



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
18.09.2013 Patentblatt 2013/38

(51) Int Cl.:
C23C 18/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12159659.7**

(22) Anmeldetag: **15.03.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

• **Kuhmeiser, Enrico**
12524 Berlin (DE)
• **Schneider, Steve**
13189 Berlin (DE)

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

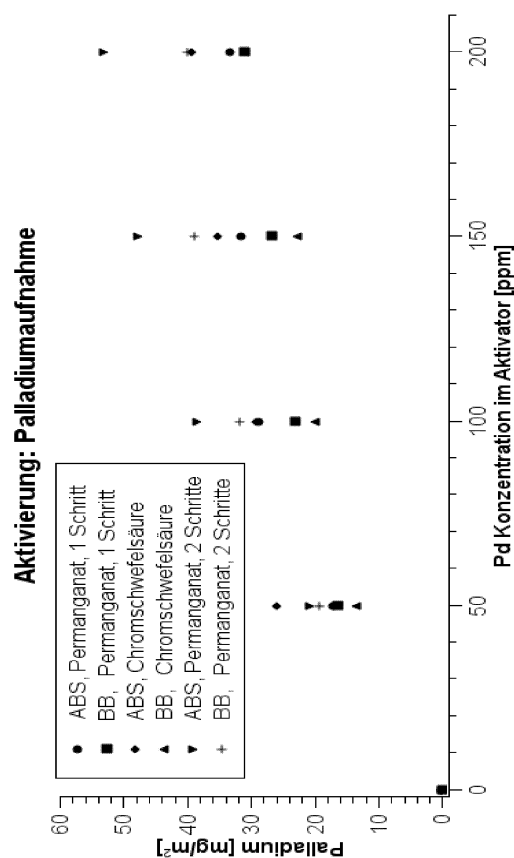
(74) Vertreter: **Wonnemann, Jörg**
Atotech Deutschland GmbH
Patent Management
Erasmusstraße 20
10553 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• **Middeke, Dr. Hermann**
14612 Falkensee (DE)

(54) **Verfahren zum Metallisieren nichtleitender Kunststoffoberflächen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Metallisierung nichtleitender Kunststoffe unter Verwendung von Beizlösungen, die frei von hexavalentem Chrom sind. Die Beizlösungen basieren auf Permanganatlösungen. Nach der Behandlung der Kunststoffe mit den Beizlösungen werden die Kunststoffe mittels bekannter Verfahren metallisiert.

Figur 1



Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Metallisieren elektrisch nichtleitender Kunststoffoberflächen von Gegenständen unter Verwendung von Beizlösungen, die frei von hexavalentem Chrom sind. Die Beizlösungen basieren auf Permanganatlösungen. Nach der Behandlung mit den Beizlösungen können die Gegenstände mittels bekannter Verfahren metallisiert werden.

10 **Hintergrund der Erfindung**

[0002] Gegenstände aus elektrisch nichtleitendem Kunststoff 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. 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.

[0003] Zur Beizung wird die Oberfläche von Gegenständen beispielsweise aus Acrylnitril- Butadien- Styrol- Copolymer (ABS- Copolymer) unter Verwendung von Chromschwefelsäure geätzt, sodass sich oberflächlich Mikrokavernen 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. Anschließend wird die Oberfläche mit einer alkalischen Lösung, die mit einem Komplexbildner komplexierte Kupferionen zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthält, in Kontakt gebracht. Dieser Schritt führt zur Ausbildung einer Kupferschicht und damit zu einer Metallschicht auf der Oberfläche des Gegenstands mit erhöhter Leitfähigkeit. Daran anschließend kann der Gegenstand direkt elektrolytisch metallisiert werden (EP 1 054 081 B1). Beizlösungen auf Basis von Chromschwefelsäure sind jedoch toxisch und sollen deshalb möglichst ersetzt werden.

[0004] In der Literatur sind Versuche beschrieben, Beizlösungen auf Basis von Chromschwefelsäure durch solche enthaltend Permanganatsalze zu ersetzen. Die Verwendung von Permanganaten in alkalischem Medium zur Metallisierung von Leiterplatten als Träger elektronischer Schaltungen ist seit langem etabliert. Da die sechswertige Stufe (Manganat), die bei der Oxidation entsteht, wasserlöslich ist und im Alkalischen eine ausreichende Stabilität aufweist, kann das Manganat ähnlich wie auch das dreiwertige Chrom zu dem ursprünglichen Oxidationsmittel, in diesem Fall dem Permanganat, wieder elektrolytisch zurück oxidiert werden. In der Schrift DE 196 11 137 A1 ist die Verwendung des Permanganats auch zur Metallisierung anderer Kunststoffe als Leiterplattenmaterial beschrieben. Für die Metallisierung von ABS- Kunststoffen hat sich eine Lösung aus alkalischem Permanganat als nicht geeignet erwiesen, da auf diese Weise eine verlässliche, ausreichende Haftfestigkeit zwischen Metallschicht und Kunststoffsubstrat nicht erzeugt werden konnte. Diese Haftfestigkeit wird im Streifenabzugstest ("peel test") ermittelt. Sie sollte mindestens einen Wert von 0,4 N/mm aufweisen.

[0005] In EP 1 0010 52 ist eine saure Permanganatlösung, die zur Verwendung bei der Kunststoffgalvanisierung geeignet sein soll, offenbart. Die dort beschriebenen Lösungen unterscheiden sich in mehrfacher Hinsicht von der vorliegenden Erfindung, zum Beispiel, weil sie sehr hohe Säurekonzentrationen und sehr geringe Permanganatkonzentrationen verwenden (z.B. 15 M H_2SO_4 und 0,05 M KMnO_4). EP 1 0010 52 berichtet nicht über die mit dieser Beizbehandlung erzielbaren Haftfestigkeiten. Eigene Versuche haben gezeigt, dass die Haftfestigkeiten unter einem Wert von 0,4 N/mm liegen. Außerdem sind die in EP 1 0010 52 beschriebenen Lösungen nicht stabil. Eine konstante Qualität der Metallisierung kann deshalb nicht erreicht werden.

[0006] Als Alternative zur Chromschwefelsäure werden in WO 2009/023628 A2 stark saure Lösungen enthaltend ein Alkalipermanganat- Salz vorgeschlagen. Die Lösung enthält etwa 20 g/l Alkalipermanganat- Salz in 40- 85 Gew.-% Phosphorsäure. Solche Lösungen bilden kolloidale Mangan (IV) spezie, die sich schwer abtrennen lassen. Gemäß der WO 2009/023628 A2 führen die Kolloide bereits nach kurzer Zeit dazu, dass eine Beschichtung ausreichender Qualität nicht mehr möglich ist. Zur Lösung des Problems schlägt die WO 2009/023628 A2 vor, Mangan (VII)- Quellen einzusetzen, die keine Alkali- oder Erdalkalitionen enthalten. Die Herstellung solcher Mangan (VII)- Quellen ist jedoch aufwendig. Nach wie vor wird deshalb die toxische Chromschwefelsäure zur Beizbehandlung von Kunststoffen eingesetzt.

[0007] Bei der konventionellen Galvanisierung von Kunststoff-Substraten, bei der zunächst außenstromlos eine erste Metallschicht abgeschieden wird, reichen manchmal weniger als 1mg/m^2 Palladium auf der Kunststoffoberfläche aus, um die außenstromlose Metallabscheidung zu starten. Bei der Direktgalvanisierung, die ohne stromlose Metallisierung auskommt, werden mindestens 30mg/m^2 bis 50mg/m^2 Palladium auf der Kunststoffoberfläche benötigt, um eine elek-

trolytische Metallisierung zu ermöglichen. 40mg/m² Palladium sind in der Regel für die Direktgalvanisierung ausreichend. Diese Mindestmengen an Palladium auf Kunststoffoberflächen sind bisher nur zu erreichen, wenn die Kunststoffoberflächen vor der Metallisierung mit toxischer Chromschwefelsäure gebeizt wurden.

Beschreibung der Zeichnungen

[0008]

Figur 1: Einfluss der Behandlung von Kunststoffoberflächen mit verschiedenen Beizbehandlungen auf die Belegung der Kunststoffoberfläche mit Palladium.

Figur 2: Einfluss der Behandlungsdauer von Kunststoffoberflächen mit Lösungen von Glykolverbindungen auf die Haftfestigkeiten nachfolgend aufgebrachtter Metallschichten, auf abgelagerte Mangandioxid-Mengen und auf gebundene Palladium-Mengen.

Figur 3A: Einfluss der Temperatur eines alkalischen Beizschritts auf die Haftfestigkeit, wenn dieser nach einem sauren Beizschritt im erfindungsgemäßen Metallisierungsverfahren ausgeführt wird.

Figur 3B: Einfluss der Behandlungsdauer eines alkalischen Beizschritts auf die Haftfestigkeit und die gebundene Palladium-Menge, wenn dieser nach einem sauren Beizschritt im erfindungsgemäßen Metallisierungsverfahren ausgeführt wird.

Beschreibung der Erfindung

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, dass es bisher nicht möglich ist, mit einer ausreichenden Prozesssicherheit und Haftfestigkeit der nachfolgend aufgetragenen Metallschichten eine Metallisierung von Gegenständen aus elektrisch nichtleitendem Kunststoff auf ökologisch unbedenkliche Weise zu erreichen. Weiter ist es bisher nicht möglich, eine haftfeste, großflächige Metallisierung von Gegenständen aus elektrisch nichtleitendem Kunststoff per Direktgalvanisierung zu erhalten, wenn der Kunststoff nicht vor der Metallisierung mit Chromschwefelsäure gebeizt wurde.

[0010] Es besteht daher die Aufgabe, Beizlösungen für elektrisch nichtleitende Kunststoffoberflächen von Gegenständen zu finden, die nicht toxisch sind, jedoch eine ausreichende Haftfestigkeit der aufgetragenen Metallschichten auf der Kunststoffoberfläche liefern. Eine weitere Aufgabe besteht darin, Beizlösungen für elektrisch nichtleitende Kunststoffoberflächen von Gegenständen zu finden, die nicht toxisch sind und die die Direktgalvanisierung der elektrisch nichtleitenden Kunststoffoberflächen ermöglichen.

[0011] Diese Aufgaben werden mit dem folgenden erfindungsgemäßen Verfahren gelöst: Verfahren zum Metallisieren von elektrisch nichtleitenden Kunststoffoberflächen von Gegenständen, umfassend die Verfahrensschritte:

- A) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit Beizlösungen;
- B) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit einer Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls; und
- C) Metallisieren der Kunststoffoberfläche mit einer Metallisierungslösung;

dadurch gekennzeichnet, dass die Beizlösungen mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen.

[0012] Unter Gegenständen werden im Rahmen dieser Erfindung Gegenstände verstanden, die aus mindestens einem elektrisch nichtleitenden Kunststoff gefertigt sind oder die mit mindestens einer Schicht mindestens eines elektrisch nichtleitenden Kunststoffs bedeckt sind. Die Gegenstände weisen also Oberflächen aus mindestens einem elektrisch nichtleitenden Kunststoff auf. Unter Kunststoffoberflächen werden im Rahmen dieser Erfindung diese besagten Oberflächen der Gegenstände verstanden.

[0013] Die Verfahrensschritte der vorliegenden Erfindung werden in der angegebenen Reihenfolge, nicht notwendigerweise aber unmittelbar aufeinander folgend durchgeführt. Es können weitere Verfahrensschritte und zusätzlich jeweils Spülschritte, vorzugsweise mit Wasser, zwischen den Schritten durchgeführt werden.

[0014] Durch das erfindungsgemäße Beizen der Kunststoffoberfläche mit Beizlösungen, die mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen (Verfahrensschritt A)), werden deutlich höhere Haftfestigkeiten der auf die Kunststoffoberflächen aufzubringenden Metallschicht oder Metallschichten erreicht als mit den bereits bekannten Behandlungen, z.B. mit Chromschwefelsäure, oder bekannten, einzeln angewendeten sauren oder alkalischen Permanganatlösungen.

[0015] Weiter führt das erfindungsgemäße Beizen der Kunststoffoberfläche mit Beizlösungen, die mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen (Verfahrensschritt A)) zu einer deutlich höheren Belegung der Kunststoffoberflächen mit einem Metall während der Aktivierung der Kunststoffoberflächen mit einer Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls. Dadurch ist zum einen nachfolgend nicht nur eine außen-

stromlose Metallisierung der Kunststoffoberflächen möglich, sondern auch die Direktgalvanisierung der Kunststoffoberflächen, das heißt, die Kunststoffoberflächen werden nicht außenstromlos metallisiert sondern mit einem elektrolytischen Verfahren direkt metallisiert. Diese Effekte werden bei bekannten Beizbehandlungen, z.B. mit Chromschwefelsäure, oder bekannten, einzeln angewendeten sauren oder alkalischen Permanganatlösungen nicht beobachtet.

[0016] Die Kunststoffoberflächen sind aus mindestens einem elektrisch nichtleitenden Kunststoff gefertigt. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der mindestens eine elektrisch nichtleitende Kunststoff ausgewählt aus der Gruppe enthaltend ein Acrylnitril- Butadien- Styrol- Copolymer (ABS- Copolymer) , ein Polyamid (PA) , ein Polycarbonat (PC) und eine Mischung eines ABS- Copolymers mit mindestens einem weiteren Polymer.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der elektrisch nichtleitende Kunststoff ein ABS-Copolymer oder eine Mischung eines ABS-Copolymers mit mindestens einem weiteren Polymer. Besonders bevorzugt ist das mindestens eine weitere Polymer Polycarbonat (PC), das heißt besonders bevorzugt sind ABS/PC-Mischungen.

[0018] In einer Ausführungsform der Erfindung kann vor Verfahrensschritt A) folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt werden:

Behandeln des Gestells mit einer Lösung enthaltend eine Quelle für Iodationen.

[0019] Das Behandeln des Gestells mit einer Lösung enthaltend eine Quelle für Iodationen wird im Folgenden auch als Schützen des Gestells bezeichnet. Das Schützen des Gestells kann zu verschiedenen Zeitpunkten während des erfindungsgemäßen Verfahrens stattfinden. Zu dem Zeitpunkt vor Verfahrensschritt A) sind die Gegenstände noch nicht in dem Gestell befestigt. Das Gestell wird also allein, ohne die Gegenstände, mit der Lösung enthaltend eine Quelle für Iodationen behandelt.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann vor Verfahrensschritt A) folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt werden:

Befestigen des Gegenstands oder der Gegenstände in einem Gestell.

[0021] Dieser weitere Verfahrensschritt wird im Folgenden als Befestigungsschritt bezeichnet. Das Befestigen der Gegenstände in Gestellen ermöglicht die gleichzeitige Behandlung einer großen Zahl von Gegenständen mit den aufeinanderfolgenden Lösungen der einzelnen Verfahrensschritte sowie die elektrische Kontaktierung während der letzten Schritte zur elektrolytischen Abscheidung einer oder mehrerer Metallschichten herzustellen. 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. 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. Eine Befestigung an Gestellen ist bevorzugt. Die Gestelle sind in der Regel selbst mit Kunststoff beschichtet. Bei dem Kunststoff handelt es sich meist um Polyvinylchlorid (PVC).

[0022] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Schützen des Gestells vor dem Befestigungsschritt durchgeführt werden.

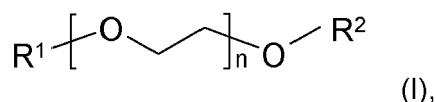
[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird vor dem Verfahrensschritt A) folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt:

Behandeln der Kunststoffoberfläche in einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens eine Glykolverbindung.

[0024] Dieser weitere Verfahrensschritt wird im Folgenden als Vorbehandlungsschritt bezeichnet. Durch diesen Vorbehandlungsschritt wird die Haftfestigkeit zwischen dem Kunststoff und der Metallschicht erhöht.

[0025] Falls vor Verfahrensschritt A) zusätzlich der Befestigungsschritt durchgeführt wurde, wird der Vorbehandlungsschritt zwischen dem Befestigungsschritt und dem Verfahrensschritt A) durchgeführt.

[0026] Unter einer Glykolverbindung werden Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I) verstanden:



worin

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bedeutet; und

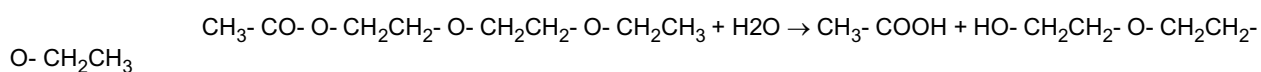
R1 und R2 unabhängig voneinander bedeuten- H, -CH₃, -CH₂- CH₃, -CH₂- CH₂- CH₃, -CH (CH₃)- CH₃, -CH₂- CH₂-

CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH(CH₂-CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃.

[0027] Entsprechend der allgemeinen Formel (I) gehören zu den Glykolverbindungen die Glykole selbst sowie Glykolderivate. Zu den Glykolderivaten werden die Glykoether, die Glykolester und die Glykoetherester gerechnet. Bei den Glykolverbindungen handelt es sich um Lösungsmittel.

[0028] Bevorzugte Glykolverbindungen sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Ethylenglykolmonopropyletheracetat, Diethylenglykolmonomethyletheracetat, Diethylenglykolmonopropyletheracetat, Butylglykol, Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykoldiacetat und Mischungen davon. Besonders bevorzugt sind Diethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolacetat, Ethylenglykoldiacetat, Butylglykol und Mischungen davon.

[0029] Bei Verwendung von Glykolestern und Glykoetherestern ist es sinnvoll, den pH-Wert der wässrigen Lösung der Glykolverbindung durch geeignete Maßnahmen im neutralen Bereich zu halten, um die Hydrolyse zum Alkohol und zur Carbonsäure soweit wie möglich zurück zu drängen. Ein Beispiel ist die Hydrolyse des Diethylenglykolmonoethyletheracetats:



[0030] Die Wasserkonzentration der Lösung enthaltend eine Glykolverbindung hat ebenfalls einen Einfluss auf die Hydrolyse der Glykolester und Glykoetherester. Allerdings muss die Lösung aus zwei Gründen Wasser enthalten: einerseits um eine unbrennbare Behandlungslösung zu erhalten und andererseits, um die Stärke des Angriffs auf die Kunststoffoberfläche einstellen zu können. Ein reines Lösungsmittel, also 100 % einer Glykolverbindung, würde die meisten unvernetzten Polymere auflösen oder mindestens eine unakzeptable Oberfläche hinterlassen. Es hat sich deshalb als sehr vorteilhaft erwiesen, die Lösung eines Glykolesters oder Glykoetheresters zu puffern und so im neutralen pH-Bereich zu halten, was bedeutet, die durch Hydrolyse des Lösungsmittels erzeugten Protonen abzufangen. Ein Phosphatpuffergemisch hat sich dafür als ausreichend geeignet erwiesen. Die gut löslichen Kaliumphosphate erlauben ausreichend hohe Konzentrationen mit guter Pufferkapazität bei Lösungsmittelkonzentrationen bis zu 40 % vol.

[0031] Die optimale Behandlungsdauer der Kunststoffoberfläche ist abhängig vom verwendeten Kunststoff, der Temperatur sowie der Art und Konzentration der Glykolverbindung. Die Behandlungsparameter haben einen Einfluss auf die Haftung zwischen der behandelten Kunststoffoberfläche und der in nachfolgenden Prozessschritten aufgetragenen Metallschicht. Höhere Temperaturen oder Konzentrationen der Glykolverbindungen beeinflussen ferner die Textur der Kunststoffoberfläche. In jedem Fall sollte es dem nachfolgenden Beizschritt A) möglich sein, das Lösungsmittel wieder aus der Kunststoffmatrix zu entfernen, weil sonst die Folgeschritte des Verfahrens, ganz besonders die Aktivierung gemäß Verfahrensschritt B), gestört werden. Die Behandlungsdauer in dem Vorbehandlungsschritt beträgt zwischen 1 und 30 Minuten, bevorzugt zwischen 5 und 20 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 7 bis 15 Minuten.

[0032] In Beispiel 8 wurde für ein ABS/PC-Gemisch der Einfluss der Behandlungsdauer (Verweildauer) der Kunststoffoberflächen mit einer Glykollösung auf die Haftfestigkeit der nachfolgend aufgetragenen Metallschicht untersucht. Die Ergebnisse sind in Figur 2 graphisch dargestellt. Der Begriff "Normalisierte Werte" in Figur 2 bedeutet: Für die Haftfestigkeiten wurden die originalen Messwerte aufgetragen. Für die Mangan-Werte wurden Werte aufgetragen, die auf den höchsten Mangan-Messwert normiert waren. Für die Palladium-Werte wurden Werte aufgetragen, die entsprechend auf den höchsten Palladium-Messwert normiert waren. Alle originalen Messwerte sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst.

[0033] Ohne Behandlung mit Glykolverbindungen (Verweildauer 0 min in Figur 2) konnte kein Metall per Direktgalvanisierung auf der Kunststoffoberfläche abgeschieden werden. Nach einer nur 4 minütigen Behandlung mit Glykolverbindungen dagegen wurde bereits eine gute Haftfestigkeit von 0,8 N/mm erzielt, die mit längerer Behandlungsdauer weiter ansteigt bis ein Optimum erreicht ist.

[0034] Die Behandlungstemperatur liegt zwischen 20°C und 70°C, abhängig von der Art des verwendeten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Bevorzugt ist eine Behandlungstemperatur zwischen 20°C und 50°C, besonders bevorzugt ist eine Behandlungstemperatur zwischen 20°C und 45°C.

[0035] Die Behandlung der Kunststoffoberflächen in dem Vorbehandlungsschritt kann in einer wässrigen Lösung enthaltend eine Glykolverbindung durchgeführt werden oder in einer wässrigen Lösung, die zwei oder mehr verschiedene Glykolverbindungen enthält. Die Gesamtkonzentration an Glykolverbindungen in der wässrigen Lösung beträgt 5 % Vol. - 50 % Vol., bevorzugt 10 % Vol. - 40 % Vol. und besonders bevorzugt 20 % Vol. - 40 % Vol. Wenn die besagte Lösung eine Glykolverbindung enthält, entspricht die Gesamtkonzentration der Konzentration dieser einen Glykolverbindung. Wenn die besagte Lösung zwei oder mehr verschiedene Glykolverbindungen enthält, entspricht die Gesamtkonzentration der Summe der Konzentrationen aller enthaltenen Glykolverbindungen. Im Zusammenhang mit der Lösung enthaltend

mindestens eine Glykolverbindung ist unter den Konzentrationsangaben für die Glykolverbindung/Glykolverbindungen in % immer eine Konzentration in % Vol. zu verstehen.

[0036] So hat sich zur Vorbehandlung von ABS Kunststoffoberflächen eine Lösung von 15% Vol. Diethylenglykolmonoethyletheracetat im Gemisch mit 10% Vol. Butylglykol bei 45°C als vorteilhaft erwiesen. Dabei dient das erste Lösungsmittel der Erzeugung der Haftfestigkeit, während das zweite als nichtionisches Tensid die Benetzbarkeit erhöht und dabei hilft, eventuell vorhandene Verschmutzungen von der Kunststoffoberfläche zu entfernen.

[0037] Zur Vorbehandlung von ABS/PC-Mischungen, zum Beispiel Bayblend T45 oder Bayblend T65PG, hat sich eine Lösung aus 40% Vol. Diethylenglykolmonoethyletheracetat in Wasser bei Raumtemperatur als vorteilhafter erwiesen, weil sie bei diesen Kunststoffen eine höhere Haftfestigkeit der aufgetragenen Metallschichten erlaubt (siehe Beispiel 8).

[0038] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Schützen des Gestells zwischen dem Befestigungsschritt und dem Vorbehandlungsschritt durchgeführt werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Schützen des Gestells zwischen dem Vorbehandlungsschritt und dem Verfahrensschritt A) durchgeführt werden. Zu diesen Zeitpunkten sind die Gegenstände bereits in dem Gestell befestigt. Das Gestell wird also gemeinsam mit den Gegenständen mit der Lösung enthaltend eine Quelle für Iodationen behandelt. Unabhängig davon, ob das Schützen des Gestells allein oder gemeinsam mit den Gegenständen stattfindet, führt es zu einem Schutz der Kunststoffummantelung der Gestelle vor der Metallabscheidung, während die Gegenstände, die während des Befestigungsschritts in den Gestellen befestigt werden, metallisiert werden. Das Schützen des Gestells sorgt dafür, dass die Kunststoffummantelung der Gestelle in den späteren Verfahrensschritten B) bis C) nicht metallisiert wird, das heißt die Gestelle bleiben frei von Metall. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt auf einer PVC-Ummantelung der Gestelle. Die erfindungsgemäße Beizbehandlung gemäß Verfahrensschritt A) wird mit Beizlösungen durchgeführt, die mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen.

[0039] Die saure Beizlösung enthält:

1. eine Quelle für Permanganationen und
2. eine Säure.

[0040] Die alkalische Beizlösung enthält:

1. eine Quelle für Permanganationen und
2. eine Hydroxidionenquelle.

[0041] Die saure und die alkalische Beizlösung enthalten also eine Quelle für Permanganationen. Die Quelle für Permanganationen wird ausgewählt aus der Gruppe von Alkalimetall-Permanganaten enthaltend Kaliumpermanganat und Natriumpermanganat. Die Quelle für Permanganationen wird für die saure und alkalische Beizlösung unabhängig voneinander ausgewählt, das heißt, beide Beizlösungen können die gleiche Quelle für Permanganationen enthalten oder die beiden Beizlösungen können unterschiedliche Quellen für Permanganationen enthalten.

[0042] Die Quelle für Permanganationen liegt in der sauren und der alkalischen Beizlösung in einer Konzentration zwischen 30 g/l und 250 g/l vor, bevorzugt zwischen 30 g/l und 180 g/l, weiter bevorzugt zwischen 90 g/l und 180 g/l und besonders bevorzugt zwischen 90 g/l und 110 g/l. Kaliumpermanganat kann aufgrund seiner Löslichkeit in einer Konzentration von bis zu 70 g/l in einer Beizlösung enthalten sein. Natriumpermanganat kann in einer Konzentration von bis zu 250 g/l in einer Beizlösung enthalten sein. Die untere Konzentrationsgrenze jedes dieser beiden Salze beträgt typischerweise 30 g/l. In der sauren Beizlösung liegt der Gehalt der Quelle für Permanganationen bevorzugt zwischen 90 g/l und 180 g/l. In der alkalischen Beizlösung liegt der Gehalt der Quelle für Permanganationen bevorzugt zwischen 30 g/l und 100 g/l. Die Konzentration der Quelle für Permanganationen wird für die saure und alkalische Beizlösung unabhängig voneinander ausgewählt, das heißt, beide Beizlösungen können die gleiche Konzentration der Quelle für Permanganationen enthalten oder die beiden Beizlösungen können unterschiedliche Konzentration der Quelle für Permanganationen enthalten.

[0043] Die Säuren, die in der sauren Beizlösung verwendet werden, sind bevorzugt anorganische Säuren. Die anorganische Säure in der sauren Beizlösung gemäß Verfahrensschritt A) wird ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. Die Säurekonzentration darf nicht zu hoch sein, da die saure Beizlösung andernfalls nicht stabil ist. Die Säurekonzentration beträgt zwischen 0,02 - 0,6 mol/l bezogen auf eine einbasige Säure. Bevorzugt liegt sie zwischen 0,06 und 0,45 mol/l, besonders bevorzugt zwischen 0,07 und 0,30 mol/l jeweils bezogen auf eine einbasige Säure. Bevorzugt wird Schwefelsäure in einer Konzentration zwischen 0,035 und 0,15 mol/l eingesetzt, was einer Säurekonzentration zwischen 0,07 und 0,30 mol/l bezogen auf eine einbasige Säure entspricht.

[0044] Die saure Beizlösung kann bei Temperaturen zwischen 30°C und 90°C, bevorzugt zwischen 55°C bis 75°C betrieben werden. Zwar wurde gefunden, dass ausreichend hohe Haftfestigkeiten zwischen Metallschichten und Kunststoffoberflächen auch bei niedrigen Temperaturen zwischen 30°C und 55°C erzielt werden können. Es kann dann aber

nicht sichergestellt werden, dass sämtliches Lösungsmittel der Behandlung mit Glykolverbindung in dem Vorbehandlungsschritt aus der Kunststoffoberfläche entfernt ist. Dies gilt in besonderem Maße für reines ABS. Wenn also der Vorbehandlungsschritt im erfindungsgemäßen Verfahren ausgeführt wird, sind die Temperaturen im nachfolgenden Verfahrensschritt A) höher zu wählen, nämlich im Bereich von 55°C bis 90°C, bevorzugt im Bereich von 55°C bis 75°C.

[0045] Die optimale Behandlungsdauer mit saurer Beizlösung hängt von der behandelten Kunststoffoberfläche und der gewählten Temperatur der Beizlösung ab. Für ABS- und ABS/PC-Kunststoffoberflächen wird die beste Haftfestigkeit zwischen Kunststoffoberfläche und anschließend aufgebrachtter Metallschicht sowie die beste Belegung der Kunststoffoberflächen mit dem Metall des Aktivators bei einer Behandlungsdauer zwischen 5 und 30 Minuten erreicht, bevorzugt zwischen 10 und 25 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 10 und 15 Minuten. Eine längere Behandlungszeit als 30 Minuten führt in der Regel zu keiner Verbesserung der Haftfestigkeiten oder der Belegung mit Metall mehr.

[0046] Eine saure Permanganatlösung ist bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel bei 70°C, sehr reaktiv. Es bilden sich dann durch die Oxidationsreaktion mit der Kunststoffoberfläche viel Mangan (IV)- Spezies, die als Niederschlag ausfallen. Diese Mangan (IV)- Spezies sind überwiegend Mangan (IV) oxide oder Oxidhydrate und werden im Folgenden einfach als Mangandioxid bezeichnet.

[0047] Der Mangandioxid-Niederschlag wirkt auf die nachfolgende Metallisierung störend, wenn er auf der Kunststoffoberfläche verbleibt. Er sorgt während des Aktivierens gemäß Verfahrensschritt B) dafür, dass Bereiche der Kunststoffoberfläche nicht mit Metall-Kolloid bedeckt werden oder erzeugt nicht akzeptable Rauheiten der in späteren Verfahrensschritten aufzubringenden Metallschicht.

[0048] Das Mangandioxid katalysiert außerdem die Reaktion des Permanganats mit Wasser und kann so zur Instabilität der Beizlösung führen. Die Beizlösung sollte daher vorteilhafterweise frei von Mangandioxid gehalten werden. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Bildung von Mangandioxid-Spezies, die schwer abzutrennen sind, merklich reduziert wird, wenn in der sauren Beizlösung die Säurekonzentration niedrig und die Permanganatkonzentration hoch gewählt ist.

[0049] Die Hydroxidionenquelle in der alkalischen Beizlösung gemäß Verfahrensschritt A) wird ausgewählt aus der Gruppe von Alkalihydroxiden enthaltend Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid. Bevorzugt ist die Hydroxidionenquelle Natriumhydroxid. Die Hydroxidionenquelle wird in der alkalischen Beizlösung unabhängig von der Quelle für Permanganationen ausgewählt, das heißt, die alkalische Beizlösung kann eine Hydroxidionenquelle und Quelle für Permanganationen mit dem gleichen Alkalimetallion enthalten oder die alkalische Beizlösung kann eine Hydroxidionenquelle und Quelle für Permanganationen mit verschiedenen Alkalimetallionen enthalten.

[0050] Die Konzentration der Hydroxidionenquelle beträgt zwischen 1 g/l und 100g/l, bevorzugt zwischen 5 g/l und 50 g/l und besonders bevorzugt zwischen 10 g/l und 30g/l.

[0051] Die alkalische Beizlösung kann bei Temperaturen zwischen 20°C und 90°C, bevorzugt zwischen 30°C bis 75°C und besonders bevorzugt zwischen 30°C und 60°C betrieben werden. Dabei hat die Temperatur der alkalischen Beizlösung nahezu keinen Einfluss auf das Ausmaß der Belegung der Kunststoffoberflächen mit dem Metall des Aktivators. Dagegen führt die Behandlung der Kunststoffoberflächen mit alkalischer Beizlösung im Temperaturbereich zwischen 30°C und 60°C zu höheren Haftfestigkeiten. Die Stabilität der alkalischen Permanganatlösung sinkt bei erhöhten Temperaturen etwas. Aber generell ist die alkalische Permanganatlösung wesentlich stabiler als die saure Permanganatlösung. Die Stabilität der alkalischen Permanganatlösung ist im Bereich zwischen 40°C und 60°C unkritisch.

[0052] Die optimale Behandlungsdauer mit der alkalischen Beizlösung hängt ebenfalls von der behandelten Kunststoffoberfläche und der gewählten Temperatur einer Beizlösung ab. Für ABS- und ABS/PC- Kunststoffoberflächen wird die beste Haftfestigkeit zwischen Kunststoffoberfläche und anschließend aufgebrachtter Metallschicht sowie die beste Belegung der Kunststoffoberfläche mit Metall des Aktivators bei einer Behandlungsdauer mit der alkalischen Beizlösung zwischen 1 und 20 Minuten erreicht, bevorzugt zwischen 1 und 15 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 Minuten. Eine längere Behandlungszeit als 20 Minuten führt in der Regel zu keiner Verbesserung der Belegung der Kunststoffoberfläche mit Metall des Aktivators oder der Haftfestigkeiten mehr.

[0053] In Beispiel 1 ist der Einfluss der Temperatur und der Behandlungsdauer (Verweildauer) in der alkalischen Permanganatlösung auf die Haftfestigkeit zwischen dem Kunststoff und der aufgalvanisierten Metallschicht (per Direktgalvanisierung) und die während des Aktivierungsschritts gebundene Palladiummenge beispielhaft für Kunststoffoberflächen aus einem ABS/PC-Gemisch untersucht worden. Die erzielten Haftfestigkeiten nach dem Beizschritt in der alkalischen Permanganatlösung bei verschiedenen Temperaturen sind in Figur 3A dargestellt. Danach werden auf ABS/PC-Gemischen die besten Haftfestigkeiten der aufgalvanisierten Metallschicht nach 2 bis 5 Minuten Verweildauer in der alkalischen Permanganatlösung erreicht. Betrachtet man die Temperaturen der alkalischen Permanganatlösung, erhält man die besten Haftfestigkeiten im Bereich 30°C und 50°C. Für Kunststoffoberflächen aus ABS/PC-Gemischen erweist sich die Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung bei etwa 50°C bei einer Behandlungszeit zwischen einer und fünf Minuten als besonders vorteilhaft.

[0054] In Figur 3B sind die in Beispiel 9 erzielten Haftfestigkeiten und Mengen des auf den Oberflächen gebundenen Palladiums nach einer Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung bei 50°C dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden für die graphische Darstellung die gefundenen Palladiummengen durch den Faktor 50 geteilt. Ab etwa einer

Minute Verweildauer in alkalischer Permanganatlösung wird das Maximum an gebundener Palladiummenge bereits erreicht; längere Verweildauern in alkalischer Permanganatlösung führen zu keiner wesentlichen Änderung der gebundenen Palladiummenge auf der Kunststoffoberfläche. Die Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung bei etwa 50°C zwischen 1 und 5 Minuten ist also auch in Hinsicht auf die gebundene Palladiummenge für Kunststoffoberflächen aus ABS/PC-Gemischen gut geeignet.

[0055] In Verfahrensschritt A) können die Beizlösungen in unterschiedlicher Reihenfolge eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird in Verfahrensschritt A) zuerst die saure Beizlösung und danach die alkalische Beizlösung eingesetzt, so dass Verfahrensschritt A) die folgenden Schritte umfasst:

- A i) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit einer sauren Beizlösung, und
- A ii) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit einer alkalischen Beizlösung.

[0056] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in Verfahrensschritt A) zuerst die alkalische Beizlösung und danach die saure Beizlösung eingesetzt, so dass Verfahrensschritt A) die folgenden Schritte umfasst:

- A i) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit einer alkalischen Beizlösung, und
- A ii) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit einer sauren Beizlösung.

[0057] In Beispielen 1 und 2 werden die Effekte der beiden Ausführungsformen beschrieben. In Beispiel 1 wurde eine Kunststoffplatte zuerst mit einer sauren Beizlösung (saure Permanganatlösung) und danach mit einer alkalischen Beizlösung (alkalische Permanganatlösung) behandelt, anschließend mit einem Palladium-Kolloid aktiviert und durch Direktgalvanisierung mit einer Kupferschicht versehen. Die Kunststoffplatte konnte vollständig und gleichmäßig mittels Direktgalvanisierung mit einer Kupferschicht belegt werden.

[0058] In Beispiel 2 wurden Kunststoffplatten in beiden oben genannten Reihenfolgen mit einer sauren und einer alkalischen Beizlösung behandelt. Anschließend wurden die Platten mit einem Palladium-Kolloid aktiviert, stromlos vernickelt und galvanisch verkupfert. Kunststoffplatten, die in beiden oben genannten Reihenfolgen mit einer sauren und einer alkalischen Beizlösung gebeizt worden waren, konnten mit einer Kupferschicht versehen werden. Die Platten, die zuerst mit einer alkalischen und nachfolgend mit einer sauren Beizlösung gebeizt worden waren, konnten ebenfalls mit einer Kupferschicht belegt werden, obwohl diese nicht ganz vollständig war. Die Haftfestigkeit der erhaltenen Metallschichten auf den Kunststoffplatten wurde entsprechend der Norm ASTM B 533 1985 Reapproved 2009 mit dem Streifenabzugstest bestimmt, wie in Beispiel 2 beschrieben. Die erreichten Haftfestigkeiten der abgeschiedenen Metallschichten lagen deutlich über denen, die nach Behandeln mit einer einzelnen sauren Beizlösung oder einer einzelnen alkalischen Beizlösung oder einer Chromschwefelsäure-Lösung aus dem Stand der Technik erzielt werden konnten (siehe Vergleichsbeispiel 3). Dabei zeigten Kunststoffplatten, die zuerst mit einer sauren und nachfolgend mit einer alkalischen Beizlösung gebeizt worden waren, höhere Haftfestigkeiten als die Kunststoffplatten, die zuerst mit einer alkalischen und nachfolgend mit einer sauren Beizlösung gebeizt worden waren.

[0059] Alternativ können in Verfahrensschritt A) mehr als zwei Schritte zum Behandeln der Kunststoffoberflächen mit Beizlösungen durchgeführt werden. Beispielsweise können die ersten beiden Schritte in Verfahrensschritt A) jeweils das Behandeln der Kunststoffoberflächen mit sauren Beizlösungen umfassen und ein dritter Schritt umfasst das Behandeln der Kunststoffoberflächen mit einer alkalischen Beizlösung. Oder die ersten beiden Schritte in Verfahrensschritt A) umfassen jeweils das Behandeln der Kunststoffoberflächen mit alkalischen Beizlösungen und ein dritter Schritt umfasst das Behandeln der Kunststoffoberflächen mit einer sauren Beizlösung. Oder Verfahrensschritt A) umfasst drei Schritte zum Behandeln der Kunststoffoberflächen mit Beizlösungen, wobei jeweils saure und alkalische Beizlösungen abwechselnd eingesetzt werden. Verfahrensschritt A) kann auch mehr als drei Schritte zum Behandeln der Kunststoffoberflächen mit Beizlösungen umfassen. Unabhängig von der Zahl der Schritte und ihrer Reihenfolge, die in Verfahrensschritt A) durchgeführt werden, ist es wichtig, dass Verfahrensschritt A) immer mindestens einen Schritt zum Behandeln der Kunststoffoberflächen mit einer sauren Beizlösung und mindestens einen Schritt zum Behandeln der Kunststoffoberflächen mit einer alkalischen Beizlösung umfasst. Besonders bevorzugt sind dabei Ausführungsformen, in denen in Verfahrensschritt A) der jeweils erste Schritt im Behandeln der Kunststoffoberflächen mit einer sauren Beizlösung besteht und der jeweils letzte Schritt im Behandeln der Kunststoffoberflächen mit einer alkalischen Beizlösung.

[0060] Regelmäßige - in der Regel tägliche - Analyse auf Inhaltsstoffe der Beizlösungen ist vorteilhaft, um die Prozesssicherheit zu optimieren. Dazu gehört die Titration der Säure bzw. der Base zum Erhalt der ursprünglichen Säurekonzentration bzw. Hydroxidionenkonzentration und die photometrische Bestimmung der Permanganatkonzentration. Letztere kann mit einem einfachen Photometer erfolgen. Das Licht grüner Leuchtdioden (Wellenlänge $\lambda = 520 \text{ nm}$) entspricht ziemlich genau dem Absorptionsmaximum des Permanganats. Die Verbräuche sind dann entsprechend den analytischen Daten zu ergänzen. Versuche haben gezeigt, dass sich im Schritt zum Behandeln der Kunststoffoberflächen mit einer sauren Beizlösung in Verfahrensschritt A) bei der empfohlenen Betriebstemperatur in zehn Minuten Reaktionszeit auf der Oberfläche von ABS Kunststoffen etwa 0,7 g/m² bis 1,2 g/m² Mangandioxid bilden. Verglichen mit den

Verlusten durch Ausschleppung von Permanganatlösung durch die Gegenstände ist dieser Verbrauch an die Oberflächenreaktion zu vernachlässigen.

[0061] Die erfindungsgemäßen Beizlösungen enthalten kein Chrom oder Chromverbindungen; die Beizlösungen enthalten weder Chrom(III)ionen noch Chrom(VI)ionen. Die erfindungsgemäßen Beizlösungen sind also frei von Chrom oder Chromverbindungen; die Beizlösungen sind frei von Chrom(III)ionen und Chrom(VI)ionen.

[0062] Durch das erfindungsgemäße Beizen der Kunststoffoberfläche mit Beizlösungen, die mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen (Verfahrensschritt A)), werden deutlich höhere Haftfestigkeiten der auf die Kunststoffoberflächen aufzubringenden Metallschicht oder Metallschichten erreicht als mit den bereits bekannten Behandlungen, z.B. mit Chromschwefelsäure, oder bekannten, einzeln angewendeten sauren oder alkalischen Permanganatlösungen.

[0063] Für das Behandeln der Kunststoffoberflächen mit einer sauren Beizlösung wird eine Beizlösung eingesetzt, deren Säurekonzentration niedrig und deren Permanganatkonzentration hoch ist. Dadurch kann die Bildung von Mangandioxid-Spezies so eingestellt werden, dass die Stabilität der Beizlösung gewährleistet ist und trotzdem ein deutlicher Beitrag zur höheren Haftfestigkeit erzielt wird. Das einzelne oder alleinige Behandeln der Kunststoffoberflächen mit alkalischen Permanganatlösungen, wie sie routinemäßig in der Leiterplattenindustrie als Beizlösung verwendet werden, ist für die vorliegende Aufgabe nicht geeignet, da es keine ausreichende Haftfestigkeit zwischen Kunststoffoberfläche und Metallschicht bietet.

[0064] Der erfindungsgemäße Verfahrensschritt A) umfasst das Behandeln der Kunststoffoberfläche mit Beizlösungen, die mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen, und stellt damit eine Kombination von Schritten zum Behandeln von Kunststoffoberflächen mit verschiedenen Beizlösungen dar. Durch die erfindungsgemäße Kombination von Schritten zum Behandeln von Kunststoffoberflächen mit mindestens einer sauren Beizlösung und mindestens einer alkalischen Beizlösung werden deutlich höhere Haftfestigkeiten der auf die Kunststoffoberflächen aufzubringenden Metallschicht oder Metallschichten erreicht als mit den bereits bekannten Behandlungen, z.B. mit Chromschwefelsäure, oder bekannten, einzeln angewendeten, sauren oder alkalischen Permanganatlösungen.

[0065] Wie bereits beschrieben, wurden in Beispiel 2 Haftfestigkeiten bestimmt für Metallschichten auf Kunststoffoberflächen, die nach zwei bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Metallisierungsverfahrens erstellt wurden. In Beispiel 3 wurden ABS/PC-Kunststoff-Platten unterschiedlich gebeizt: eine Gruppe der Kunststoff-Platten mit einer sauren Beizlösung der vorliegenden Erfindung, eine Gruppe mit einer alkalischen Beizlösung der vorliegenden Erfindung und eine Gruppe mit Chromschwefelsäure (bekannt aus dem Stand der Technik). Anschließend wurden alle Platten mit Palladium-Kolloid aktiviert, dann stromlos vernickelt, danach galvanisch verkupfert und die Haftfestigkeit der Metallschichten auf den Kunststoff-Platten bestimmt, wie in Beispiel 2 beschrieben. Die in Beispielen 2 und 3 erhaltenen Haftfestigkeitswerte für außenstromlos metallisierte Kunststoff-Platten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0066] Die besten Haftfestigkeiten wurden für die Kunststoff-Platten erhalten, die zuerst mit einer sauren Beizlösung und anschließend mit einer alkalischen Beizlösung gebeizt wurden (Beizbehandlung I. in Tabelle 1). Nach dem Beizen von Platten in der umgekehrten Reihenfolge (erst alkalische Beizlösung, dann saure Beizlösung, Beizbehandlung II. in Tabelle 1) wurden Haftfestigkeiten erzielt, die zwar unter denen liegen, die nach einem einzelnen sauren Beizschritt (saure Beizlösung, Beizbehandlung III. in Tabelle 1) erhalten wurden. Die Haftfestigkeiten nach Beizbehandlung II. liegen jedoch deutlich über denen nach dem Beizen mit einem einzelnen alkalischen Beizschritt (Beizbehandlung IV. in Tabelle 1) oder dem Beizen mit Chromschwefelsäure (Beizbehandlung V. in Tabelle 1). Beim Vergleich der Beizbehandlungen I., III. und IV. zeigt sich, dass bereits der erste saure Beizschritt in der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. einen großen Anteil zur Verbesserung der Haftfestigkeit beiträgt. Der nachfolgend ausgeführte alkalische Beizschritt führt jedoch zu einer deutlichen, zusätzlichen Erhöhung der Haftfestigkeit. Dieser Effekt war überraschend, da ein einzeln ausgeführter alkalischer Beizschritt (Beizbehandlung IV.) zu keiner nennenswerten Haftfestigkeit führt (siehe Tabelle 1). Wenn auch nach dem Beizen mit Beizbehandlung II. (erst alkalische Beizlösung, dann saure Beizlösung) niedrigere Haftfestigkeiten erhalten wurden als nach dem Beizen mit der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. (erst sauer, dann alkalisch), werden mit der erfindungsgemäßen Beizbehandlung II. doch deutlich bessere Haftfestigkeiten erzielt als mit der bekannten Beizbehandlung IV. (nur alkalische Beizlösung) oder der bekannten Beizbehandlung V. (Chromschwefelsäure), was ebenfalls überraschend war.

Tabelle 1: Haftfestigkeiten von außenstromlos aufgetragenen Metallschichten auf Kunststoffoberflächen nach verschiedenen Beizbehandlungen.

Beizbehandlung	Beizlösungen	Haftfestigkeit Messung 1 / N/mm	Haftfestigkeit Messung 2 / N/mm	Haftfestigkeit Mittelwert / N/mm
I.	1. saure Permanganatlösung	1,41	1,24	1,32

(fortgesetzt)

Beizbehandlung	Beizlösungen	Haftfestigkeit Messung 1 / N/mm	Haftfestigkeit Messung 2 / N/mm	Haftfestigkeit Mittelwert / N/mm
	2. alkalische Permanganatlösung			
II.	1. alkalische Permanganatlösung 2. saure Permanganatlösung	1,01	0,95	0,98
III.	saure Permanganatlösung	1,09	1,32	1,21
IV.	alkalische Permanganatlösung	0 *	0,25	---
V.	Chromschwefelsäure	0,45	0,70	0,58
* Blasen zwischen Metallschicht und Kunststoffoberfläche.				

[0067] In Beispiel 5 wurden Kunststoffplatten aus einem ABS/PC-Gemisch mit den Beizbehandlungen I., III., IV. und V. behandelt, mit einem Palladium-Kolloid aktiviert, danach durch Direktgalvanisierung mit einer Kupferschicht versehen und anschließend die Haftfestigkeit der aufgetragenen Kupferschicht bestimmt, wie in Beispiel 2 beschrieben. Die in Beispiel 5 erhaltenen Haftfestigkeitswerte für durch Direktgalvanisierung metallisierte Kunststoff-Platten sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

[0068] Die erhaltenen Haftfestigkeiten nach Direktgalvanisierung in Beispiel 5 lagen für alle Beizbehandlungen niedriger als die Haftfestigkeiten für die in Beispielen 2 und 3 durch außenstromlose Metallisierung aufgetragenen Metallschichten. Es ist ein bekannter Effekt, dass die Haftfestigkeiten von Metallschichten auf Kunststoffoberflächen nach Direktmetallisierung generell niedriger sind als für eine außenstromlose Metallisierung. Dieser Effekt ist auch hier zu beobachten. Die Haftfestigkeiten in Beispiel 5 zeigten qualitativ das gleiche Verhalten, wie in Beispielen 2 und 3. Die besten Haftfestigkeiten wurden für die Kunststoff-Platten erhalten, die mit der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. (erst saure Beizlösung, dann alkalische Beizlösung) gebeizt wurden (Tabelle 8.2). Der Vergleich der Beizbehandlungen I., III. und IV. zeigt auch im Falle der Direktgalvanisierung das für Beispiel 2 und 3 bereits geschilderte Zusammenwirken eines ersten sauren Beizschritts und eines nachfolgenden alkalischen Beizschritts in der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I., das in der besonders guten Haftfestigkeit der aufgetragenen Metallschicht resultiert. Die Kombination des sauren Beizschritts mit einem alkalischen Beizschritt (erfindungsgemäße Beizbehandlung I.) führt dabei zu einer höheren Haftfestigkeit als eine einzeln ausgeführte saure Beizbehandlung III. Die Kombination des sauren Beizschritts mit einem alkalischen Beizschritt (erfindungsgemäße Beizbehandlung I.) führt weiter zu deutlich besseren Haftfestigkeiten als mit der bekannten Beizbehandlung IV. (nur alkalische Beizlösung) oder der bekannten Beizbehandlung V. (Chromschwefelsäure).

[0069] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Haftfestigkeiten von mindestens 0,8 N/mm erhalten, wenn die Metallschichten mit Hilfe außenstromloser Metallisierung auf die Kunststoffoberflächen aufgebracht werden. Wenn die Metallschichten durch Direktgalvanisierung auf die Kunststoffoberflächen aufgebracht werden, werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Haftfestigkeiten von mindestens 0,6 N/mm erhalten. Damit liegen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten Haftfestigkeiten deutlich über dem geforderten Mindestwert von 0,4 N/mm.

[0070] Weiter führt das erfindungsgemäße Beizen der Kunststoffoberfläche mit Beizlösungen, die mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen (Verfahrensschritt A) zu einer deutlich höheren Belegung der Kunststoffoberflächen mit einem Metall während der Aktivierung der Kunststoffoberflächen mit einer Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn die Aktivierung mit einem Metall-Kolloid durchgeführt wird. Dadurch ist zum einen nachfolgend nicht nur eine außenstromlose Metallisierung der Kunststoffoberflächen möglich, sondern auch die Direktgalvanisierung der Kunststoffoberflächen, das heißt, die Kunststoffoberflächen werden nicht außenstromlos metallisiert sondern mit einem elektrolytischen Verfahren direkt metallisiert. Zum anderen kann dadurch die Konzentration des Metalls im Metall-Kolloid oder in der Lösung einer Verbindung eines Metalls herabgesetzt werden. Trotz der niedrigen Metall-Konzentration in der Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls ist nachfolgend eine außenstromlose Metallisierung der Kunststoffoberflächen oder auch die Direktgalvanisierung der Kunststoffoberflächen möglich. Diese Effekte werden bei bekannten Beizbehandlungen, z.B. mit Chromschwefelsäure, oder bekannten, einzeln angewendeten sauren oder alkalischen Permanganatlösungen

nicht beobachtet.

[0071] In Beispiel 4 wurden Kunststoffplatten aus ABS und einem ABS/PC-Gemisch mit den Beizbehandlungen I. (erst saure Beizlösung, dann alkalische Beizlösung), III. (nur saure Beizlösung) und V. (Chromschwefelsäure) gebeizt und mit Lösungen eines kolloidalen Aktivators mit unterschiedlichen Palladiumkonzentrationen aktiviert. Nach der Aktivierung wurde das an der Oberfläche der Platten gebundene Palladium in einem definierten Volumen Königswasser gelöst und die Palladiumkonzentration darin durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt.

[0072] Das Messprinzip der ICP-OES besteht darin, dass eine in Lösung befindliche Probe zerstäubt wird und die enthaltenen Ionen mittels eines induktiv gekoppelten Plasmas zur Aussendung von Licht angeregt werden. Das emittierte Licht wird in seine Wellenlängen zerlegt und dessen Intensität mittels eines Spektrometers gemessen. Die enthaltenen Ionen können aufgrund ihrer Emissionslinien identifiziert und quantifiziert werden. Die ICP-OES ist dem Fachmann zur Bestimmung von Metallionen in Lösungen bekannt. Die Durchführung der ICP-OES-Messungen wird in Beispiel 4 beschrieben. Die Werte an oberflächlich gebundenem Palladium für verschiedene Kunststoff-Platten und verschiedene Beizbehandlungen werden in Tabelle 7 zusammengefasst und in Figur 1 graphisch dargestellt. In Figur 1 haben die folgenden Begriffe die folgende Bedeutung:

ABS: ABS-Copolymer

BB: Bayblend T45, ein ABS/PC-Gemisch

Permanganat, 1 Schritt: Behandlung mit saurer Permanganatlösung entsprechend Beizbehandlung III.

Permanganat, 2 Schritte: Behandlung zuerst mit saurer Permanganatlösung, dann mit alkalischer Permanganatlösung entsprechend Beizbehandlung I.

[0073] Für Kunststoffplatten aus einem ABS/PC-Gemisch, die mit einer Kombination aus anfänglicher Behandlung mit saurer Beizlösung und nachfolgend mit alkalischer Beizlösung gebeizt wurden (erfindungsgemäße Beizbehandlung I., siehe Tabelle 7 und Figur 1), wurde bei allen Palladiumkonzentrationen im Aktivator eine deutlich höhere Palladium-Belegung der Kunststoffoberfläche erhalten als für ABS/PC-Platten, die mit einem einzelnen sauren Beizschritt (Beizbehandlung III., saure Beizlösung) oder mit Chromschwefelsäure (Beizbehandlung V.) gebeizt worden waren.

[0074] Für Kunststoffplatten aus ABS, die mit einer Kombination aus anfänglicher Behandlung mit saurer Beizlösung und nachfolgend mit alkalischer Beizlösung gebeizt wurden (erfindungsgemäße Beizbehandlung I., siehe Tabelle 7 und Figur 1), wurde bei Palladiumkonzentrationen von 100 ppm bis 200 ppm im Aktivator eine deutlich höhere Palladium-Belegung der Kunststoffoberfläche erhalten als für ABS-Platten, die mit einem einzelnen sauren Beizschritt (Beizbehandlung III., saure Beizlösung) oder mit Chromschwefelsäure (Beizbehandlung V.) gebeizt worden waren.

[0075] Das kombinierte Beizen mit einer sauren und einer alkalischen Beizlösung führt also überraschenderweise dazu, dass deutlich mehr Palladium aus dem Aktivator auf den Kunststoffoberflächen abgelagert wird. Daher erlaubt das kombinierte Beizen mit einer sauren und einer alkalischen Beizlösung eine Aktivierung der Kunststoffoberflächen einerseits für eine anschließende außenstromlose Metallisierung. Andererseits ist auch eine direkt anschließende galvanische Metallisierung (Direktgalvanisierung) durch das kombinierte Beizen mit einer sauren und einer alkalischen Beizlösung möglich. Wie eingangs beschrieben, erfordert die Direktgalvanisierung generell eine höhere Belegung der Kunststoffoberflächen mit Metall, also z.B. Palladium, als die außenstromlose Metallisierung von Kunststoffoberflächen. Die Möglichkeit, im Anschluss an die erfindungsgemäße Beizbehandlung mit einer sauren und einer alkalischen Permanganatlösung eine Metallisierung der Kunststoffoberflächen durch Direktgalvanisierung erfolgreich vornehmen zu können wird also durch den Effekt der erfindungsgemäßen Beizbehandlung, nämlich der höheren Metall-Belegung aus dem Aktivator, eröffnet.

[0076] Im Anschluss an das kombinierte Beizen mit einer sauren und einer alkalischen Permanganatlösung wurden die Oberflächen der verschiedenen Kunststoffe mit Aktivatoren behandelt, die unterschiedliche Palladiumkonzentrationen aufwiesen. Der beobachtete vorteilhafte Effekt der höheren Palladium-Belegung der Kunststoffoberflächen wurde im Konzentrationsbereich von 50 ppm bzw. oberhalb von 50 ppm bis 200 ppm Palladium im Aktivator getestet und beobachtet. Die Konzentration des Palladiums im Aktivator kann also auf einen Bereich zwischen 50 ppm und 100 ppm herabgesetzt werden. Trotz dieser niedrigen Palladium-Konzentration im Aktivator ist nachfolgend eine außenstromlose Metallisierung der Kunststoffoberflächen oder sogar die Direktgalvanisierung der Kunststoffoberflächen möglich.

[0077] In Beispiel 6 wurde zusätzlich die Aufnahme von Palladium auf Oberflächen von Platten eines ABS/PC-Gemischs nach verschiedenen Beizbehandlungen gemessen. Die ABS/PC-Platten wurden mit Beizbehandlung 1. (erst saure Beizlösung, dann alkalische Beizlösung) und Beizbehandlung IV. (nur alkalische Beizlösung) gebeizt, danach mit einem kolloidalen Palladium-Aktivator behandelt, anschließend das auf der Oberfläche der unterschiedlich gebeizten Kunststoff-Platten gebundene Palladium durch Königswasser wieder abgelöst und die Palladiumkonzentration in der erhaltenen Lösung bestimmt, wie in Beispiel 4 beschrieben. Die erzielten Ergebnisse sind in Beispiel 6 angegeben.

[0078] Auf Platten, die mit der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. gebeizt worden waren, wurde erheblich mehr oberflächlich gebundenes Palladium gefunden als auf den Platten, die mit der Beizbehandlung IV. behandelt worden

waren. Diese Ergebnisse können verglichen werden mit denen aus Beispiel 4 für die Palladium-Belegung von ABS/PC-Platten nach Beizen mit der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. und der Beizbehandlung III. (nur saure Beizlösung).

[0079] In Beispiel 4 wurden auf ABS/PC-Platten für alle Palladium-Konzentrationen im Aktivator deutlich höhere Palladium-Mengen pro Flächeneinheit gefunden, wenn die Platten mit der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. behandelt worden waren als wenn die Platten mit einem einzelnen sauren Beizschritt gemäß Beizbehandlung III. gebeizt worden waren. Hier ergibt sich ein ähnlicher Effekt wie bei den erzielten Haftfestigkeiten, die bereits diskutiert wurden. Weder ein einzelner saurer Beizschritt noch ein einzelner alkalischer Beizschritt können zu einer erhöhten Metall-Belegung der Kunststoffoberflächen aus dem Aktivator führen. Erst die Kombination eines sauren Beizschrittes mit einem alkalischen Beizschritt ergibt den vorteilhaften Effekt der deutlich höheren Metall-Belegung der Kunststoffoberflächen nach dem Aktivieren. Dabei zeigt sich, dass ein erster saurer Beizschritt in der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. zwar einen großen Anteil zur Palladium-Belegung beiträgt. Aber ein nachfolgend ausgeführter alkalischer Beizschritt führt zu einer deutlichen, zusätzlichen Erhöhung der Palladium-Belegung. Dieser Effekt war überraschend, da ein einzeln ausgeführter alkalischer Beizschritt (Beizbehandlung IV.) zu keiner nennenswerten Palladium-Belegung von Kunststoffoberflächen führt (siehe Werte in Beispiel 6).

[0080] In einer weiteren Ausführungsform werden die Gegenstände im Anschluss an die Permanganatbehandlung gemäß Verfahrensschritt A) durch Abspülen von überschüssiger Permanganatlösung gereinigt. Das Abspülen erfolgt in einem oder mehreren, vorzugsweise drei, Spülschritten mit Wasser.

[0081] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zwischen den Verfahrensschritten A) und B) folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt:

A iii) Behandeln der Kunststoffoberfläche in einer Lösung enthaltend ein Reduktionsmittel für Mangandioxid.

[0082] Der weitere Verfahrensschritt A iii) wird auch als Reduktionsbehandlung bezeichnet. Durch diese Reduktionsbehandlung wird an den Kunststoffoberflächen anhaftendes Mangandioxid zu wasserlöslichen Mangan(II)ionen reduziert. Die Reduktionsbehandlung wird nach der Permanganatbehandlung gemäß Verfahrensschritt A) sowie gegebenenfalls nach dem Abspülen durchgeführt. Hierzu wird eine saure Lösung eines Reduktionsmittels eingesetzt. Das Reduktionsmittel wird ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Hydroxylammoniumsulfat, Hydroxylammoniumchlorid und Wasserstoffperoxid. Bevorzugt ist eine saure Lösung von Wasserstoffperoxid, weil Wasserstoffperoxid weder toxisch noch komplexbildend ist. Der Gehalt an Wasserstoffperoxid in der Lösung der Reduktionsbehandlung (Reduktionslösung) beträgt zwischen 25 ml/l und 35 ml/l einer 30%-igen Wasserstoffperoxidlösung (Gew.-%), bevorzugt 30 ml/l einer 30 %-igen Wasserstoffperoxidlösung (Gew.-%).

[0083] Als Säure wird in der Reduktionslösung eine anorganische Säure eingesetzt, bevorzugt Schwefelsäure. Die Säurekonzentration beträgt 0,4 mol/l bis 5,0 mol/l, bevorzugt 1,0 mol/l bis 3,0 mol/l, besonders bevorzugt 1,0 mol/l bis 2,0 mol/l jeweils bezogen auf eine einbasige Säure. Bei Verwendung von Schwefelsäure sind Konzentrationen von 50 g/l 96%-iger Schwefelsäure bis 100 g/l 96%-iger Schwefelsäure besonders bevorzugt, was einer Säurekonzentration von 1,0 mol/l bis 2,0 mol/l bezogen auf eine einbasige Säure entspricht.

[0084] Durch die Reduktionsbehandlung wird der für die Metallisierung der Gegenstände störend wirkende Mangandioxid-Niederschlag entfernt. Die Reduktionsbehandlung des Verfahrensschritts A iii) fördert dadurch die gleichmäßige durchgängige Belegung der Gegenstände mit der gewünschten Metallschicht und fördert die Haftfestigkeit und Glätte der auf die Gegenstände aufgetragenen Metallschicht.

[0085] Die Reduktionsbehandlung gemäß Verfahrensschritt A iii) wirkt sich ebenfalls vorteilhaft auf die Metallisierung der Kunststoffummantelung des Gestells aus. Die unerwünschte Belegung der Kunststoffummantelung mit Palladium während des Verfahrensschritts B) wird zurückgedrängt. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn die Reduktionslösung eine starke anorganische Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, enthält. Wasserstoffperoxid ist gegenüber Hydroxylammoniumsulfat oder -chlorid in der Reduktionslösung außerdem deshalb bevorzugt, weil es die Gestellmetallisierung besser unterdrückt.

[0086] Die Reduktionsbehandlung gemäß Verfahrensschritt A iii) wird bei einer Temperatur zwischen 30 °C und 50 °C durchgeführt, bevorzugt bei 40 °C bis 45 °C. Die Reduktionsbehandlung wird für einen Zeitraum zwischen 1 und 10 Minuten durchgeführt, bevorzugt zwischen 3 bis 6 Minuten. Um einen ausreichenden Schutz der Gestelle vor Aktivierung zu erzielen, ist es vorteilhaft, die Behandlungszeit in der Reduktionslösung auf 3 bis 10 Minuten zu erhöhen, bevorzugt auf 3 bis 6 Minuten.

[0087] Das verwendete Reduktionsmittel Wasserstoffperoxid muss von Zeit zu Zeit nachdosiert werden. Der Verbrauch von Wasserstoffperoxid lässt sich aus der Menge an auf den Kunststoffoberflächen gebundenem Mangandioxid berechnen. In der Praxis reicht es aus, die Gasentwicklung bei der Reduktionsreaktion während Verfahrensschritt A iii) zu beobachten und die ursprüngliche Menge an Wasserstoffperoxid, zum Beispiel 30 ml/l einer 30%igen Lösung, zu dosieren, wenn die Gasentwicklung nachlässt. Bei erhöhter Betriebstemperatur der Reduktionslösung, zum Beispiel bei 40°C, ist die Reaktion rasch und nach spätestens einer Minute abgeschlossen.

[0088] Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass bei Ablagerung einer zunehmenden Menge an Mangandioxid

auf der Kunststoffoberfläche in Verfahrensschritt A) (Beizen) später beim Aktivieren (Verfahrensschritt B)) die Belegung der Kunststoffoberfläche mit Metall-Kolloid zunimmt, wenn das abgelagerte Mangandioxid zwischenzeitlich in Verfahrensschritt A iii) (Reduktionsbehandlung) von der Kunststoffoberfläche entfernt wird. Wie im Abschnitt zu Verfahrensschritt A) (Beizen) dargestellt, führen höhere Konzentrationen an Schwefelsäure in der sauren Beizlösung zu der vorteilhaften Ablagerung einer zunehmenden Menge an Mangandioxid auf der Kunststoffoberfläche. Gleichzeitig haben höhere Konzentrationen an Schwefelsäure in der sauren Beizlösung aber auch die nachteiligen Wirkungen, dass die zunehmende Menge an Mangandioxid die Stabilität der sauren Beizlösung deutlich beeinträchtigt und Ablagerungen von Mangandioxid in verstärktem Maße von der Kunststoffoberfläche nach dem Beizen (Verfahrensschritt A)) wieder entfernt werden muss. Die Höhe der Schwefelsäurekonzentration in der sauren Beizlösung führt also zu gegenläufigen Effekten, die sich sowohl positiv als auch negativ auf die Qualität der letztendlich auf die Kunststoffoberfläche aufzubringenden Metallschicht auswirken. Der im Abschnitt zu Verfahrensschritt A) (Beizen) angegebene Konzentrationsbereich der anorganischen Säure und besonders der Schwefelsäure in der sauren Beizlösung stellt damit das Konzentrations-Fenster dar, innerhalb dessen die nachteiligen Wirkungen weitestgehend zurückgedrängt sind, während die vorteilhaften Effekte bestmöglich unterstützt werden.

[0089] Die Kombination des Beizens der Kunststoffoberflächen in einer sauren Beizlösung und in einer alkalischen Beizlösung führt zu einer weiteren Erhöhung der Menge des auf den Kunststoffoberflächen abgelagerten Mangandioxids. Dies wird in Beispiel 7 für Kunststoff-Platten aus ABS und einem ABS/PC-Gemisch gezeigt. Die Menge des auf den Kunststoffoberflächen abgelagerten Mangandioxids wurde wieder mit Hilfe von ICP-OES bestimmt, wie in Beispielen 4 und 7 beschrieben. Die Menge des abgelagerten Mangandioxids ist deutlich höher nach der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. (erst saure Beizlösung, dann alkalische Beizlösung) als nach einem einzelnen sauren Beizschritt (Beizbehandlung III.).

[0090] Den Effekt, dass bei Ablagerung einer zunehmenden Menge an Mangandioxid auf der Kunststoffoberfläche in Verfahrensschritt A) (Beizen) später beim Aktivieren (Verfahrensschritt B)) die Belegung der Kunststoffoberfläche mit Metall aus dem Aktivator zunimmt, wenn das abgelagerte Mangandioxid zwischenzeitlich in Verfahrensschritt A iii) (Reduktionsbehandlung) von der Kunststoffoberfläche entfernt wird, zeigt Beispiel 8. In Beispiel 8 wurde der Einfluss der Verweildauer von Kunststoffoberflächen in Lösungen von Glykolverbindungen auf Haftfestigkeiten, sowie auf abgelagerte Mangandioxid- und auf gebundene Palladium-Mengen untersucht. Die Ergebnisse aus Beispiel 8 sind in Figur 2 graphisch dargestellt. Der Begriff "Normalisierte Werte" in Figur 2 wurde bereits weiter oben erklärt. Alle originalen Messwerte sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst. Die Menge des gefundenen Mangans auf der Kunststoffoberfläche ist ein Maß für die während der Aktivierung gebundene Menge Mangandioxid.

[0091] Figur 2 ist zu entnehmen, dass mit steigender Verweildauer der Kunststoffoberflächen in Glykollösungen auch die Menge des auf der Kunststoffoberfläche abgelagerten Mangandioxids zunimmt. Den jeweiligen auf der Kunststoffoberfläche abgelagerten Mangan-Mengen sind außerdem die Mengen des auf den Kunststoffoberflächen gebundenen Palladiums aus einem Palladium-Aktivator zugeordnet. Figur 2 zeigt deutlich, dass mit steigender Menge des abgelagerten Mangandioxids auch die Mengen des auf den Kunststoffoberflächen gebundenen Palladiums zunehmen.

[0092] Für die großtechnische Anwendung der Metallisierung von Kunststoffoberflächen werden die Gegenstände für gewöhnlich an Gestellen befestigt. Dabei handelt es sich um metallene Trägersysteme, die die gleichzeitige Behandlung einer großen Zahl von Gegenständen mit den aufeinanderfolgenden Lösungen der einzelnen Verfahrensschritte sowie letzte Schritte zur elektrolytischen Abscheidung einer oder mehrerer Metallschichten erlauben. Die Gestelle sind in der Regel selbst mit Kunststoff beschichtet. Daher stellen die Gestelle prinzipiell ebenfalls ein Substrat für Metallisierungsverfahren auf Kunststoffoberflächen dar.

[0093] Die zusätzliche Metallisierung der Gestelle ist jedoch unerwünscht, da die Metallschichten von den Gestellen nach der Beschichtung der Gegenstände wieder entfernt werden müssen. Dies bedeutet einen zusätzlichen Aufwand für die Entfernung verbunden mit einem zusätzlichen Verbrauch von Chemikalien. Weiter ist die Produktivität der Metallisierungsanlage in diesem Fall geringer, da die Gestelle vor dem erneuten Bestücken mit Gegenständen erst entmetallisiert werden müssen.

[0094] Bei dem Einsatz von chromsäurehaltigen Beizen ist dieses Problem deutlich reduziert. Die Chromsäure dringt während des Beizens auch in die Kunststoffummantelung der Gestelle ein und diffundiert während der nachfolgenden Verfahrensschritte wieder aus dieser hinaus und verhindert so die Metallisierung des Gestells. Will man die toxische Chromschwefelsäure zur Beizbehandlung von Kunststoffen durch ökologisch unbedenkliche Verfahrensschritte ersetzen, ist es vorteilhaft auch die unerwünschte Metallisierung der Gestelle zu verhindern.

[0095] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Schützen des Gestells zwischen Verfahrensschritt A) und Verfahrensschritt B) durchgeführt werden, bevorzugt zwischen den Verfahrensschritten A iii) und A iv).

[0096] Unabhängig davon zu welchem der beschriebenen Zeitpunkte in dem erfindungsgemäßen Verfahren das Schützen des Gestells stattfindet, führt es zu einem Schutz der Kunststoffummantelung der Gestelle vor der Metallabscheidung, während die Gegenstände, die während des Befestigungsschritts in den Gestellen befestigt werden, metallisiert werden. Die Behandlung mit Iodationen ist besonders vorteilhaft, wenn der Verfahrensschritt B ii) gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aus einem stromlosen Metallisieren der Gegenstände in einer Metallisierungslösung besteht.

[0097] Das Schützen des Gestells mit einer Lösung enthaltend eine Quelle für Iodationen wird bei einer Temperatur von 20°C bis 70°C ausgeführt, besonders bevorzugt von 45°C bis 55°C. Geeignete Quellen für Iodationen werden ausgewählt aus der Gruppe von Metalliodaten enthaltend Natriumiodat, Kaliumiodat, Magnesiumiodat, Calciumiodat und deren Hydrate. Die Konzentration der Metalliodate beträgt zwischen 5 g/l und 50 g/l, bevorzugt von 15 g/l bis 25 g/l. Die Dauer der Behandlung des Gestells mit Iodationen liegt zwischen 1 bis 20 Minuten, bevorzugt zwischen 2 bis 15 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 5 bis 10 Minuten. Die Lösung enthaltend eine Quelle für Iodationen kann weiter eine Säure enthalten. Bevorzugt sind anorganische Säuren, die ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Schwefelsäure und Phosphorsäure, bevorzugt Schwefelsäure. Die Säurekonzentration beträgt 0,02 mol/l bis 2,0 mol/l, bevorzugt 0,06 mol/l bis 1,5 mol/l, besonders bevorzugt 0,1 mol/l bis 1,0 mol/l jeweils bezogen auf eine einbasige Säure. Bei Verwendung von Schwefelsäure sind Konzentrationen von 5 g/l 96%-iger Schwefelsäure bis 50 g/l 96%-iger Schwefelsäure besonders bevorzugt, was einer Säurekonzentration von 0,1 mol/l bis 1,0 mol/l bezogen auf eine einbasige Säure entspricht.

[0098] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung enthält weiter den Verfahrensschritt B), in dem eine Kunststoffoberfläche mit einer Lösung eines Metall-Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls behandelt wird.

[0099] Das Metall des Metall-Kolloids oder der Metall-Verbindung wird ausgewählt aus der Gruppe enthaltend die Metalle der I. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) und der VIII. Nebengruppe des PSE.

[0100] Das Metall der VIII. Nebengruppe des PSE wird ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Palladium, Platin, Iridium, Rhodium und eine Mischung aus zweien oder mehreren dieser Metalle. Das Metall der I. Nebengruppe des PSE wird ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Gold, Silber und einer Mischung dieser Metalle.

[0101] Als Metall des Metall-Kolloids wird Palladium bevorzugt. Das Metall-Kolloid wird mit einem Schutzkolloid stabilisiert. Das Schutzkolloid wird ausgewählt aus der Gruppe enthaltend metallische Schutzkolloide, organische Schutzkolloide und andere Schutzkolloide. Als metallisches Schutzkolloid werden Zinnionen bevorzugt. Das organische Schutzkolloid wird ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Gelatine, bevorzugt ist Polyvinylalkohol.

[0102] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Lösung des Metall-Kolloids in Verfahrensschritt B) eine Aktivatorlösung mit einem Palladium/Zinn-Kolloid. Diese Kolloidlösung wird erzeugt aus einem Palladiumsalz, einem Zinn(II)salz und einer anorganischen Säure. Als Palladiumsalz wird Palladiumchlorid bevorzugt. Als Zinn(II)salz wird Zinn(II)chlorid bevorzugt. Die anorganische Säure kann bestehen in Salzsäure oder Schwefelsäure, bevorzugt Salzsäure. Die Kolloidlösung entsteht durch Reduktion des Palladiumchlorids zu Palladium mit Hilfe des Zinn(II)chlorid. Die Umwandlung des Palladiumchlorids in das Kolloid ist vollständig, daher enthält die Kolloidlösung kein Palladiumchlorid mehr.

[0103] Werden in den nachfolgenden Verfahrensschritten die Kunststoffoberflächen stromlos metallisiert, beträgt die Konzentration von Palladium in der Kolloidlösung 5 mg/l - 100 mg/l, bevorzugt 20 mg/l - 50 mg/l und besonders bevorzugt 30 mg/l - 45 mg/l, bezogen auf Pd^{2+} .

[0104] Werden in den nachfolgenden Verfahrensschritten die Kunststoffoberflächen mittels Direktgalvanisierung metallisiert, beträgt die Konzentration von Palladium in der Kolloidlösung 50 mg/l - 200 mg/l, bevorzugt 75 mg/l - 150 mg/l, weiter bevorzugt 100 mg/l - 150 mg/l, und besonders bevorzugt 80 mg/l - 120 mg/l bezogen auf Pd^{2+} .

[0105] Die Konzentration von Zinn (II) chlorid beträgt 0, 5 g/l - 10 g/l, bevorzugt 1 g/l - 5 g/l und besonders bevorzugt 2 g/l - 4 g/l, bezogen auf Sn^{2+} . Die Konzentration von Salzsäure beträgt 100 ml/l - 300 ml/l (37 Gew.-% HCl). Außerdem enthält eine Palladium/ Zinn- Kolloidlösung zusätzlich Zinn (IV) ionen, die durch Oxidation der Zinn (II) ionen entstehen. Die Temperatur der Kolloidlösung während des Verfahrensschritts B) beträgt 20°C - 50°C und bevorzugt 35°C - 45°C. Die Behandlungsdauer mit der Aktivatorlösung beträgt 0, 5 min - 10 min, bevorzugt 2 min - 5 min und besonders bevorzugt 3 min - 5 min.

[0106] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird in Verfahrensschritt B) die Lösung einer Verbindung eines Metalls an Stelle des Metall-Kolloids eingesetzt. Als Lösung einer Metallverbindung wird eine Lösung verwendet, die eine Säure und ein Metallsalz enthält. Das Metall des Metallsalzes besteht in einem oder mehreren der oben aufgeführten Metalle der I. und VIII. Nebengruppe des PSE. Das Metallsalz kann ein Palladiumsalz sein, vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumsulfat oder Palladiumacetat, oder ein Silbersalz, vorzugsweise Silberacetat. Die Säure besteht bevorzugt in Salzsäure. Alternativ kann auch ein Metallkomplex eingesetzt werden, beispielsweise ein Palladiumkomplexsalz, wie ein Salz eines Palladium-Aminopyridin-Komplexes. Die Metallverbindung liegt in Verfahrensschritt B) in einer Konzentration von 40 mg/l bis 80 mg/l, bezogen auf das Metall vor. Die Lösung der Metallverbindung kann bei einer Temperatur von 25°C bis 70°C betrieben werden, bevorzugt bei 25°C. Die Behandlungsdauer mit der Lösung einer Metallverbindung beträgt 0,5 min - 10 min, bevorzugt 2 min - 6 min und besonders bevorzugt 3 min - 5 min.

[0107] Zwischen den Verfahrensschritten A) und B) kann folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt werden:

A iv) Behandeln der Kunststoffoberfläche in einer wässrigen sauren Lösung.

[0108] Bevorzugt wird Verfahrensschritt A iv) zwischen den Verfahrensschritten A iii) und B) durchgeführt. Wenn sich

im erfindungsgemäßen Verfahren an Verfahrensschritt A iii) das Schützen der Gestelle anschloss, wird Verfahrensschritt A iv) besonders bevorzugt zwischen dem Schützen der Gestelle und Verfahrensschritt B) durchgeführt.

[0109] Das Behandeln der Kunststoffoberflächen gemäß Verfahrensschritt A iv) wird auch als Vortauchen bezeichnet und die eingesetzte wässrige saure Lösung als Vortauchlösung. Die Vortauchlösung hat dieselbe Zusammensetzung wie die Kolloidlösung in Verfahrensschritt B), ohne dass das Metall des Kolloids und dessen Schutzkolloid enthalten sind. Die Vortauchlösung enthält im Falle des Einsetzens einer Palladium/Zinn-Kolloidlösung in Verfahrensschritt B) ausschließlich Salzsäure, wenn die Kolloidlösung ebenfalls Salzsäure enthält. Zum Vortauchen reicht ein kurzes Eintauchen in die Vortauchlösung bei Umgebungstemperatur aus. Ohne die Kunststoffoberflächen zu spülen, werden diese nach der Behandlung in der Vortauchlösung direkt mit der Kolloidlösung des Verfahrensschritts B) weiter behandelt.

[0110] Verfahrensschritt A iv) wird bevorzugt durchgeführt, wenn Verfahrensschritt B) in dem Behandeln einer Kunststoffoberfläche mit einer Lösung eines Metall-Kolloids besteht. Verfahrensschritt A iv) kann auch durchgeführt werden, wenn Verfahrensschritt B) in dem Behandeln einer Kunststoffoberfläche mit einer Lösung einer Verbindung eines Metalls besteht.

[0111] Nach der Behandlung der Kunststoffoberflächen mit dem Metall-Kolloid oder der Metallverbindung gemäß Verfahrensschritt B) können diese gespült werden.

[0112] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Kunststoffoberflächen in den nachfolgenden Verfahrensschritten stromlos metallisiert. In dieser Ausführungsform werden zwischen den Verfahrensschritten B) und C) folgende weitere Verfahrensschritte durchgeführt:

B i) Behandeln der Kunststoffoberfläche in einer wässrigen sauren Lösung und

B ii) Stromloses Metallisieren der Kunststoffoberfläche in einer Metallisierungslösung.

[0113] Die Ausführungsform ist in Tabelle 2 schematisch dargestellt.

Tabelle 2: Ausführungsform der Kunststoffmetallisierung

Verfahrensschritt	Inhaltsstoffe	Dauer	Temperatur
A) Beizen: A i)	100 g/l Natriumpermanganat, 10 g/l 96%-iger Schwefelsäure	5-15 min	70°C
	A ii) 30g/l NaMnO ₄ , 20g/l NaOH	10-25 min	30-90°C
A iii) Reduzieren	100 g/l 96%-iger Schwefelsäure, 30ml/l Wasserstoffperoxid, 30 Gew. %	1 min	45°C
A iv) Vortauchen	Salzsäure, etwa 10 Gew. %	1 min	20°C
B) Aktivieren	Salzsaures Palladium / Zinn Kolloid, 5 mg/l - 100 mg/l Pd	3-6 min	20-45°C
B i) Beschleunigen	Schwefelsäure (5%)	2-6 min	40-50°C
B ii) stromlos Metall abscheiden	Chemisch reduktive Vernickelung oder Verkupferung	6-20 min	30-50°C
C) Metall abscheiden	Zum Beispiel elektrochemisches Verkupfern oder Vernickeln	15-70 min	20-35°C

[0114] Diese weiteren Verfahrensschritte B i) und B ii) 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 Kunststoffoberflächen aufgebracht werden soll.

[0115] Wenn in Verfahrensschritt B) die Aktivierung mit einem Metall-Kolloid durchgeführt wurde, werden in Verfahrensschritt B i) die Kunststoffoberflächen mit einer Beschleunigerlösung behandelt, um Bestandteile des Kolloids der Kolloidlösung, beispielsweise eines Schutzkolloids, von den Kunststoffoberflächen zu entfernen. Falls das Kolloid der Kolloidlösung gemäß Verfahrensschritt B) ein Palladium/Zinn-Kolloid ist, wird als Beschleunigerlösung vorzugsweise eine wässrige Lösung einer Säure verwendet. Die Säure wird beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Schwefelsäure, Salzsäure, Citronensäure und Tetrafluoroborsäure. Im Fall eines Palladium/Zinn-Kolloids werden mit Hilfe der Beschleunigerlösung die Zinnverbindungen entfernt, welche als Schutzkolloid dienen.

[0116] Alternativ wird in Verfahrensschritt B i) eine Reduktorbehandlung durchgeführt, wenn in Verfahrensschritt B) für die Aktivierung eine Lösung einer Metallverbindung an Stelle eines Metall-Kolloids eingesetzt wurde. Die dazu verwendete Reduktorlösung enthält dann, wenn die Lösung der Metallverbindung in einer salzsauren Lösung von Palladi-

umchlorid oder einer sauren Lösung eines Silbersalzes bestand, Salzsäure und Zinn(II)chlorid. Die Reduktorlösung kann auch ein anderes Reduktionsmittel enthalten, wie NaH_2PO_2 oder auch ein Boran oder Borhydrid, wie ein Alkali- oder Erdalkaliboran oder Dimethylaminoboran. Bevorzugt wird in der Reduktorlösung NaH_2PO_2 eingesetzt.

[0117] Nach der Beschleunigung oder Behandlung mit der Reduktorlösung gemäß Verfahrensschritt B i) können die Kunststoffoberflächen zunächst gespült werden.

[0118] Verfahrensschritt B i) und gegebenenfalls ein oder mehrere Spülschritte werden von Verfahrensschritt B ii) gefolgt, in dem die Kunststoffoberflächen stromlos metallisiert werden. Zum stromlosen Vernickeln 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. Als Reduktionsmittel können ebenfalls Dimethylaminoboran oder ein Gemisch aus Hypophosphit und Dimethylaminoboran eingesetzt werden.

[0119] Alternativ zum Vernickeln kann die Kunststoffoberfläche stromlos verkupfert werden. Zum Verkupfern kann ein stromloses Kupferbad eingesetzt werden, das typischerweise ein Kupfersalz, beispielsweise Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupfer-EDTA oder Kupferhypophosphit, ferner ein Reduktionsmittel, wie Formaldehyd oder ein Hypophosphitsalz, beispielsweise ein Alkali- oder Ammoniumsalz, oder hypophosphorige Säure, ferner einen oder mehrere Komplexbildner, wie Weinsäure, sowie ein pH-Einstellmittel, wie Natriumhydroxid, enthält.

[0120] Die so leitfähig gemachte Oberfläche kann anschließend elektrolytisch weiter metallisiert werden, um eine funktionelle oder dekorative Oberfläche zu erhalten.

[0121] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die Kunststoffoberflächen mittels Direktgalvanisierung metallisiert, das heißt, die Kunststoffoberflächen werden nicht stromlos sondern mit einem elektrolytischen Metallisierungsverfahren direkt metallisiert. In dieser Ausführungsform werden zwischen den Verfahrensschritten B) und C) folgende weitere Verfahrensschritte durchgeführt:

B i) Behandeln der Kunststoffoberflächen in einer Umwandlungslösung.

[0122] Die Ausführungsform ist in Tabelle 3 schematisch dargestellt.

Tabelle 3: Weitere Ausführungsform der Kunststoffmetallisierung

Verfahrensschritt	Inhaltsstoffe	Verweildauer	Temperatur
A) Beizen: A i)	100 g/l Natriumpermanganat, 10 g/l Schwefelsäure	5-15 min	70°C
	A ii) 100 g/l NaMnO_4 , 10 g/l NaOH	10-25 min	30-90°C
A iii) Reduzieren	100 g/l 96%-iger Schwefelsäure, 30 ml/l Wasserstoffperoxid, 30 Gew. %	1 min	45°C
A iv) Vortauchen	Salzsäure, etwa 10 Gew. %	1 min	20°C
B) Aktivieren	Salzsaures Palladium / Zinn Kolloid, 50 mg/l - 200 mg/l Pd	3-6 min	20-45°C
B i) Umwandeln	Alkalische Lösung mit Kupferionen	1 min	>55°C
C) Elektrolytisch Metall abscheiden	Zum Beispiel elektrochemisches Verkupfern oder Vernickeln	15-70 min	20-35°C

[0123] Das Behandeln der Kunststoffoberflächen in einer Umwandlungslösung führt dazu, dass auf den Kunststoffoberflächen eine für eine direkte elektrolytische Metallisierung ausreichend elektrisch leitfähige Schicht gebildet wird, 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, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Ethanolamin und/oder ein Salz davon, sowie ein Kupfersalz, wie Kupfersulfat, enthalten.

[0124] Nach der Behandlung mit der Umwandlungslösung gemäß Verfahrensschritt B i) können die Kunststoffoberflächen zunächst gespült werden.

[0125] Die so leitfähig gemachte Kunststoffoberfläche kann anschließend elektrolytisch weiter metallisiert werden, um eine funktionelle oder dekorative Oberfläche zu erhalten.

[0126] Schritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Metallisieren der Kunststoffoberfläche mit einer Metallisierungslösung. Das Metallisieren gemäß Verfahrensschritt C) kann elektrolytisch erfolgen. Zur elektrolytischen Me-

tallisierung können beliebige Metallabscheidungs-bäder eingesetzt werden, beispielsweise zur Abscheidung von Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Zinn, Zink, Eisen, Blei oder von deren Legierungen. Derartige Abscheidungs-bäder 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.

[0127] Das Metallisieren der Kunststoffoberfläche in Verfahrensschritt C) führt dazu, dass die Kunststoffoberfläche mit Metall überzogen wird, wobei das Metall ausgewählt ist aus den oben aufgeführten Metallen für die Abscheidungs-bäder.

[0128] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird nach Verfahrensschritt C) folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt:

C i) Lagern der metallisierten Kunststoffoberfläche bei erhöhter Temperatur.

[0129] Wie bei allen galvanischen Prozessen, in denen ein Nichtleiter nasschemisch mit Metall beschichtet wird, nimmt in der ersten Zeit nach dem Aufbringen der Metallschicht die Haftfestigkeit zwischen Metall und Kunststoff-Substrat zu. Bei Raumtemperatur ist dieser Vorgang nach etwa drei Tagen abgeschlossen. Das lässt sich durch Lagerung bei erhöhter Temperatur erheblich beschleunigen. Der Vorgang ist bei 80°C nach etwa einer Stunde abgeschlossen. Es wird angenommen, dass die zunächst geringe Haftfestigkeit durch eine dünne Wasserschicht verursacht wird, die an der Grenzschicht zwischen Metall und nichtleitendem Substrat liegt und die Ausbildung elektrostatischer Kräfte behindert.

[0130] Es wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Beizen mit saurer und alkalischer Permanganatlösung (Verfahrensschritt A)) eine Struktur der Kunststoffoberfläche erzeugt, die eine größere Kontaktfläche des Kunststoffs mit der Metallschicht erlaubt als beispielsweise eine konventionelle Vorbehandlung mit Chromschwefelsäure. Das ist auch der Grund dafür, dass im Vergleich zur Behandlung mit Chromschwefelsäure höhere Haftfestigkeiten erreicht werden (siehe Beispiele 2, 3 und 5). Die glattere Oberfläche bietet aber direkt nach der Metallisierung bisweilen eine noch geringere anfängliche Haftfestigkeit als dies bei der Verwendung von Chromschwefelsäure der Fall ist. Insbesondere bei der galvanischen Vernickelung und ganz besonders, wenn die abgeschiedenen Metallschichten hohe innere Spannungen aufweisen oder wenn die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Kunststoff stark unterschiedlich sind und der Verbund rasch wechselnden Temperaturen ausgesetzt wird, kann die anfängliche Haftfestigkeit nicht ausreichend sein. Dann ist das Behandeln der metallisierten Kunststoffoberflächen bei erhöhter Temperatur vorteilhaft. Ein solcher Schritt kann darin bestehen, einen metallisierten Gegenstand aus ABS-Kunststoff für einen Zeitraum zwischen 5 Minuten und 60 Minuten bei erhöhter Temperatur im Bereich von 50°C bis 80°C, zu behandeln, bevorzugt bei einer Temperatur von 70°C, in einem Wasserbad, damit sich das Wasser an der Grenzschicht Metall - Kunststoff in der Kunststoffmatrix verteilen kann. Das Behandeln oder Lagern der metallisierten Kunststoffoberflächen bei erhöhter Temperatur führt dazu, dass eine anfängliche, geringere Haftfestigkeit weiter verstärkt wird, so dass nach dem Verfahrensschritt C i) eine Haftfestigkeit der auf die Kunststoffoberfläche aufgetragenen Metallschicht erreicht wird, die im gewünschten Bereich von mindestens oder größer als 0,6 N/mm liegt.

[0131] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also mit guter Prozesssicherheit und ausgezeichneter Haftfestigkeit der nachfolgend aufgetragenen Metallschichten eine Metallisierung von elektrisch nichtleitenden Kunststoffoberflächen von Gegenständen zu erreichen. Dabei werden nicht nur planare Kunststoffoberflächen durch das erfindungsgemäße Verfahren mit hoher Haftfestigkeit metallisiert, sondern auch ungleichmäßig geformte Kunststoffoberflächen werden mit einer gleichmäßigen und haften Metallbeschichtung versehen.

[0132] Weiter führt das erfindungsgemäße Beizen der Kunststoffoberfläche mit Beizlösungen, die mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen (Verfahrensschritt A)) zu einer deutlich höheren Belegung der Kunststoffoberflächen mit einem Metall während der Aktivierung der Kunststoffoberflächen mit einer Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls.

Ausführungsbeispiele

[0133] Die nachfolgend beschriebenen Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1: erfindungsgemäßes Beispiel

[0134] Eine Platte aus Bayblend T45PG (10cm x 5cm, ABS/PC- Mischung) wurde in einer 40 %- igen Lösung aus 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacetat, die mit einem Kaliumphosphatpuffer auf pH = 7 eingestellt war, sieben Minuten lang bei 25°C behandelt (Vorbehandlungsschritt). Anschließend wurde die Platte etwa eine Minute lang unter fließendem Wasser abgespült.

[0135] Die Platte wurde zehn Minuten in einer sauren Permanganatlösung (100 g/l NaMnO₄, 10 g/l 96%-iger H₂SO₄)

behandelt, die auf 70°C temperiert war. Danach wurde die Platte zehn Minuten in einer alkalischen Permanganatlösung (30 g/l NaMnO_4 und 20 g/l NaOH) behandelt (Beizbehandlung I., Verfahrensschritt A)).

[0136] Die Platte hatte danach eine gleichmäßig braune Oberfläche. Durch Reduktion mit einer Reduktionslösung aus 25 ml/l 96%-iger Schwefelsäure und 30 ml/l 30%-igem Wasserstoffperoxid bei 40°C wurde von der Platte das Mangandioxid abgelöst (Verfahrensschritt A iii)).

[0137] Nach anschließendem Spülen und kurzem Vortauchen in eine Lösung aus 300 ml/l 36 %-iger Salzsäure (Verfahrensschritt A iv)) wurde die Platte fünf Minuten lang in einem kolloidalen Aktivator auf Basis eines Palladiumkolloids (Adhemax Aktivator PL der Fa. Atotech, 125 mg/l Palladium) bei 40 °C aktiviert (Verfahrensschritt B)).

[0138] Danach wurde die Platte gespült und anschließend eine Minute bei 60°C in eine Umwandlungslösung auf Basis von Kupferionen (Futuron Ultra CuLink der Fa. Atotech, Verfahrensschritt B i)) getaucht.

[0139] Nach dem Spülen wurde die Platte verкупфert, indem sie bei Raumtemperatur in ein galvanisches Kupferbad (Cupracid HT, Fa. Atotech, Verfahrensschritt C)) gebracht und mit etwa 2,5A Strom beaufschlagt wurde.

[0140] Die Platte war nach zwei Minuten vollständig und gleichmäßig verкупфert.

[0141] Die Abfolge der Verfahrensschritte in Beispiel 1 ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Beispiel 2: erfindungsgemäßes Beispiel

[0142] Zwei Platten aus Bayblend T45PG (10cm x 5cm, ABS/PC- Mischung) wurden in einer Lösung aus 2- (2-Ethoxyethoxy)- ethylacetat vorbehandelt, wie in Beispiel 1 beschrieben, und anschließend etwa eine Minute lang unter fließendem Wasser abgespült.

[0143] Die beiden Platten wurden mit P1 und P2 gekennzeichnet. Platte P1 wurde zehn Minuten in einer sauren Permanganatlösung (100 g/l NaMnO_4 , 10 g/l 96%-iger H_2SO_4) behandelt, die auf 70°C temperiert war. Platte P2 wurde zehn Minuten in der alkalischen Permanganatlösung (30 g/l NaMnO_4 und 20 g/l NaOH) behandelt, die bei 50°C gehalten wurde. Danach wurde Platte P1 zehn Minuten in der beschriebenen alkalischen Permanganatlösung behandelt (Beizbehandlung I., Verfahrensschritt A)) und Platte P2 zehn Minuten in der beschriebenen sauren Permanganatlösung (Beizbehandlung II., Verfahrensschritt A)). Nachfolgend wurden die beiden Platten, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Reduktionslösung behandelt sowie vorgetaucht. Anschließend wurden die Platten fünf Minuten lang in einem kolloidalen Aktivator auf Basis eines Palladiumkolloids (Adhemax Aktivator PL der Fa. Atotech, 23 ppm Palladium) bei 40 °C aktiviert (Verfahrensschritt B)).

[0144] Danach wurden die Platten gespült und anschließend wurden fünf Minuten lang bei 40 °C die Schutzhüllen der Palladiumpartikel entfernt (Adhemax Beschleuniger ACC1 der Fa. Atotech, Verfahrensschritt B i)). Die Platten wurden anschließend zehn Minuten lang außenstromlos vernickelt (Adhemax LFS, Fa. Atotech, Verfahrensschritt B ii)) bei 45 °C. Während Platte P1 danach eine gleichmäßige, matte, hellgraue Nickelschicht aufwies, fanden sich auf Platte P2 einige offene Stellen, auf denen kein Nickel abgeschieden worden war.

[0145] Beide Platten wurden danach gespült und eine Stunde lang bei 3,5A/dm² bei Raumtemperatur verкупфert (Cupracid HT, Fa. Atotech, Verfahrensschritt C)). Nach dem Spülen wurden die Platten eine Stunde lang bei 80 °C gelagert (Verfahrensschritt C i)). Anschließend wurde die Haftfestigkeit der aufgetragenen Metallschichten bestimmt, indem mit einem Messer ein etwa 1 cm breiter Streifen der metallisierten Kunststoffplatten ausgeschnitten und dessen präzise Breite gemessen wurde. Anschließend wurde mit einer Zugprüfmaschine (Fa. Instron) die Metallschicht vom Kunststoff abgezogen und die dazu nötige Kraft registriert (gemäß ASTM B 533 1985 Reapproved 2009). Platte P1 wies eine Haftfestigkeit der Kupferschicht von 1,41 N/mm und 1,24N/mm (Mittel: 1.32N/mm) auf und Platte P2 1,01 N/mm sowie 0.95N/mm (Mittel: 0,98N/mm).

[0146] Die Abfolge der Verfahrensschritte in Beispiel 2 ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 4: Abfolge der Verfahrensschritte in Beispiel 1

Verfahrensschritt	Chemie	Dauer	Temperatur
Vorbehandeln	40% 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacetat in Wasser, Kaliumphosphatpuffer, pH = 7	7 min	25°C
A) Beizen:			
Saures Beizen	100g/l Natriumpermanganat, 10g/l 96%-iger Schwefelsäure	10 min	70°C
Alkalisches Beizen	30g/l NaMnO_4 und 20g/l NaOH	10 min	50°C
A iii) Reduzieren	25ml/l 96%-iger Schwefelsäure, 30ml/l Wasserstoffperoxid, 30 Gew. %	1 min	40°C

EP 2 639 334 A1

(fortgesetzt)

Verfahrensschritt	Chemie	Dauer	Temperatur
A iv) Vortauchen	300ml/l 36%-ige Salzsäure	1 min	20°C
B) Aktivieren	Palladiumkolloid, 125 ppm Palladium	5 min	40°C
B i) Umwandeln	Umwandlungslösung auf Basis von Kupferionen, Futuron Ultra CuLink, Fa. Atotech	1 min	60°C
C) Elektrolytisch Metall abscheiden	elektrochemisches Verkupfern, Cupracid HT, Fa. Atotech, 2,5 A/dm ²	70 min	21°C

Tabelle 5: Abfolge der Verfahrensschritte in Beispiel 2

Verfahrensschritt	Chemie	Dauer	Temperatur
Vorbehandeln	40% 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacetat in Wasser, Kaliumphosphatpuffer, pH = 7	7 min	25°C
A) Beizen:			
Saures Beizen	100g/l Natriumpermanganat, 10g/l 96%-iger Schwefelsäure	10 min	70°C
Alkalisches Beizen	30g/l NaMnO ₄ und 20g/l NaOH	10 min	50°C
A iii) Reduzieren	25ml/l 96%-iger Schwefelsäure, 30ml/l Wasserstoffperoxid, 30 Gew. %	1 min	40°C
A iv) Vortauchen	300ml/l 36%-ige Salzsäure	1 min	20°C
B) Aktivieren	Palladiumkolloid, 23 ppm Palladium	5 min	40°C
B i) Beschleunigen	Schwefelsäure 5%	5 min	40°C
B ii) stromlos Metall abscheiden	Chemisch reduktive Vernickelung, Adhemax LFS, Fa. Atotech	10 min	40°C
C) Elektrolytisch Metall abscheiden	elektrochemisches Verkupfern, Cupracid HT, Fa. Atotech, 3,5 A/dm ²	60 min	21°C
C i) Lagern	---	60 min	80°C

Beispiel 3: Vergleichs-Experiment

[0147] Vier Platten aus Bayblend T45 (5, 2 x 14, 9 x 0, 3 cm, ABS/PC- Mischung) wurden in einer Lösung aus 2- (2-Ethoxyethoxy)- ethylacetat zehn Minuten lang vorbehandelt und gespült, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0148] Beizbehandlung III.: Zwei der vorbehandelten Platten wurden danach mit einer warmen (70 °C) sauren Permanganatlösung behandelt, die 100 g/l Natriumpermanganat und 10 g/l 96%-iger Schwefelsäure enthielt (Endkonzentration: 0,1 mol/l Schwefelsäure). Beizbehandlung IV.: Die anderen beiden vorbehandelten Platten wurden mit alkalischer Permanganatlösung behandelt, welche aus 30 g/l Natriumpermanganat und 20 g/l Natriumhydroxid bestand. Die Beiz-Behandlung wurde für zehn Minuten bei 70 °C durchgeführt.

[0149] Beizbehandlung V.: Zwei weitere, nicht-vorbehandelte Platten wurden mit Chromschwefelsäurelösung behandelt, welche aus 380 g/l Chrom(VI)oxid und 380 g/l 96%-iger Schwefelsäure bestand. Die Beiz-Behandlung wurde für zehn Minuten bei 70 °C durchgeführt. Danach wurden alle Platten eine Minute lang unter Wasser gespült und die Platten aus Beizbehandlung III. und IV. in einer Lösung aus 50 g/l 96%-iger Schwefelsäure und 30 ml/l 30 %-igem Wasserstoffperoxid von abgeschiedenem Braunstein gereinigt (Verfahrensschritt A iii)).

[0150] Anschließend wurden alle Platten behandelt, wie in Beispiel 2 angegeben, nämlich gespült, kurz vorgetaucht (Verfahrensschritt A iv)), drei Minuten lang in einem Palladiumkolloid (25 ppm Palladium) bei 45 °C aktiviert (Verfahrensschritt B)), wieder gespült, bei 50 °C die Schutzhüllen der Palladiumpartikel entfernt (Verfahrensschritt B ii)), außenstromlos vernickelt (Verfahrensschritt B ii)), danach gespült, 70 Minuten lang verkupfert (Verfahrensschritt C)), 30 Minuten lang bei 80 °C gelagert (Verfahrensschritt C i)). Anschließend wurde die Haftfestigkeit der Metallschicht auf den Kunststoffplatten bestimmt, wie in Beispiel 2 beschrieben.

[0151] Für Platten, die gemäß Beizbehandlung III. (nur saure Permanganatlösung) gebeizt waren, wurden Haftfestigkeiten zwischen 1,09 N/mm und 1,32 N/mm gefunden, für Platten, die gemäß Beizbehandlung IV. (nur alkalische Permanganatlösung) gebeizt waren, wurden Haftfestigkeiten zwischen 0 N/mm (Blasen zwischen Metallschicht und Kunststoffoberfläche) und 0,25 N/mm gefunden und für Platten, die gemäß Beizbehandlung V. (Chromschwefelsäure) gebeizt waren, Haftfestigkeiten zwischen 0,45 N/mm und 0,70 N/mm. Im Vergleich dazu wurden für Platten, die mit der erfindungsgemäßen Beizbehandlung I. (erst saure Permanganatlösung, dann alkalische Permanganatlösung) gebeizt wurden, bessere Haftfestigkeiten zwischen 1,41 N/mm und 1,24 N/mm gefunden (siehe Beispiel 2).

[0152] Die Abfolge der Verfahrensschritte in Beispiel 3 ist in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Abfolge der Verfahrensschritte in Beispiel 3

Verfahrensschritt	Chemie	Dauer	Temperatur
Vorbehandeln	40 % 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacetat in Wasser, Kaliumphosphatpuffer, pH = 7, für Beizbehandlungen III. und IV.	10 min	20°C
A) Beizen	Verschiedene Beizbehandlungen	-	-
A iii) Reduzieren	50g/l 96%-iger Schwefelsäure, 30ml/l Wasserstoffperoxid, 30 Gew.%, für Beizbehandlungen III. und IV.	1 min	45°C
A iv) Vortauchen	300ml/l 36 %-ige Salzsäure	1 min	20°C
B) Aktivieren	Palladiumkolloid, 25 ppm Palladium	3 min	45°C
B i) Beschleunigen	Schwefelsäure 5%	5 min	50°C
B ii) stromlos Metall abscheiden	Chemisch reduktive Vernickelung, Adhemax LFS, Fa. Atotech	10 min	45°C
C) Elektrolytisch Metall abscheiden	elektrochemisches Verkupfern, Cupracid HT, Fa. Atotech, 3,5 A/dm ²	70 min	21°C
C i) Lagern	---	30 min	80 °C

Beispiel 4: Vergleichsexperiment

[0153] Zwei Sätze Platten aus den Kunststoffen Novodur P2MC (ABS) und Bayblend T45 (ABS/PC- Gemisch) der Größe 10, 4cm x 14, 9cm x 3mm wurde 10 Minuten lang in einer Lösung aus 15% 2- (2- Ethoxyethoxy)- ethylacetat und 10% Butoxyethanol behandelt, die mit einem Kaliumphosphatpuffer auf pH = 7 eingestellt war und in einem Thermostaten bei 45°C gehalten wurde.

[0154] Beizbehandlung III.: Nach sorgfältigem Spülen wurden die Platten zehn Minuten lang nur sauer gebeizt, wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0155] Beizbehandlung I.: Einer der beiden Platten-Sätze wurde anschließend in einer alkalischen Permanganatlösung, die aus 30g/l Natriumpermanganat und 20g/l Natriumhydroxid bestand, in einem zweiten Beiz-Schritt für 10 Minuten bei 50 °C weiterbehandelt. Beizbehandlung V.: Ein dritter Satz Platten aus Kunststoffen und mit Abmessungen, wie eingangs beschrieben, wurde in einer Chromschwefelsäurelösung behandelt und anschließend gespült, wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0156] Die Platten, die mit Beizbehandlungen I. und III. behandelt wurden, wurden dann in einer Reduktionlösung aus Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure gereinigt und danach gespült, wie in Beispiel 2 beschrieben.

[0157] Alle Platten aus allen Beizbehandlungen wurden anschließend in eine Lösung aus 300 ml/l 36 %-iger Salzsäure vorgetaucht und mit Lösungen eines kolloidalen Aktivators von unterschiedlichen Palladiumkonzentrationen (Adhemax Aktivator PL der Fa. Atotech, Palladiumkonzentrationen siehe Tabelle 7) bei 40°C fünf Minuten lang behandelt. Dabei wurden die Platten in der Aktivatorlösung nicht bewegt, um vergleichbare Werte zu erhalten. Die Bewegung zwischen einer Palladiumlösung und einem Kunststoff-Substrat hat einen großen Einfluss auf die Menge an erreichtem oberflächengebundenen Palladium. Eine gute Bewegung hätte bis fast zur Verdoppelung der aufgenommenen Palladiummengen geführt, wäre aber schwer zu reproduzieren gewesen. Die Platten wurden dann abgespült und getrocknet.

[0158] Die trockenen Platten wurden waagrecht in eine geeignete Kristallisierschale gelegt und mit exakt 25ml mit 1:1 mit Wasser verdünntem Königswasser bedeckt. Nach einer Minute Reaktionszeit wurde die Flüssigkeit von jeder Platte gesammelt und die Palladiumkonzentration darin per ICP-OES bestimmt.

[0159] Die ICP-OES-Messungen wurden mit dem Atomemissionsspektrometer Varian Vista MPX durchgeführt. Dazu

EP 2 639 334 A1

wurde das Atomemissionsspektrometer mit Standardlösungen von 0,10mg/l; 0,25 mg/l; 0,50mg/l; 2,0mg/l und 5,0mg/l Palladium in 1% HNO₃ kalibriert. Die Proben wurden in 1% HNO₃ aufgenommen und direkt analysiert. Die Geräteeinstellungen waren wie folgt:

- 5 Wellenlängen für Palladium: 340,458 nm und 360,955 nm
- Wiederholungen der Messungen: 3
- Gasdruck des Probenzerstäubers (Nebulizer gas pressure): 200 kPa
- Fließgeschwindigkeit des Hilfs-Gases (Auxiliary gas flow rate): 1,5 l/min
- Fließgeschwindigkeit des Plasma-Gases (Plasma gas flow rate): 16,5 l/min
- 10 RF- Leistung des Hochfrequenzgenerators (RF- Power) : 1250 Watt

[0160] Die Messwerte wurden mit Hilfe der zum Gerät gehörenden ICP Expert Software ausgewertet und direkt als Konzentrationswerte in mg/l ausgegeben. Die gefundene Palladiumkonzentration wurde dann in die Palladiummenge per Flächeneinheit umgerechnet. Die erhaltenen Werte des an die Kunststoffoberflächen gebundenen Palladiums sind in Tabelle 7 zusammengefasst und in Figur 1 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse werden in der Beschreibung diskutiert.

Tabelle 7: Belegung der Oberfläche von Kunststoffplatten mit Palladium nach verschiedenen Beizbehandlungen und Aktivierung mit Kolloid verschiedener Palladiumkonzentrationen

20	Beizen	Platten	Pd-Konzentration im Aktivator / ppm	Pd-Belegung auf Oberfläche von Platten / mg/m ²
25	Beizbehandlung III.: Saures Permanganat	Novodur P2MC	50	17,2
			100	28,8
			150	31,5
			200	33,2
		Bayblend T45	50	16,4
			100	23,2
			150	26,8
			200	31,1
35	Beizbehandlung I.: Saures Permanganat und Alkalisches Permanganat	Novodur P2MC	50	20,8
			100	38,5
			150	47,8
			200	53,2
		Bayblend T45	50	19,2
			100	31,8
			150	38,9
			200	39,9
45	Beizbehandlung V.: Chromschwefelsäure	Novodur P2MC	50	26,0
			100	29,1
			150	35,2
			200	39,4
		Bayblend T45	50	13,4
			100	20,0
			150	22,8
			200	31,0

Beispiel 5: Vergleichsexperiment

[0161] Vergleich der Haftfestigkeiten von Metallschichten auf ABS/PC-Platten, die durch Direktgalvanisierung aufgebracht wurden, nach verschiedenen Beizbehandlungen.

[0162] Platten aus Bayblend T45PG (5, 2cm x 14, 9cm x 0, 3cm; ABS/PC- Mischung) , die für Beizbehandlungen I., III. und IV. bestimmt waren, wurden in einer Lösung aus 2- (2- Ethoxyethoxy)- ethylacetat behandelt (Vorbehandlungsschritt) und gespült, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0163] Beizbehandlung III.: Vier der Platten wurden danach für 10 Minuten nur sauer gebeizt, wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0164] Beizbehandlung I. (erfindungsgemäße Beizbehandlung): Zwei der Platten, die bereits Beizbehandlung III. (saure Permanganatlösung) erfahren hatten, wurden anschließend für zwei Minuten mit einer alkalischen Permanganatlösung weiterbehandelt, wie in Beispiel 4 beschrieben.

[0165] Beizbehandlung IV.: Die letzten beiden Platten, die mit Glykollösung vorbehandelt worden waren, wurden bei 50 °C mit alkalischer Permanganatlösung behandelt, wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0166] Beizbehandlung V.: Zwei Platten, die nicht mit Glykollösung vorbehandelt worden waren, wurden mit Chromschwefelsäurelösung gebeizt, wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0167] Danach wurden alle Platten eine Minute lang unter Wasser gespült und die Platten aus Beizbehandlungen I., III. und IV. in einer Reduktionslösung von abgeschiedenem Braunstein gereinigt (Verfahrensschritt A iii)), wie in Beispiel 3 angegeben.

[0168] Anschließend wurden alle Platten behandelt, wie in Beispiel 1 angegeben, nämlich gespült und kurz vorgetaucht (Verfahrensschritt A iv)) und in einem Palladiumkolloid (140mg/l Palladium) bei 45 °C aktiviert (Verfahrensschritt B)), wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0169] Zum Erzeugen einer elektrisch leitfähigen Schicht aus dem abgeschiedenen Palladiumkolloid wurden die Platten drei Minuten in eine Umwandlungslösung auf Basis von Kupferionen (Futuron Plus CuLink der Fa. Atotech, Verfahrensschritt B i)) getaucht.

[0170] Nach dem Spülen wurden alle Platten verkupfert, indem sie für 70 Minuten bei 25°C in ein galvanisches Kupferbad (Cupracid HT, Fa. Atotech, Verfahrensschritt C)) gebracht und mit 3A/dm² Strom beaufschlagt wurden.

[0171] Nach dem Lagern der Platten für 60 Minuten bei 70°C und Abkühlen wurden die Haftfestigkeiten der Kupferschichten auf den Kunststoff-Platten bestimmt, wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Tabelle 8.2 zeigt die erhaltenen Werte der Haftfestigkeiten.

[0172] Die Abfolge der Verfahrensschritte mit den verschiedenen Beizbehandlungen ist in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die nach jedem Verfahrensschritt benutzten Spülschritte sind nicht aufgeführt.

Tabelle 8.1: Direktgalvanisierung von ABS/PC-Platten nach verschiedenen Beizbehandlungen.

Verfahrensschritt	Verweildauer	Temperatur
40 vol% 2-(2-Ethoxy-ethoxy)-ethylacetat	7 min	25°C
Eine der Beizbehandlungen:		
I.: saure Permanganatlösung und alkalische Permanganatlösung, oder	10 min 2 min	70°C 50°C
III.: saure Permanganatlösung, oder	10 min	70°C
IV.: alkalische Permanganatlösung, oder	10 min	50°C
V.: 380g/l CrO ₃ , 380g/l 96%-ige Schwefelsäure, *	10 min	70°C
Entfernen des Mangandioxids	1 min	40°C
Aktivieren	5 min	45°C
Umwandeln (Futuron Plus CuLink)	3 min	60°C
Verkupfern (Cupracid HT, 3A/dm ²)	70 min	25°C
Lagern	60 min	70°C
* Wenn die Beizbehandlung in Chromschwefelsäure durchgeführt wird, wird die Vorbehandlung in 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacetat weggelassen.		

Tabelle 8.2: Haftfestigkeiten von Metallschichten nach Direktgalvanisierung von ABS/PC-Platten nach verschiedenen Beizbehandlungen

Beizbehandlung	Beizlösungen	Haftfestigkeit [N/mm]	
		Einzelmessungen	Mittelwert
I.	saure und alkalische Permanganat-Lösung	0.78/0.75/0.90/0.84	0.82
III.	saure Permanganat-Lösung	0.72/0.74/0.70/0.82	0.75
IV.	alkalische Permanganat-Lösung	0.12/0.16/0.11/0.12	0,13
V.	Chromschwefelsäure	0.52/0.53/0.55/0.59	0.55

[0173] Die höchsten Haftfestigkeiten wurden für ABS/PC-Platten erzielt, die mit der Kombination aus einem sauren und nachfolgend alkalischen Permanganat-Beizschritt behandelt wurden.

Beispiel 6: Vergleichsexperiment

[0174] Vergleich der Palladiumaufnahme von ABS/PC nach verschiedenen Beizbehandlungen

[0175] Zur Durchführung dieser Untersuchung wurden Platten aus einem ABS/PC-Gemisch (Bayblend T45PG) verwendet. Die Platten waren 10cm x 7,5cm x 3mm groß.

[0176] Die Platten wurden zehn Minuten lang in einer Lösung aus 2- (2- Ethoxyethoxy)- ethylacetat (Vorbehandlungsschritt) vorbehandelt und etwa eine Minute lang gespült, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0177] Beizbehandlung I. (erfindungsgemäße Beizbehandlung): Zwei Platten wurden nach der Vorbehandlung zuerst mit für 10 Minuten mit einer warmen (70 °C) sauren Permanganat-lösung behandelt, die 100 g/l Natriumpermanganat und 10 g/l 96%-iger Schwefelsäure enthielt (Endkonzentration: 0,1 mol/l Schwefelsäure). Danach wurden die Platten für zwei Minuten bei 50 °C mit alkalischer Permanganatlösung behandelt, welche aus 30 g/l Natriumpermanganat und 20 g/l Natriumhydroxid bestand.

[0178] Beizbehandlung IV.: Zwei weitere, vorbehandelte Platten wurden bei 50 °C mit alkalischer Permanganatlösung behandelt, wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0179] Danach wurden alle Platten eine Minute lang unter Wasser gespült und bei 45°C in einer Reduktionslösung behandelt (Verfahrensschritt A iii)), wie in Beispiel 3 angegeben.

[0180] Anschließend wurden alle Platten gespült und kurz vorgetaucht, wie in Beispiel 4 beschrieben. Nachfolgend wurden die Platten fünf Minuten lang in einem kolloidalen Aktivator auf Basis eines Palladiumkolloids (Adhemax Aktivator PL der Fa. Atotech, 140mg/l Palladium) bei 45 °C aktiviert (Verfahrensschritt B)).

[0181] Zur Ermittlung des oberflächlich gebundenen Palladiums wurde vorgegangen, wie in Beispiel 4 beschrieben.

[0182] Für die mit Beizbehandlung I. (erst saure Permanganatlösung, dann alkalische Permanganatlösung) wurde eine Palladiummenge von 42,5 mg/m² auf den Oberflächen der ABS/PC-Platten gefunden und für Beizbehandlung IV. (nur alkalische Permanganatlösung) 8,2 mg/m² Palladium.

[0183] Die erfindungsgemäße Beizbehandlung führt dazu, dass auf Kunststoffoberflächen erheblich mehr Palladium gebunden wird als wenn die Oberflächen nur mit einer alkalischen Beizlösung behandelt wurden.

Beispiel 7

[0184] Je zwei Platten aus den Kunststoffen Novodur P2MC (ABS) und Bayblend T45 (ABS/PC- Gemisch) der Größe 10cm x 7, 5cm x 3mm wurden 10 Minuten lang in einer Lösung aus 2- (2- Ethoxyethoxy)- ethylacetat behandelt, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0185] Beizbehandlung III.: Nach sorgfältigem Spülen wurden alle Platten zehn Minuten lang in saurer Permanganatlösung behandelt, wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0186] Beizbehandlung I.: Jeweils eine der ABS- und eine der ABS/PC-Platten, die gemäß Beizbehandlung III. behandelt wurden, wurden anschließend in einer alkalischen Permanganatlösung weiterbehandelt, wie in Beispiel 4 beschrieben.

[0187] Danach wurden alle Platten getrocknet und das an den Oberflächen der Platten haftende Mangandioxid wurde mit Hilfe von 25 ml je Platte einer Lösung aus 50 g/l 96%-iger Schwefelsäure und 30 ml/l 30 %-igem Wasserstoffperoxid

von diesen abgelöst. In den erhaltenen Lösungen wurden die Mangan-Konzentrationen mittels ICP-OES bestimmt, wie in Beispiel 4 beschrieben, und auf die Fläche der jeweiligen Platte umgerechnet. Die für die ICP-OES genutzten Wellenlängen für Mangan waren: 257,610 nm und 259,372 nm. Die erhaltenen Werte des an den Kunststoffoberflächen haftenden Mangans sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Menge von Mangan auf Kunststoffoberflächen nach verschiedenen Beizbehandlungen

Platten	Beizbehandlung	Mn / g/m ²
ABS	nur saures Permanganat (III.)	0,895
	erst saures Permanganat, dann alkalisches Permanganat (I.)	1,044
ABS/PC	nur saures Permanganat (III.)	0,695
	erst saures Permanganat, dann alkalisches Permanganat (I.)	0,793

[0188] Die Menge des gefundenen Mangans auf der Kunststoffoberfläche ist ein Maß für die während der Aktivierung gebundene Menge Mangandioxid. Die Kombination des Beizens der Kunststoffoberflächen in einer sauren Permanganatlösung und in einer alkalischen Permanganatlösung führt zu einer weiteren Erhöhung der Menge des auf den Kunststoffoberflächen abgelagerten Mangandioxids gegenüber Kunststoffoberflächen, die mit einem einzelnen sauren Beizschritt (Beizbehandlung III.) gebeizt wurden.

Beispiel 8:

[0189] Einfluss der Verweildauer in Lösungen von Glykolverbindungen auf Haftfestigkeiten, sowie abgeschiedene Mangandioxid- und Palladium-Mengen

[0190] Platten aus Bayblend T45PG (ABS/PC- Gemisch) wurden in einer 40%igen Lösung aus 2- (2- Ethoxyethoxy)-ethylacetat verschieden lange bei 25°C behandelt (Verweildauern siehe Tabelle 10.2) .

[0191] Beizbehandlung I.: Anschließend wurden die Platten in einem ersten Schritt mit saurer Permanganatlösung und danach mit alkalischer Permanganatlösung gebeizt, wie in Beispiel 6 beschrieben.

[0192] Abgeschiedenes Mangandioxid wurde mit einer Lösung aus 30ml/l 30 %-igem Wasserstoffperoxid in 5%iger Schwefelsäure entfernt. Für einen Satz Platten mit unterschiedlichen Verweildauern in der Glykollösung wurde die abgeschiedene Menge Mangan mittels ICP-OES bestimmt, wie in Beispielen 4 und 7 beschrieben. Die erhaltenen Werte des an den Kunststoffoberflächen haftenden Mangans sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst und in Figur 2 dargestellt. Die Menge des gefundenen Mangans auf der Kunststoffoberfläche ist ein Maß für die während der Aktivierung gebundene Menge Mangandioxid.

[0193] Nach anschließendem Spülen und kurzem Tauchen in eine Lösung aus 300 ml/l 36 %-iger Salzsäure (Verfahrensschritt A iv)) wurden die restlichen Platten fünf Minuten lang in einem kolloidalen Aktivator auf Basis eines Palladiumkolloids (Adhemax Aktivator PL der Fa. Atotech, 140mg/l Palladium) bei 45 °C aktiviert (Verfahrensschritt B)). Für einen weiteren Satz Platten mit unterschiedlichen Verweildauern in der Glykollösung wurde das an die Kunststoffoberflächen gebundene Palladium wieder abgelöst und die Palladiummenge per ICP-OES bestimmt, wie in Beispiel 4 beschrieben. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst und in Figur 2 graphisch dargestellt.

[0194] Danach wurden die restlichen Platten gespült und anschließend bei 60°C in eine Umwandlungslösung (Verfahrensschritt B i)) getaucht und nach dem Spülen verkupfert, wie in Beispiel 5 beschrieben.

[0195] Nach einer Stunde Lagern bei 70 °C wurden im Streifenabzugstest die Haftfestigkeiten bestimmt, wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Haftfestigkeiten der Metallschicht sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst und in Figur 2 dargestellt.

[0196] Die Abfolge der Verfahrensschritte in Beispiel 8 ist in Tabelle 10.1 zusammengefasst.

Tabelle 10.1: Abfolge der Verfahrensschritte in Beispiel 8

Verfahrensschritt	Verweildauer	Temperatur
40 vol% 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacetat	2 bis 10 min	25°C
saure Permanganatlösung	10 min	70°C
alkalische Permanganatlösung	2 min	50°C
Entfernen des Mangandioxids	1 min	40°C

(fortgesetzt)

Verfahrensschritt	Verweildauer	Temperatur
Aktivieren	5 min	45°C
Umwandeln (Futuron Plus CuLink)	3 min	60°C
Verkupfern (Cupracid HT, 3A/dm ²)	70 min	25°C
Lagern	60 min	70°C

Tabelle 10.2: Haftfestigkeiten, abgeschiedene Mn- und Pd-Mengen in Abhängigkeit von der Verweildauer der Kunststoffoberflächen in der Glykollösung der Vorbehandlung,

Verweildauer	Mn	Pd	Haftfestigkeit [N/mm]	
[min]	[mg/m ²]	[mg/m ²]	Einzelwerte	Mittelwerte
0	112.7	15.2	---*	---
2	268.0	29.9	0.48/0.60	0,54
4	347.2	37.5	0.77/0.87	0,82
6	366.3	42.8	0.95/1.03	0,99
8	417.3	49.1	1.00/1.10	1,05
10	423.4	43.3	0.93/0.91	0,92
*: nicht galvanisierbar				

[0197] Die Verweildauer der Kunststoffoberflächen in der Lösung der Glykolverbindungen (Vorbehandlungsschritt) hat einen Einfluss auf die Haftfestigkeit der aufgetragenen Metallschichten. Ohne Behandlung mit Glykolverbindungen (Verweildauer 0 min in Figur 2) konnte kein Metall per Direktgalvanisierung auf der Kunststoffoberfläche abgeschieden werden. Nach einer nur 4 minütigen Behandlung mit Glykolverbindungen dagegen wurde bereits eine gute Haftfestigkeit von 0,8 N/mm erzielt, die mit längerer Behandlungsdauer weiter ansteigt.

Beispiel 9:

[0198] Einfluss von Behandlungsdauer und Temperatur in alkalischer Permanganatlösung auf Kunststoffoberflächen

[0199] Platten aus Bayblend T45PG (14, 9cm x 5, 1cm x 3mm, Oberfläche: 1, 64dm², ABS/PC- Mischung) wurden in einer Lösung aus 2- (2- Ethoxyethoxy)- ethylacetat behandelt (Vorbehandlungsschritt) und gespült, wie in Beispiel 1 beschrieben.

[0200] Beizbehandlung I.: Die Platten wurden zuerst zehn Minuten in einer sauren Permanganat-lösung (100 g/l NaMnO₄, 10 g/l 96%-iger H₂SO₄) behandelt, die auf 70°C temperiert war. Anschließend wurden die Platten verschieden lange (Verweildauern siehe Tabelle 11) in eine alkalische Lösung aus 30g/l Natriumpermanganat und 20g/l Natriumhydroxid gebracht, die jeweils bei 30°C, 50°C und 70°C betrieben wurde.

[0201] Durch Reduktion mit einer Reduktionslösung bei 45°C wurde in 30 Sekunden von den Platten das Mangandioxid abgelöst (Verfahrensschritt A iii)), wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0202] Anschließend wurden alle Platten behandelt, wie in Beispiel 1 angegeben, nämlich gespült, kurz vorgetaucht, in einem Palladiumkolloid (140mg/l Palladium) bei 45 °C aktiviert, wieder gespült, drei Minuten in eine Umwandlungslösung auf Basis von Kupferionen (Futuron Plus CuLink der Fa. Atotech, Verfahrensschritt B i)) getaucht und verkupfert, indem sie in einem galvanischen Kupferbad für 70 Minuten mit 3,5A/dm² Strom beaufschlagt wurden.

[0203] Zwischen allen Verfahrensschritten wurden die Kunststoffsubstrate unter fließendem Wasser abgespült.

[0204] Anschließend wurde die verkupferten Platten eine Stunde lang bei 70°C gelagert und danach mit einer Instron-Zugprüfmaschine die Haftfestigkeit der Kupferschicht zum Kunststoffsubstrat ermittelt, wie in Beispiel 2 beschrieben.

[0205] Zu jeder dieser Platten wurde eine weitere Platte parallel behandelt aber nach der Aktivierung aus dem Verfahren entnommen und die Menge des auf den Oberflächen gebundenen Palladiums per ICP-OES bestimmt, wie in Beispiel 4 beschrieben. Tabelle 11 und Figuren 3A und 3B zeigen die erhaltenen Resultate für Haftfestigkeit und Palladiummenge. Die erzielten Ergebnisse werden in der Beschreibung diskutiert.

Tabelle 11: An den Oberflächen gebundene Palladiummenge und Haftfestigkeiten auf Kunststoffplatten nach unterschiedlich langer Verweildauer und Temperatur in der alkalischen Permanganatlösung.

Temperatur	Verweildauer	Palladium	Haftfestigkeit [N/mm]
[°C]	[min]	[mg/m ²]	Vorder- / Rückseite
30	0	25.6	0,69/0,52
	1	33.5	0,86/0,65
	5	41.3	0,84/0,91
	10	38.7	0,80/0,73
	15	37.2	0,69/0,77
50	0	28,5	0,57/0,71
	1	42,8	0,83/0,85
	2	38.7 (41,2)*	0,82/0,94
	5	41.3	0,72/0,72
	7	38.4	0,65/0,65
	10	39.8 (44,8)	0,41 / 0,51 (0,56 / 0,59)
	15	42.2	0,31/0,28
70	0	29,4	0,33/0,31
	2	37,0	0,65/0,70
	5	41,8	0,64/0,57
	10	44,8	0,45/0,46
	15	38,3	0,37/0,31
*: Werte in Klammern sind Wiederholmessungen			

Patentansprüche

1. Verfahren zum Metallisieren von elektrisch nichtleitenden Kunststoffoberflächen von Gegenständen, umfassend die Verfahrensschritte:

A) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit Beizlösungen;

B) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit einer Lösung eines Kolloids oder einer Verbindung eines Metalls; und

C) Metallisieren der Kunststoffoberfläche mit einer Metallisierungslösung;

dadurch gekennzeichnet, dass die Beizlösungen mindestens eine saure Beizlösung und mindestens eine alkalische Beizlösung umfassen.

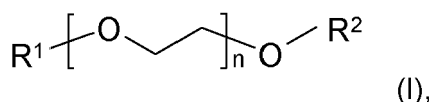
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verfahrensschritt A) die folgenden Schritte umfasst:

A i) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit einer sauren Beizlösung, und

A ii) Behandeln der Kunststoffoberfläche mit einer alkalischen Beizlösung.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor Verfahrensschritt A) folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt wird: Vorbehandlungsschritt: Behandeln der Kunststoffoberfläche in einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens eine Glykolverbindung.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Glykolverbindung ausgewählt wird aus Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (I)



5 worin

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bedeutet; und

10 R¹ und R² unabhängig voneinander bedeuten- H, -CH₃, -CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CH(CH₂-CH₃)-CH₂-CH₃, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-CH₃, -CO-CH₃, -CO-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH(CH₃)-CH₂-CH₃, -CO-CH₂-CH(CH₃)-CH₃, -CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃.

15 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beizlösungen eine Quelle für Permanganationen enthalten.

20 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Quelle für Permanganationen in den Beizlösungen gemäß Verfahrensschritt A) unabhängig voneinander ausgewählt wird aus der Gruppe von Alkalimetall-Permanganaten enthaltend Kaliumpermanganat und Natriumpermanganat.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Quelle für Permanganationen in den Beizlösungen gemäß Verfahrensschritt A) unabhängig voneinander in einer Konzentration zwischen 30 g/l - 250 g/l vorliegt.

25 8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die saure Beizlösung gemäß Verfahrensschritt A) weiter eine anorganische Säure enthält.

30 9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganische Säure in der sauren Beizlösung gemäß Verfahrensschritt A) in einer Konzentration von 0,02 - 0,6 mol/l bezogen auf eine einbasige Säure vorliegt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die alkalische Beizlösung gemäß Verfahrensschritt A) weiter eine Hydroxidionenquelle enthält.

35 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxidionenquelle in der alkalischen Beizlösung gemäß Verfahrensschritt A) in einer Konzentration zwischen 1 g/l und 100g/l vorliegt.

40 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunststoffoberfläche aus mindestens einem elektrisch nichtleitenden Kunststoff gefertigt ist und der mindestens eine elektrisch nichtleitende Kunststoff ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend ein Acrylnitril- Butadien- Styrol- Copolymer, ein Polyamid, ein Polycarbonat und eine Mischung eines Acrylnitril- Butadien- Styrol- Copolymers mit mindestens einem weiteren Polymer.

45 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen den Verfahrensschritten A) und B) folgender weiterer Verfahrensschritt durchgeführt wird:

A iii) Behandeln der Kunststoffoberfläche in einer Lösung enthaltend ein Reduktionsmittel für Mangandioxid.

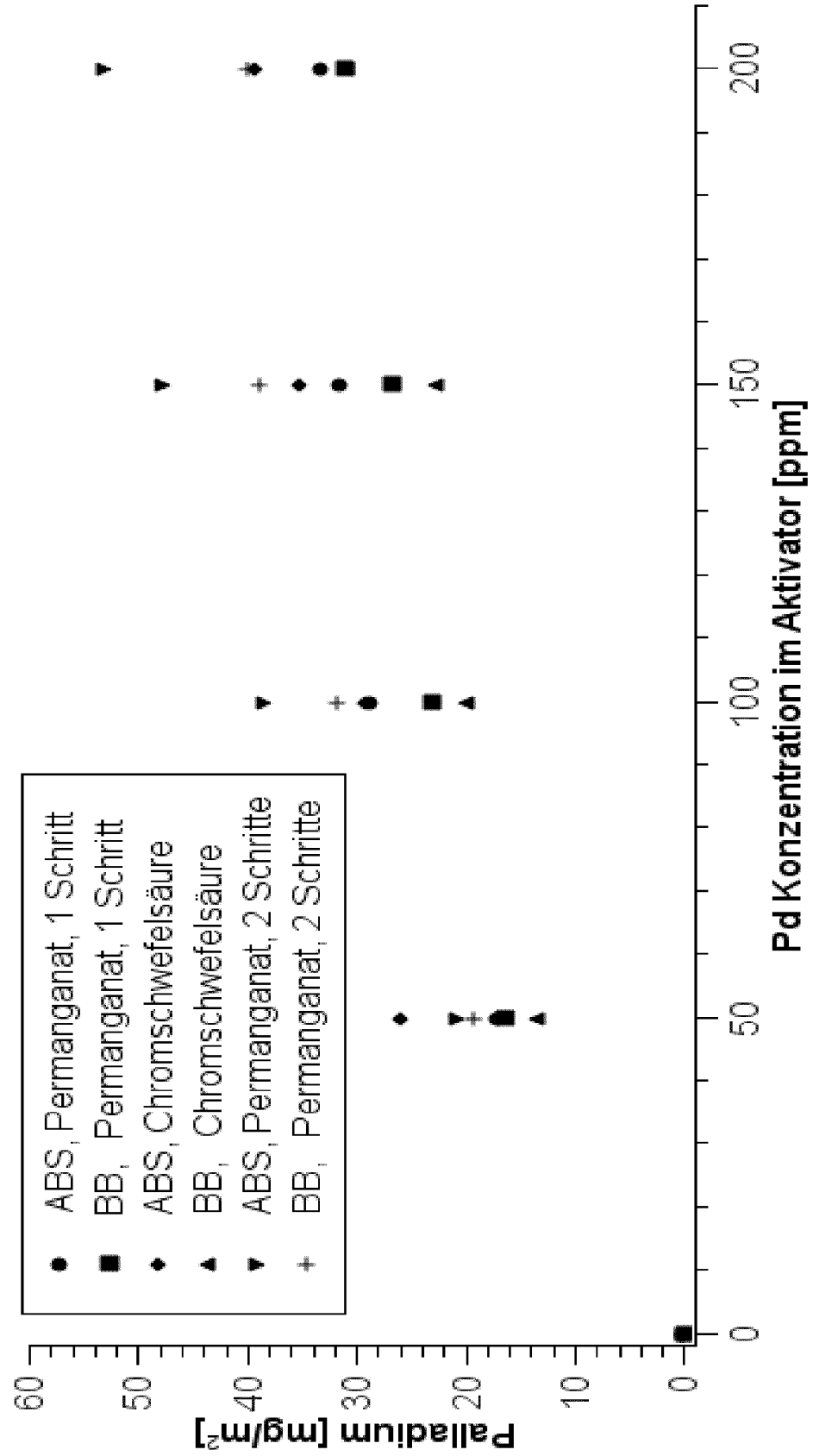
50 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel für Mangandioxid ausgewählt wird aus der Gruppe enthaltend Hydroxylammoniumsulfat, Hydroxylammoniumchlorid und Wasserstoffperoxid.

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

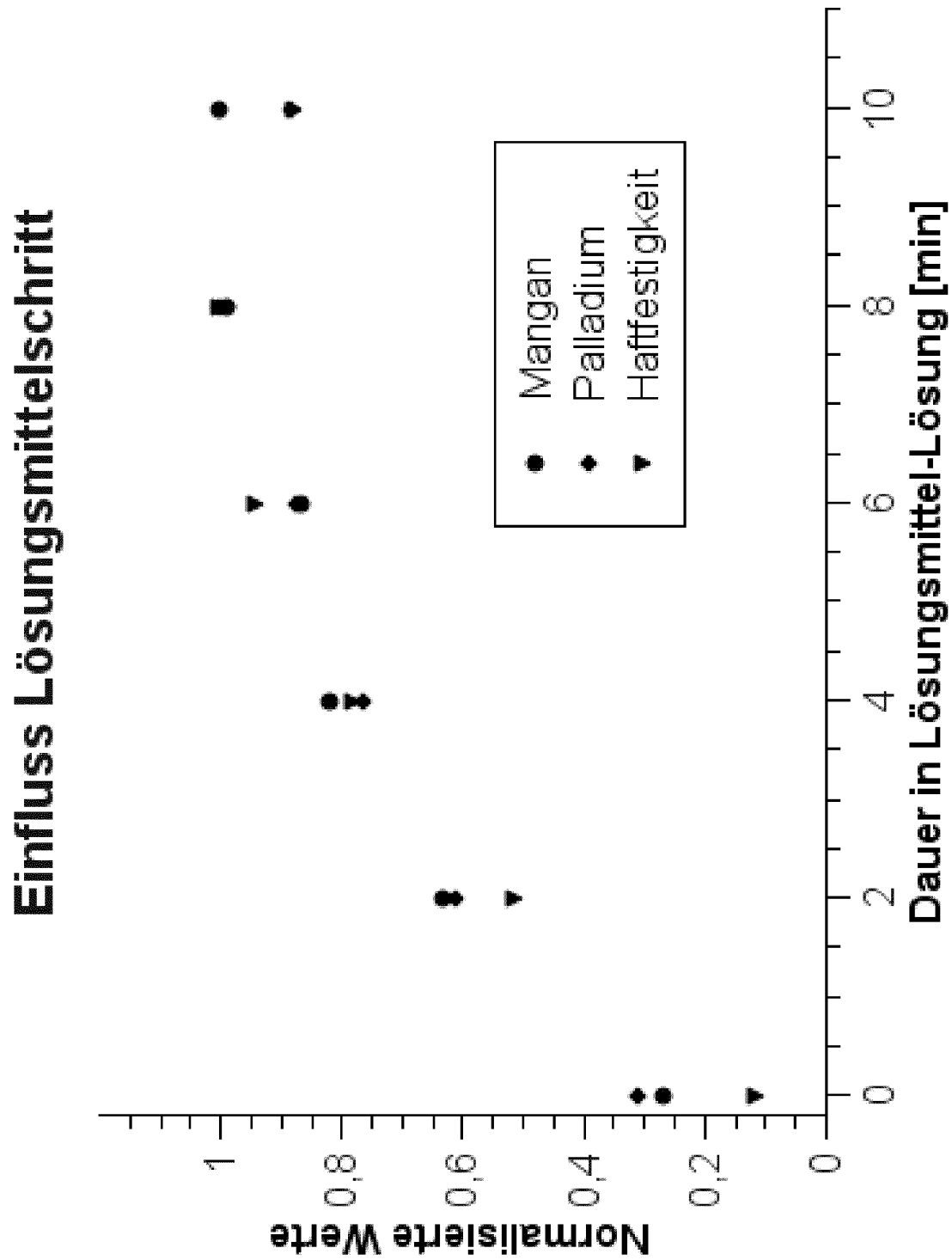
B i) Behandeln der Kunststoffoberflächen in einer Umwandlungslösung.

Figur 1

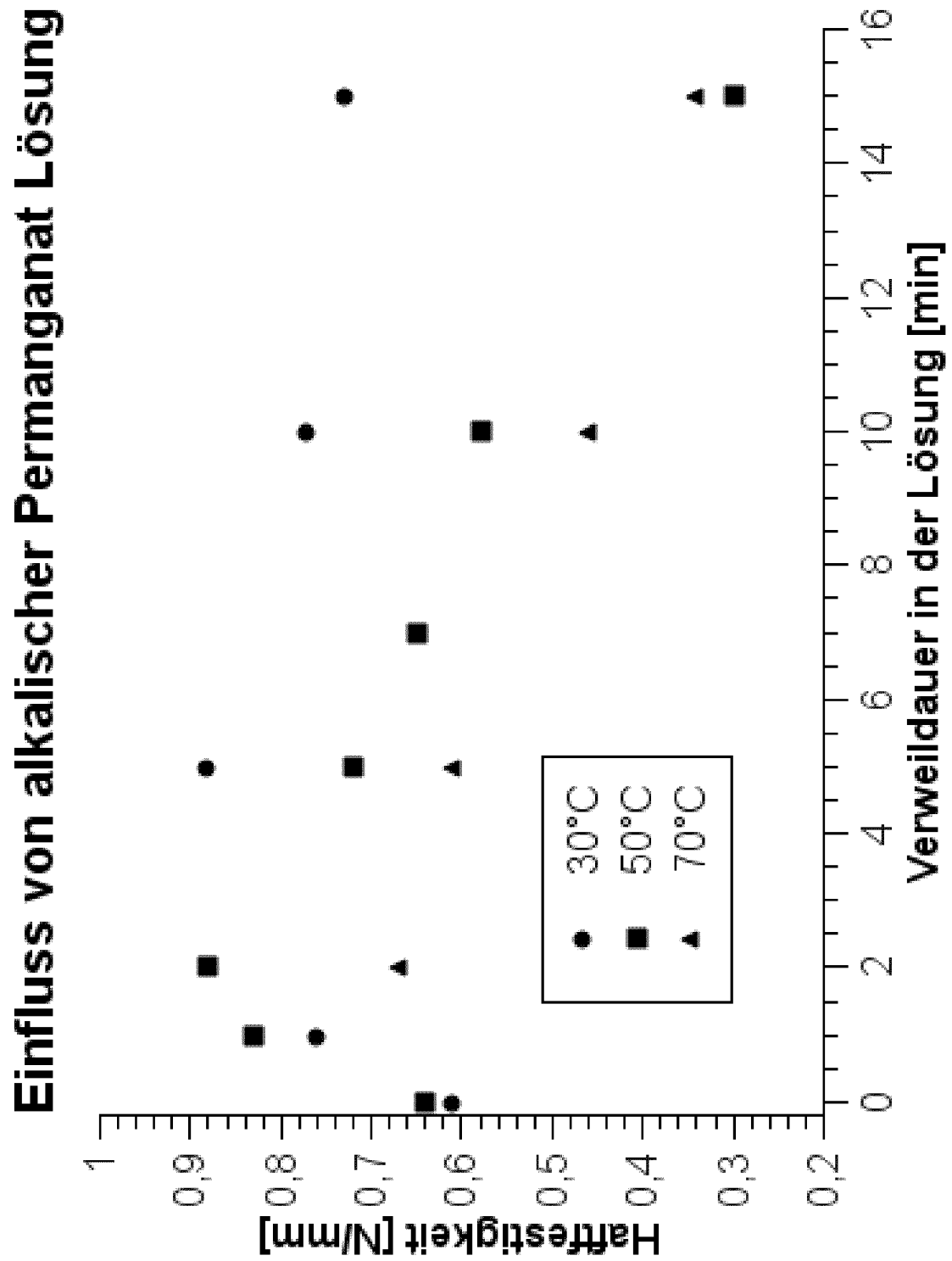
Aktivierung: Palladiumaufnahme



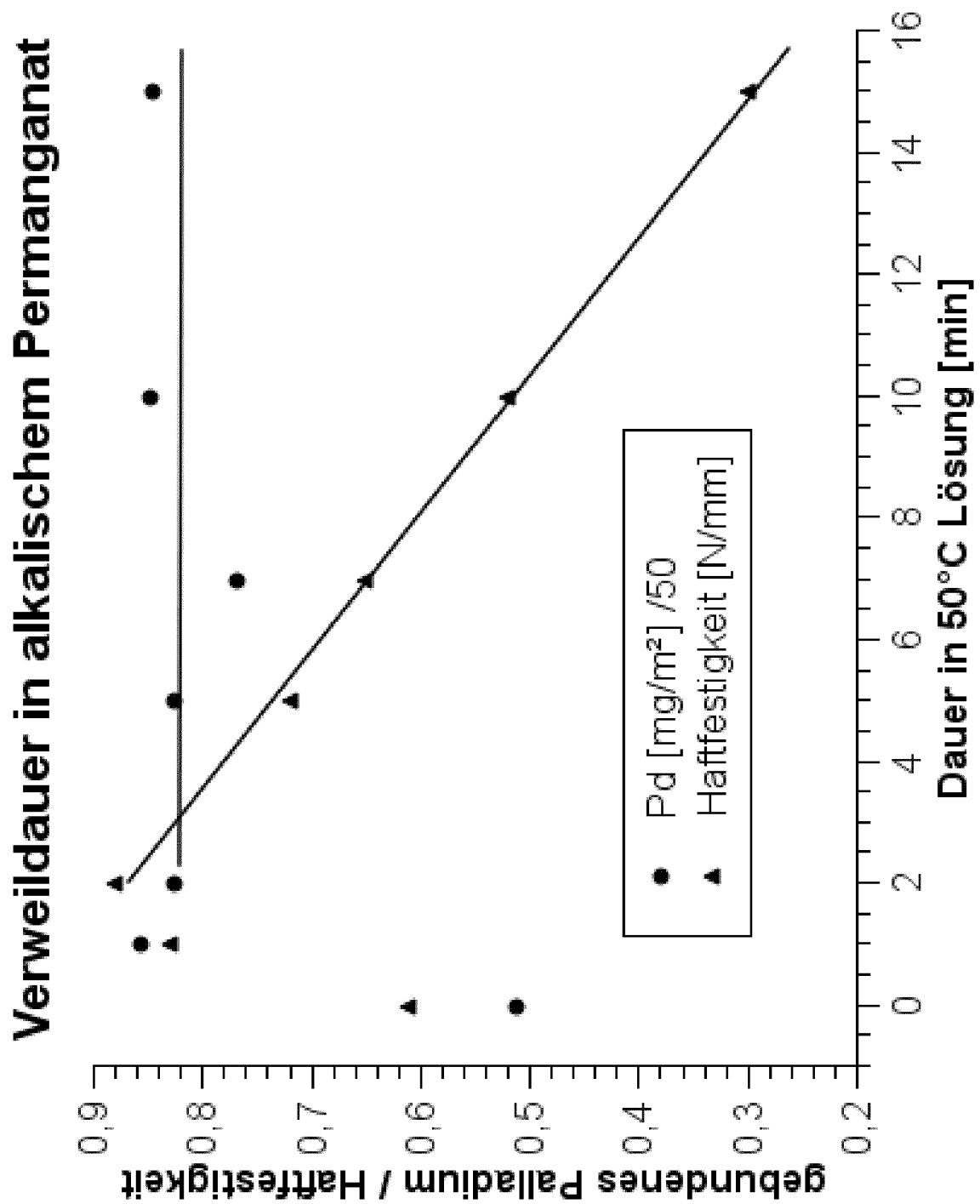
Figur 2



Figur 3A



Figur 3B





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 15 9659

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 5 286 530 A (KARAS BRADLEY R [US] ET AL) 15. Februar 1994 (1994-02-15) * das ganze Dokument *	1-15	INV. C23C18/22
X	EP 0 616 049 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 21. September 1994 (1994-09-21) * das ganze Dokument *	1-15	
X	US 4 629 636 A (COURDUVELIS CONSTANTINE I [US] ET AL) 16. Dezember 1986 (1986-12-16) * das ganze Dokument *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 27. September 2012	Prüfer Ramos Flores, Cruz
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 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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 12 15 9659

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

27-09-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5286530	A	15-02-1994	DE	69404681 D1	11-09-1997
			DE	69404681 T2	26-02-1998
			EP	0607014 A2	20-07-1994
			JP	6280032 A	04-10-1994
			US	5286530 A	15-02-1994

EP 0616049	A2	21-09-1994	EP	0616049 A2	21-09-1994
			JP	6298975 A	25-10-1994

US 4629636	A	16-12-1986	KEINE		

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 [0003]
- DE 19611137 A1 [0004]
- EP 1001052 A [0005]
- WO 2009023628 A2 [0006]