Kontaktierungsstellen am nicht zu Metallisierenden Rand der Hülse
10	fehlerfreie Metallisierung, leichte Überwachungen an den Kontaktierungsstellen am nicht zu Metallisierenden Rand der Hülse
11	fehlerfreie Metallisierung keine Überwachungen
12	fehlerfreie Metallisierung, keine Überwachungen
13	fehlerfreie Metallisierung, leichte Überwachungen an den Kontaktierungsstellen am nicht zu Metallisierenden Rand der Hülse
14	fehlerfreie Metallisierung, keine Überwachungen
15	fehlerfreie Metallisierung, keine Überwachungen
16	fehlerfreie Metallisierung, keine Überwachungen
17	fehlerfreie Metallisierung, keine Überwachungen
18	fehlerfreie Metallisierung, keine Überwachungen

Patentansprüche

1. Verfahren zum Metallisieren von an der Oberfläche mindestens zwei verschiedene Kunststoffe aufweisenden Gegenständen, umfassend die Verfahrensschritte:

- A) Beizen der Gegenstände mit einer Beizlösung,
- B) Behandeln der Gegenstände mit einer Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls der VIII, Nebengruppe des PSE,
- C) Elektrolytisches Metallisieren der Gegenstände mit einer Metallisierungslösung,

dadurch gekennzeichnet, dass die Gegenstände während der Behandlung in einem nach Durchführung des Verfahrensschrittes B) durchgeführten weiteren Verfahrensschritt, nicht aber bei einer stromlosen Abscheidung von Metall, einer Ultraschallbehandlung unterworfen werden, um die Metallisierung mindestens eines ersten an der Oberfläche der Gegenstände exponierten Kunststoffes zu verhindern, während mindestens ein zweiter an der Oberfläche der Gegenstände exponierter Kunststoff metallisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein zweiter Kunststoff ein Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer oder ein Polyamid oder eine Mischung eines Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymers mit mindestens einem weiteren Polymer ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine weitere Polymer Polycarbonat ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein erster Kunststoff ein Polycarbonat oder ein zur Verhinderung einer Metallisierung der Gegenstände eingesetzter Abdecklack ist.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen den Verfahrensschritten B) und C) folgende weitere Verfahrensschritte durchgeführt werden:

- Ba1) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung,
- Bb1) Behandeln der Gegenstände in einer Beschleunigerlösung oder Reduktorlösung,
- Bc1) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung,

Bd1) Stromloses Metallisieren der Gegenstände in einer Metallisierungslösung und
 Be1) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung und dass nach dem Verfahrensschritt C) folgender weiterer
 Verfahrensschritt durchgeführt wird:
 Ca1) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung.

- 5
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gegenstände während der Behandlung in mindestens einem der Verfahrensschritte Ba1), Bb1), Bc1), Be1), C), Ca1) der Ultraschallbehandlung unterworfen werden.
- 10
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen den Verfahrensschritten B) und C) folgende weitere Verfahrensschritte durchgeführt werden:
- 15
- Ba2) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung,
 Bb2) Behandeln der Gegenstände in einer Umwandlungslösung, sodass auf der Oberfläche der Gegenstände eine für eine direkte elektrolytische Metallisierung ausreichend elektrisch leitfähige Schicht gebildet wird und
 Bc2) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung, und dass nach dem Verfahrensschritt C) folgender weiterer
 Verfahrensschritt durchgeführt wird:
 Ca2) Spülen der Gegenstände in einer Spüllösung.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gegenstände während der Behandlung in mindestens einem der Verfahrensschritte Ba2), Bb2), Bc2), Ca2) der Ultraschallbehandlung unterworfen werden.
- 25
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gegenstände zur Durchführung der Verfahrensschritte in die jeweiligen Lösungen enthaltende Behandlungsbehälter eingetaucht werden und dass sich in der jeweiligen Lösung in dem Behandlungsbehälter, in dem eine Ultraschallbehandlung durchgeführt wird, zusätzlich mindestens ein Ultraschallmitter zur Exposition der Gegenstände mit Ultraschall befindet.
- 30
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ultraschallmitter an einer Seite der Gegenstände angeordnet ist und dass an der anderen Seite der Gegenstände ein Ultraschallreflektor oder ein weiterer Ultraschallmitter angeordnet ist.
- 35
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beizlösung eine Chromschwefelsäurelösung ist.
- 40
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung des Kolloids des Metalls der VIII, Nebengruppe des PSE eine Aktivatorlösung mit einem Palladium/Zinn-Kolloid ist.
- 45
- 50
- 55

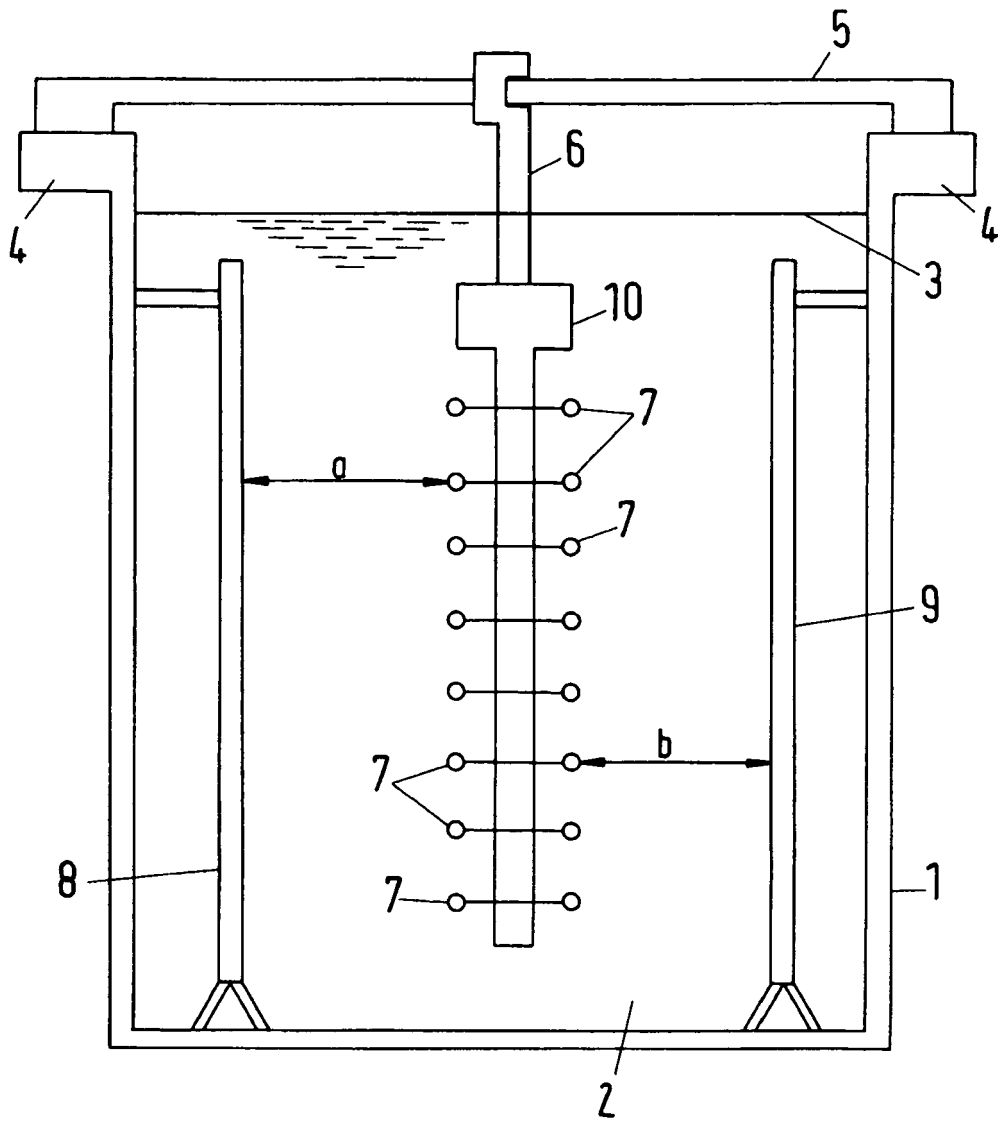


Fig.1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 10 00 1464

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	W. Eberhardt, M. Münch: "Verbundfestigkeit von Thermoplasten bei der zwei-Komponenten-MID-Technik für miniaturisierte Mikrosystemgehäuse" Hahn-Schickard-Gesellschaft, Institut für Feinwerk- und Zeitmesstechnik 7. November 2001 (2001-11-07), XP002590284 Gefunden im Internet: URL: http://www.imat.hsg-imit.de/fileadmin/hsg-imat/pdfs/aif12120.pdf [gefunden am 2010-06-30] * Seite 50 - Seite 58 * -----	1-12	INV. C23C18/16 C23C18/20 C23C18/30 C25D5/02 C25D5/20 C25D5/56 H05K3/18
X	DE 10 2007 015625 A1 (BIA KUNSTSTOFF UND GALVANOTECH [DE]) 2. Oktober 2008 (2008-10-02) * das ganze Dokument * -----	1-12	
X	GB 1 213 177 A (BURROUGHS CORP [US]) 18. November 1970 (1970-11-18) * das ganze Dokument * -----	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	NAGAO T ET AL: "CHALLENGE TO CHROMIUM-FREE PLASTIC PLATING METHOD CHALLENGE TO CHROMIUM-FREE PLASTIC PLATING METHOD" GALVANOTECHNIK, EUGEN G. LEUZE VERLAG, SAULGAU/WURTT, DE, Bd. 97, Nr. 7, 1. September 2006 (2006-09-01), Seiten 2124-2130, XP001501422 ISSN: 0016-4232 * das ganze Dokument * -----	1-12	C23C C25D H05K
A	JP 6 212440 A (MITSUBISHI CHEM IND) 2. August 1994 (1994-08-02) * Zusammenfassung * -----	1-12	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
3	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 13. Juli 2010	Prüfer Le Hervet, Morgan
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 10 00 1464

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 2007/035091 A1 (TNO [NL]; TACKEN ROLAND ANTHONY [NL]; VERCAUTEREN FRANKY FLORY [NL]; R) 29. März 2007 (2007-03-29) * Seite 1, Zeile 27 - Seite 5, Zeile 17 * * Beispiele 1,2 * -----	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. Juli 2010	Prüfer Le Hervet, Morgan
KATEGORIE DER GENANTEN 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 Patentdokument, 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	

 3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 10 00 1464

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

13-07-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007015625 A1	02-10-2008	KEINE	
GB 1213177 A	18-11-1970	BE 724134 A	02-05-1969
		CH 510130 A	15-07-1971
JP 6212440 A	02-08-1994	JP 3275476 B2	15-04-2002
WO 2007035091 A1	29-03-2007	AT 453737 T	15-01-2010
		CN 101273155 A	24-09-2008
		DK 1943372 T3	26-04-2010
		EP 1767663 A1	28-03-2007
		JP 2009509048 T	05-03-2009
		KR 20080060231 A	01-07-2008
		US 2010143727 A1	10-06-2010

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1054081 B1 [0002]
- US 4590115 A [0003]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M.Y.ABYANEH et al.** Effects of Ultrasonic Irradiation on the Kinetics of Formation, Structure and Hardness of Electroless Nickel Deposits. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154 (9), D467-D472 [0004]