

(19)



(11)

EP 2 743 375 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

05.07.2023 Patentblatt 2023/27

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C23C 18/18 (2006.01) **C23C 18/20** (2006.01)
C23C 18/22 (2006.01) **C23C 18/24** (2006.01)
C23C 18/30 (2006.01) **C23C 18/32** (2006.01)
C23C 18/16 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12008271.4**

(22) Anmeldetag: **11.12.2012**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C23C 18/1653; C23C 18/1851; C23C 18/1855;
C23C 18/1893; C23C 18/2006; C23C 18/2013;
C23C 18/2086; C23C 18/22; C23C 18/24;
C23C 18/30; C23C 18/32

(54) **VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN EINES BAUTEILS**

METHOD OF COATING A COMPONENT

PROCÉDÉ DESTINÉ AU REVÊTEMENT D'UN COMPOSANT

(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

(74) Vertreter: **Hoffmann Eitle**

Patent- und Rechtsanwälte PartmbB
Arabellastraße 30
81925 München (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

18.06.2014 Patentblatt 2014/25

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 0 643 248 JP-A- S6 077 977
JP-A- S63 121 669 US-A- 4 039 714
US-A- 4 582 729 US-A1- 2007 190 310
US-A1- 2009 317 609 US-A1- 2010 304 063

(73) Patentinhaber: **Dr.Ing. Max Schlötter GmbH & Co.**
KG

73312 Geislingen (DE)

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter**

82538 Geretsried (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 743 375 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffbauteils.

[0002] Bei solchen Bauteilen werden Kohlenstofffasern (im Folgenden "Kohlefasern") in ein Kunststoffmaterial eingebettet und verstärken dieses mechanisch; so lassen sich Bauteile herstellen, die sich beispielsweise durch eine hohe mechanische Festigkeit auszeichnen können, insbesondere durch eine hohe Zugfestigkeit in Richtung der Fasern. Aufgrund der mechanischen Verstärkung durch die Kohlefasern lassen sich die Bauteile zugleich insgesamt gewichtsreduziert realisieren, was etwa mit Blick auf Leichtbau-Anwendungen von Interesse sein kann, die im Zuge der steigenden Anforderungen die Energieeffizienz der Mobilität betreffend weiter an Bedeutung gewinnen.

[0003] US 2010/304063 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines metallbeschichteten Polymerartikels umfassend die Bereitstellung eines Polymermaterials, einer optionalen Zwischenschicht und einer Metallbeschichtung. Beim Polymerartikel kann es sich um ein Kohlenstofffaser-verstärktes Kunststoffteil handeln, und es können verschiedene Beizverfahren zur Vorbehandlung eingesetzt werden.

[0004] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein besonders vorteilhaftes Verfahren zum Beschichten eines Kunststoffbauteils anzugeben.

[0005] Erfindungsgemäß löst diese Aufgabe ein Verfahren mit den Schritten:

- Vorsehen eines Kohlefaser-verstärkten Kunststoffbauteils;
- Vorbehandeln des Bauteils für die Beschichtung, und zwar in gasförmigem Schwefeltrioxid, und anschließend
- Abscheiden der Metallschicht in einem Bad,

wobei das Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffbauteil vor dem Vorbehandeln in Salpetersäure behandelt wird.

[0006] Das Abscheiden der Metallschicht kann beispielsweise ein Bekeimen des Bauteils mit Palladium umfassen; das Bauteil kann dazu (nach dem Vorbehandeln) zum Beispiel in eine saure, ionogene Palladiumlösung gegeben werden, wobei sich Palladiumionen an der Bauteiloberfläche anlagern. Diese können dann anschließend zu Palladiumkeimen umgewandelt werden, etwa in einem reduzierenden Bad.

[0007] Üblicherweise wird dann zunächst eine Metallschicht stromlos, also chemisch, abgeschieden. Dabei lagert sich das Metall, beispielsweise chemisch abgeschiedenes Nickel, an den Palladiumkeimen an, und es bildet sich eine zunächst dünne Schicht aus ("seed layer"); diese kann anschließend verstärkt werden, und zwar vorzugsweise galvanisch, also elektrochemisch in einem Bad. Es kann also beispielsweise eine nach einer Palladiumbekeimung stromlos abgeschiedene Nickel-

schicht galvanisch verstärkt werden, etwa durch eine Nickel- und/oder Chrom- und/oder Kupferschicht.

[0008] Das Abscheiden der Metallschicht "in einem Bad" kann insoweit stromlos (chemisch) und/oder galvanisch erfolgen; bevorzugt ist eine Kombination aus stromloser und galvanischer Abscheidung.

[0009] Ein Kriterium für die Beurteilung der Güte einer entsprechend abgeschiedenen Metallschicht kann deren Haftung auf dem Bauteil sein. Die Erfinder haben festgestellt, dass sich die Haftung einer auf ein Kohlefaser-verstärktes Kunststoffbauteil chemisch/galvanisch abgeschiedenen Metallschicht durch die Vorbehandlung in gasförmigem Schwefeltrioxid wesentlich erhöhen lässt bzw. die Vorbehandlung das Abscheiden der Metallschicht überhaupt erst ermöglichen kann; dies ist insofern überraschend, als Vergleichsversuche mit Glasfaser-verstärkten Kunststoffbauteilen vielfach keine zufriedenstellenden Ergebnisse gezeigt haben.

[0010] Als eine mögliche Ursache für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten, guten Haftungseigenschaften haben die Erfinder beobachtet, dass durch die Behandlung in gasförmigem Schwefeltrioxid die Benetzung der Kohlefaser-verstärkten Kunststoffbauteile verbessert werden kann. Auch aufgrund der bei gleicher Vorbehandlung zum Teil nur schlechten Haftung von versuchsweise auf Glasfaserverstärkte Kunststoffbauteile abgeschiedenen Metallschichten, ist eine Vermutung, dass eine gewisse Wechselwirkung zwischen den Kohlefasern und der Beschichtung in gasförmigem Schwefeltrioxid behandelter Kunststoffbauteile bestehen könnte.

[0011] Der Stand der gegenwärtigen Untersuchungen ist, dass sich bei einer chemischen Abscheidung an den Kohlefasern aufgrund deren (wenn auch gegebenenfalls nur geringen) elektrischer Leitfähigkeit Metall auch direkt, also gegebenenfalls auch ohne Vorbehandlung, anlagern kann; mit der Behandlung in gasförmigem Schwefeltrioxid könnte demnach vorrangig das Kunststoffmaterial für die Beschichtung vorbereitet werden. Insofern scheint eine Wechselwirkung dahingehend zu bestehen, dass die Kohlefasern "Lücken" der Vorbehandlung/Bekeimung des Kunststoffmaterials schließen, welche anderenfalls (Referenzversuche mit Glasfaser-verstärkten Kunststoffbauteilen) eine Metallbeschichtung mit nicht zufriedenstellenden Haftungswerten zur Folge haben können; andererseits schließt die Vorbehandlung in gasförmigem Schwefeltrioxid eben auch die "Lücken" zwischen den Kohlefasern.

[0012] Weitere bevorzugte Ausführungsformen finden sich in den abhängigen Ansprüchen und in der nachstehenden Beschreibung.

[0013] Als besonders geeignet, auch mit Blick auf die Haftungseigenschaften der anschließend abgeschiedenen Metallschicht, hat sich für die Vorbehandlung in dem gasförmigen Schwefeltrioxid eine Zeitdauer von mindestens 10 Sekunden, in dieser Reihenfolge zunehmend bevorzugt mindestens 20 Sekunden, 30 Sekunden, 40 Sekunden, 50 Sekunden, erwiesen. Eine Begrenzung der

Behandlungsdauer ist etwa auch einen Durchsatz in der Massenfertigung betreffend vorteilhaft; mögliche Obergrenzen liegen in dieser Reihenfolge zunehmend bevorzugt bei 10 Minuten, 9 Minuten, 8 Minuten, 7 Minuten, 6 Minuten bzw. 5 Minuten.

[0014] Das Bauteil wird vorzugsweise unmittelbar nach der Behandlung in dem gasförmigen Schwefeltrioxid, noch vor dem Abscheiden der Metallschicht, gespült, und zwar besonders bevorzugt mit Wasser.

[0015] Beitragen zu den guten Haftungseigenschaften kann zum Beispiel auch eine Anrauhung der Oberfläche, die sich etwa auch schon im Zuge der Vorbehandlung in gasförmigem Schwefeltrioxid einstellen kann. Die Rauigkeit wird durch eine zusätzliche Behandlung weiter erhöht. Erfindungsgemäß wird das Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffbauteil vor der Vorbehandlung in Salpetersäure behandelt. In bevorzugter Ausgestaltung wird zusätzlich das Kunststoffbauteil vor der Vorbehandlung in Schwefeltrioxid sandgestrahlt.

[0016] In bevorzugter Ausgestaltung ist das Kunststoffmaterial, in welches die Kohlenstofffasern eingebettet sind, ein duroplastisches Material. Besonders gute Ergebnisse, auch die Haftungseigenschaften und insoweit die Wirksamkeit der Vorbehandlung in gasförmigem Schwefeltrioxid betreffend, haben die Erfinder mit in ein Harz eingebetteten Kohlefasern erzielt; besonders bevorzugt wird ein Melaminharz als Matrixmaterial vorgeesehen.

[0017] Das in bevorzugter Ausgestaltung vorgesehene Bekeimen des Bauteils mit Palladium wurde bereits eingangs beschrieben; besonders bevorzugt wird im Anschluss daran eine Nickelschicht chemisch abgeschieden und wird diese dann durch eine galvanisch abgeschiedene Nickelschicht verstärkt. Im weiteren Verfahren kann dann beispielsweise eine Kupferschicht in einem sauren Glanzkupfervorgang (sauer Kupfer) abgeschieden werden, vorzugsweise mehrschrittig, also in mindestens zwei Glanzkupferschritten; zwischen den einzelnen Glanzkupferschritten wird die Oberfläche vorzugsweise geschliffen. Im Anschluss kann zum Beispiel eine weitere Nickelschicht abgeschieden und strichmattiert werden, um der Oberfläche eine ansprechende ästhetische Anmutung zu verleihen. Abschließend können dann beispielsweise noch eine Nickel- und/oder eine Chromschicht aufgebracht werden.

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Herstellung eines Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffbauteils. Ein solches Bauteil ist als zur tragenden Struktur eines Kraftfahrzeugs, insbesondere eines Personenkraftwagens, gehörendes Bauteil ausgelegt, also etwa als Bestandteil der Bodengruppe mit beispielsweise Motorträger, Längsträger und Querträger (sowie Kofferraumboden und Radkästen); das erfindungsgemäß beschichtete Bauteil kann also beispielsweise ein Teil des Längsträgers sein. Die Erfinder haben nämlich festgestellt, dass sich ein entsprechend beschichtetes Bauteil durch eine erhöhte mechanische Stabilität, etwa durch eine hohe Verwindungssteifigkeit, auszeichnen kann;

vorteilhafterweise ist das Bauteil somit nicht nur als dekorative Verblendung einsetzbar (was im Allgemeinen selbstverständlich gleichwohl auch möglich ist), sondern auch als Teil der tragenden Struktur. Das Bauteil kann etwa auch ein Bestandteil der Karosserie des Kraftfahrzeugs sein.

[0019] Vorzugsweise stellt das Bauteil (auch) eine sichtbare Oberfläche des Kraftfahrzeuginnenraums zur Verfügung. Besonders bevorzugt ist das Bauteil zugleich Teil der tragenden Struktur, was Material einsparen helfen kann, etwa weil ansonsten ein Bauteil als Teil der tragenden Struktur und ein zusätzliches zu dessen Verblendung eingesetzt werden müssten; die Materialersparnis kann mit Blick auf eine insgesamt leichte Bauweise von Interesse sein. Das Bauteil kann also beispielsweise eine dekorative Oberfläche der Mittelkonsole eines Personenkraftwagens zur Verfügung stellen und zugleich Teil des Längsträgers sein.

[0020] Der Einsatz eines erfindungsgemäß beschichteten Bauteils im Innenraum eines Kraftfahrzeugs kann auch insofern vorteilhaft sein, als die gut haftende Metallschicht das Bauteil (bzw. Bruchstücke davon) im Bruchfall teilweise zusammenhalten bzw. zumindest das Absplittern kleinster Bruchstücke verhindern kann. Kommt es also beispielsweise bei einem Verkehrsunfall zu einem Bruch des Bauteils, kann die Metallschicht die Gefahr der Bildung scharfkantiger Bruchstücke verringern.

[0021] Insoweit ist die Verwendung eines erfindungsgemäß beschichteten Bauteils generell in Anwendungen bevorzugt, bei denen einerseits eine Bruchgefahr bestehen kann und sich andererseits ein Personenkontakt mit Bruchstücken nicht ausschließen lässt. Neben dem Kraftfahrzeugbereich kann dies beispielsweise auch bei Sportgeräten und Luft- bzw. Wasserfahrzeugen der Fall sein.

[0022] Vorzugsweise weist ein erfindungsgemäß beschichtetes Bauteil neben der Metallbeschichtung keine weitere Beschichtung auf; es ist also insbesondere keine ansonsten gegebenenfalls als Splitterschutz notwendige Kunststoffbeschichtung vorgesehen, was auch hinsichtlich einer insgesamt kostengünstigen Bauweise vorteilhaft ist und Gewicht einsparen helfen kann.

[0023] Im Folgenden wird die Erfindung anhand eines Referenzbeispiels näher erläutert.

[0024] Zur Herstellung eines Kohlefaser-verstärkten Kunststoffbauteils, das als Teil des Längsträgers eines Kraftfahrzeugs ausgelegt ist und später eine dekorative Oberfläche im Innenraum zur Verfügung stellen soll, werden zunächst Kohlefasermatten in dem Kunststoffmaterial, einem Epoxidharz, vorgetränkt. Die vorgetränkten Matten werden anschließend in einer Form unter Druck verklebt und härten zu dem Kohlefaser-verstärkten Kunststoffbauteil aus.

[0025] Die zu beschichtende Oberfläche des Kohlefaser-verstärkten Kunststoffbauteils (im Folgenden "das Bauteil") wird zur Vorbereitung der Beschichtung zunächst sandgestrahlt und dabei angeraut.

[0026] Im Anschluss daran wird das Bauteil in gasförmigem Schwefeltrioxid vorbehandelt, und zwar für eine Zeitdauer von einer Minute. Nach einem Spülen mit Wasser wird das Bauteil mit Palladium bekeimt, also zunächst in eine ionogene Palladiumlösung gegeben, wobei sich Palladiumionen an der Oberfläche anlagern; diese werden anschließend in einem reduzierenden Bad zu Palladiumkeimen.

[0027] An diesen Palladiumkeimen kann sich dann Nickel anlagern, und zwar bei einer im ersten Schritt stromlosen, also chemischen, Nickelabscheidung. Die stromlos abgeschiedene Nickelschicht wird in einem zweiten Schritt mit einer galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht verstärkt.

[0028] Im Weiteren wird auf die galvanisch abgeschiedene Nickelschicht eine Kupferschicht (sauer Kupfer) aufgebracht, wird das Bauteil dann geschliffen und anschließend eine weitere Kupferschicht (sauer Kupfer) abgeschieden. Danach wird das Bauteil vernickelt, strichmattiert und zum Abschluss mit einer Nickel-/Chromschicht versehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffbauteils mit einer Metallschicht, umfassend die Schritte:

- Vorsehen des Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffbauteils,
- Vorbehandeln des Bauteils für die Beschichtung, und zwar in gasförmigem Schwefeltrioxid, und anschließend
- Abscheiden der Metallschicht in einem Bad,

dadurch gekennzeichnet dass

das Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffbauteil vor dem Vorbehandeln in Salpetersäure behandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffbauteil in dem gasförmigen Schwefeltrioxid für eine Zeitdauer von mindestens 10 Sekunden und von höchstens 10 Minuten behandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem das Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffbauteil unmittelbar nach der Behandlung in dem gasförmigen Schwefeltrioxid gespült wird, vorzugsweise mit Wasser.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem das Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffbauteil vor dem Vorbehandeln sandgestrahlt wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem ein Kunststoffmaterial des Kohlenstofffaser-verstärkten Kunststoffbauteils, in welches Kunststoffmaterial die Kohlenstofffasern eingebettet sind, ein duroplastisches Material ist, vorzugsweise ein Harz, besonders bevorzugt ein Melaminharz.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem das Abscheiden der Metallschicht als ersten Schritt ein Bekeimen des Bauteils mit Palladium umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei welchem das Bekeimen des Bauteils mit Palladium eine Behandlung in zunächst einer ionogenen Palladiumlösung und anschließend einem reduzierenden Bad umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem das Abscheiden der Metallschicht in einem ersten Schritt stromlos und in einem zweiten Schritt galvanisch erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei welchem in dem ersten Schritt chemisch eine Nickelschicht abgeschieden wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei welchem die chemisch abgeschiedene Nickelschicht in dem zweiten Schritt durch eine galvanisch abgeschiedene Nickelschicht verstärkt wird.

Claims

1. Method for coating a carbon fibre-reinforced plastics component with a metal layer, comprising the steps of:

- providing the carbon fibre-reinforced plastics component,
- pretreating the component for the coating, specifically in gaseous sulphur trioxide, and then
- depositing the metal layer in a bath,

characterised in that the carbon fibre-reinforced plastics component is treated in nitric acid prior to the pretreatment.

2. Method according to claim 1, wherein the carbon fibre-reinforced plastics component is treated in the gaseous sulphur trioxide for a period of at least 10 seconds and at most 10 minutes.

3. Method according to claim 1 or 2, wherein the carbon fibre-reinforced plastics component is rinsed, preferably with water, immediately after treatment in the gaseous sulphur trioxide.

4. Method according to any of the preceding claims, wherein the carbon fibre-reinforced plastics component is sand-blasted prior to the pretreatment.
5. Method according to any of the preceding claims, wherein a plastics material of the carbon fibre-reinforced plastics component, in which plastics material the carbon fibres are embedded, is a duroplastic material, preferably a resin, particularly preferably a melamine resin.
6. Method according to any of the preceding claims, wherein the deposition of the metal layer comprises seeding the component with palladium as a first step.
7. Method according to claim 6, wherein the seeding of the component with palladium comprises treatment firstly in an ionogenic palladium solution and then in a reducing bath.
8. Method according to any of the preceding claims, wherein the deposition of the metal layer takes place electrolessly in a first step and galvanically in a second step.
9. Method according to claim 8, wherein a nickel layer is chemically deposited in the first step.
10. Method according to claim 9, wherein the chemically deposited nickel layer is reinforced by a galvanically deposited nickel layer in the second step.

Revendications

1. Procédé de revêtement d'un composant en matière plastique renforcé par des fibres de carbone avec une couche métallique, comprenant les étapes suivantes :
 - prévoir le composant en matière plastique renforcé par des fibres de carbone,
 - prétraiter le composant pour le revêtement, à savoir dans un trioxyde de soufre gazeux, puis
 - dépôt de la couche métallique dans un bain,

caractérisé en ce que

le composant en matière plastique renforcé par des fibres de carbone est traité avant le prétraitement dans de l'acide nitrique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le composant en matière plastique renforcé par des fibres de carbone est traité pendant une durée d'au moins 10 secondes et d'au plus de 10 minutes dans le trioxyde de soufre gazeux.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication

2, dans lequel le composant en matière plastique renforcé par des fibres de carbone est rincé, de préférence avec de l'eau, dans le trioxyde de soufre gazeux immédiatement après le traitement.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composant en matière plastique renforcé par des fibres de carbone est sablé avant le prétraitement.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un matériau en matière plastique du composant en matière plastique renforcé par des fibres de carbone, matériau en matière plastique dans lequel sont incorporées les fibres de carbone, est un matériau thermodurcissable, de préférence une résine, de manière particulièrement préférée une résine de mélamine.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dépôt de la couche métallique comprend en tant que première étape un ensemencement du composant avec du palladium.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'ensemencement du composant avec du palladium comprend un traitement d'abord dans une solution de palladium ionogène puis dans un bain réducteur.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dépôt de la couche métallique est effectué sans courant dans une première étape et de manière galvanique dans une deuxième étape.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel une couche de nickel est déposée par voie chimique dans la première étape.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la couche de nickel déposée par voie chimique est renforcée dans la deuxième étape par une couche de nickel déposée de manière galvanique.

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

- US 2010304063 A1 [0003]