



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101878252 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200880118293. 6

C23C 18/31 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 24

C23C 18/32 (2006. 01)

C25D 5/56 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/004857 2007. 11. 30 US

(56) 对比文件

US 5324766 A, 1994. 06. 28, 说明书第 2 栏第 35-48 行, 第 13 栏第 1 行 - 第 14 栏第 6 行, 实施例 5.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 05. 28

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2008/084507 2008. 11. 24

审查员 李颀

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/073435 EN 2009. 06. 11

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 A·E·艾丽娅 C·皮尔多梅尼科

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 李连涛

(51) Int. Cl.

C08J 7/14 (2006. 01)

C08L 77/06 (2006. 01)

C23C 18/24 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

用于金属电镀制品的部分芳香族聚酰胺组合物

(57) 摘要

本发明公开了包含脂族聚酰胺和碱土金属碳酸盐的部分芳香族聚酰胺组合物, 所述部分芳香族聚酰胺组合物具有对金属包衣的优异粘附力, 所述金属包衣通过非电镀和 / 或电镀来制备。还描述了用于这些组合物非电镀和 / 或电镀包衣的方法。所得制品可用作机动车和工业应用中的部件。

1. 包含组合物的制品,所述组合物包含:

(a) 至少 30 重量%的部分芳香族聚酰胺;

(b) 0.5%至 15 重量%的脂族聚酰胺,所述脂族聚酰胺基本上没有衍生自芳族二元羧酸的单元;以及

(c) 2%至 20 重量%的碱土金属碳酸盐;

其中所述重量百分比是按所述组合物的总重量计的,并且前提条件是所述组合物的至少一个表面的至少一部分被金属镀覆。

2. 权利要求 1 所述的制品,其中所述部分芳香族聚酰胺包含衍生自间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、其中 n 为 4 至 12 的 $H_2N(CH_2)_nNH_2$, 和 2- 甲基戊二胺中的一种或多种的重复单元。

3. 权利要求 1 或 2 所述的制品,其中所述碱土金属碳酸盐为碳酸钙。

4. 用一种或多种金属非电镀和 / 或电镀权利要求 1 所述的制品的方法。

5. 权利要求 4 所述的方法,其中存在所述脂族聚酰胺。

6. 权利要求 4 或 5 所述的方法,其中所述部分芳香族聚酰胺包含衍生自间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸、其中 n 为 4 至 12 的 $H_2N(CH_2)_nNH_2$, 和 2- 甲基戊二胺中的一种或多种的重复单元。

7. 权利要求 4 所述的方法,其中所述碱土金属碳酸盐为碳酸钙。

8. 权利要求 4 所述的方法,其中在所述非电镀或电镀所述组合物之前,所述组合物用酸性物质进行表面处理。

9. 权利要求 8 所述的方法,其中所述酸性物质为磺基铬酸。

用于金属电镀制品的部分芳香族聚酰胺组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2007 年 11 月 30 日提交的美国临时申请 61/004,857 的优先权,该临时申请全文以引用方式并入本文。

发明领域

[0003] 部分芳香族聚酰胺组合物尤其适用于金属电镀制品和用于电镀它们的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 聚合物,诸如(热塑性塑料)聚酰胺,是常见的商业制品。许多不同的产品由它们制成。在某些情况下,希望用金属来包覆聚酰胺。用金属包覆聚酰胺表面的原因是不同的,但通常包括所述包衣赋予更好的外观(例如镀铬),改善物理特性(例如更高硬度)、以及保护聚酰胺不与有害的化学品接触、或这些或其它改善的任何组合。

[0006] 实现金属包覆最常见的做法是通过表面处理然后“活化”聚酰胺表面,以便其可以非电镀方式被镀覆,然后任选地以电解的方式包覆大部分金属。聚酰胺的表面处理可涉及机械的和/或化学的表面“蚀刻”,以便允许非电镀的镀覆和/或允许和改善金属层与聚酰胺表面的粘附力。处理聚酰胺表面的一般方法是使用通常用来表面处理(蚀刻)聚酰胺,包括部分芳香族聚酰胺(PAP)的包含硫酸的溶液和铬(铬 VI)酸。参见例如美国专利 5,324,766。然而,根据 US National Institute for Occupational Safety and Health,使用铬 VI 对于工人而言极具危害性,并且一般来讲,铬通常被认为是在环境中有毒性的污染物。

[0007] 所述聚酰胺本身可影响需要何种类型的表面处理。例如,脂族聚酰胺,如聚酰胺-6,6 和聚酰胺-6,可通过多种方法处理,但是其中用于形成聚酰胺的大部分或所有二元羧酸为芳族二元羧酸的 PAP,通常对表面处理更具抵抗力。更高的抵抗力导致对这些 PAP 的粘附力通常更低,因此期望获得可改善金属电镀对于 PAP 的粘附力的方法。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明涉及包含组合物的制品,所述组合物包含:

[0010] (a) 至少约 30 重量%的部分芳香族聚酰胺;

[0011] (b) 约 0.5%至约 15 重量%的脂族聚酰胺;和

[0012] (c) 约 2%至约 20 重量%的碱土金属碳酸盐;

[0013] 其中所述重量百分比是按所述组合物的总重量计的,并且前提条件是所述组合物的至少一个表面的至少一部分被金属镀覆。

[0014] 本发明还涉及用于包含至少约 30 重量%的部分芳香族聚酰胺的组合物非电镀和/或电镀的方法,其中改善包括,所述组合物另外包含约 0.5%至约 15 重量%的脂族聚酰胺和/或约 0.5%至约 15 重量%的聚合增韧剂中的一者或两者,和约 2%至约 20 重量%的碱土金属碳酸盐,并且其中所述重量百分比是按所述组合物的总重量计的。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明的制品使用组合物制成,所述组合物包含 (a) 至少约 30 重量%的部分芳香

族聚酰胺；(b) 约 0.5% 至约 15 重量% 的脂族聚酰胺；和 (c) 约 2% 至约 20 重量% 的碱土金属碳酸盐；其中所述重量百分比是按所述组合物的总重量计的，并且前提条件是所述组合物的至少一个表面的至少一部分被金属镀覆。

[0017] 在本文中使用了某些术语，其中一些定义如下：

[0018] “部分芳香族聚酰胺”(PAP) 是指部分地得自一种或多种芳族二元羧酸的聚酰胺。聚酰胺衍生自二胺和二元羧酸。PAP 衍生自一种或多种脂族二胺和一种或多种二元羧酸，并且至少 80% 摩尔，优选至少 90% 摩尔，更优选基本上所有衍生出聚酰胺的二元羧酸为芳族二元羧酸。优选的芳族二元羧酸为对苯二甲酸和间苯二甲酸，并且对苯二甲酸是更优选的。

[0019] “脂族聚酰胺”(AP) 是指聚酰胺衍生自一种或多种脂族二胺和一种或多种二元羧酸，和 / 或一种或多种脂族内酰胺，前提条件是总计的二元羧酸衍生出的单元以小于 60% 摩尔，更优选小于 20% 摩尔的量存在，并且尤其优选基本上没有单元衍生自芳族二元羧酸。

[0020] “脂族二胺”是指其中每个氨基结合到脂族碳原子上的化合物。可用的脂族二胺包括其中 n 为 4 至 12 的式 $H_2N(CH_2)_nNH_2$ 的二胺，和 2- 甲基 -1,5- 戊二胺。

[0021] “芳族二元羧酸”是指其中每个羧基结合到作为芳环一部分的碳原子上的化合物。可用的二元羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'- 联苯二甲酸和 2,6- 萘二甲酸。

[0022] 优选的 PAP 为包含衍生自间苯二甲酸、对苯二甲酸、己二酸的一种或多种二元羧酸，和其中 n 为 4 至 12 的 $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ，和 2- 甲基戊二酸的一种或多种二胺重复单元的那些。应当了解，可形成这些重复单元的任何组合以形成优选的 PAP。

[0023] 优选的 AP 为包含衍生自具有其中 m 为 2 至 12 的式 $HO_2C(CH_2)_mCO_2H$ 、间苯二甲酸和对苯二甲酸的一种或多种二元羧酸重复单元的那些。尤其优选的二元羧酸为己二酸 (m = 4)。在这些优选的 AP 中，包含优选的得自二胺的重复单元衍生自其中 n 为 4 至 12 的 $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ，和 2- 甲基戊二胺，并且所述二胺其中 n 为 6 是尤其优选的。应当了解，可形成这些重复单元的任何组合以形成优选的 AP。尤其优选的具体 AP 为聚酰胺 -6,6 和聚酰胺 -6[聚 (ε - 己内酰胺)]。优选存在的 AP 的量为约 0.5 重量% 至约 5 重量%。

[0024] 用来制造本发明制品的组合物包含碱土金属 (元素周期表第 2 主族，IUPAC 命名) 碳酸盐。这些的实例包括碳酸镁、碳酸钙或碳酸钡。碳酸钙是优选的。与大多数作为热塑性聚合物组合物一部分的矿物质一样，优选的是所述金属碳酸盐为细分的颗粒形式以便优选地均匀分布在所述组合物中。为了用于热塑性组合物出售的碳酸盐适宜具有且通常具有 1-3 μm 的平均粒度范围。用于本发明的碳酸盐可通过任何方法制备。例如，碳酸钙可通过沉淀或通过碾磨天然存在的矿物质来制备。存在的金属碳酸盐的量为约 2% 至约 20%，更优选约 5% 至约 15%。

[0025] 在塑性材料如热塑性 PAP 的典型金属电镀中，清洁 PAP 的表面，然后处理表面。作为另外一种选择，这两步可合并或同时进行。该表面处理通常使用酸性物质如磺基铬酸和 / 或其它酸性物质如盐酸或硫酸进行。然后所述表面用“催化剂”(通常为钯化合物) 进行处理，然后非电镀溶液沉积一层金属如镍或铜到所述 PAP 的表面上。这可以是方法的结束，或者如果期望更厚和 / 或不同的金属层，则所述表面可以通常的方式电镀。如果所述 PAP 组合物为导电的，那么非电镀可能是不必要的，且仅进行电镀。

[0026] 在本发明组合物的制品中可使用任何金属，只要其可被电镀。可用的金属包括铜、镍、钴、铁和锌。这些金属的合金如镍 - 铁也可被电镀。所得的电镀金属层可具有 1nm 至

10,000nm 范围内的平均金属晶粒（结晶）尺寸。优选的平均晶粒尺寸为 1 至 200nm,更优选 1 至 100nm。包被的金属的总厚度优选约 1 μm 至约 200 μm ,更优选约 1 μm 至约 100 μm 。

[0027] 可用的 AP 包括聚酰胺 -6,6、聚酰胺 -6 和己二酸、1,6- 己二胺和对苯二甲酸的共聚酰胺,其中对苯二甲酸小于存在的二元羧酸衍生出的单元的 60% 摩尔。它们可以是较低分子量至较高分子量的任何分子量。所述组合物包含约 0.5% 至约 15 重量%,优选约 1.0% 至约 5.0 重量%的 AP。

[0028] 至少约 40 重量%的 PAP 存在于所述的组合物中是优选的。还优选的是 PAP 具有约 70°C 或更高,更优选约 100°C 或更高,并且尤其优选至少约 135°C 或更高的玻璃化转变温度。

[0029] 本文的熔点和玻璃化转变温度使用 ASTM 方法 ASTM D3418-82 测量。熔点以熔融吸热峰记录,而玻璃化转变温度在过渡中点处记录。

[0030] 要被金属电镀的 PAP 组合物还可包含其它通常以常见量存在于热塑性 PAP 组合物中的材料（注：这些具体材料的一些分类可能是有点主观,并且有时这些材料可实现一种以上的功能）,如：增强剂,如玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、碾碎的玻璃和钙硅石；填料,如粘土、云母、炭黑、二氧化硅和其它硅酸盐矿物质；阻燃剂；颜料；染料；稳定剂（光的和 / 或热）；润滑剂和 / 或脱模剂；增韧剂,包括聚合物增韧剂、其它聚合物,如聚酯和非晶形的聚酰胺,尽管优选仅所述 PAP 和 PA 和 / 或增韧剂为仅存在的聚合物。增韧剂为聚合组分优选的形式。优选的材料为增强剂,尤其为玻璃纤维和碳纤维。应当了解,可存在一种以上的每种类型的这些材料,并且还可存在上述材料一种以上的类型。

[0031] 所述 PAP 组合物可通过典型的用来制造热塑性组合物熔融混合技术制造,如在单螺杆挤出机或双螺杆挤出机或在捏合机中混合。时常地,在熔融混合后,所述组合物将形成粒料或颗粒以用于之后形成成型部件。成型部件可通过用于热塑性塑料典型的熔体成形方法成型,如注塑、挤出、吹塑、热成型、旋转模塑等。

[0032] 本发明的 PAP 组合物提供改善的金属包覆层与该组合物的粘附力。AP 和碱土金属碳酸盐的组合通常比任何单独一个提供更好的粘附力。

[0033] 所述 PAP 组合物金属电镀部件可用作机动车部件（包括引擎盖下的部件和 / 或载荷轴承和 / 或必须承受挠曲的部件）、工业部件、具有上述改善性能的电子部件,包括手持装置、手机、笔记本电脑等。改善的粘附力还导致更好的热循环性能,这使部件能更好的经受热循环而没有破损和 / 或金属层的分离。

[0034] 本文粘附力是指粘附力通过具有 2.5kN 负载传感器的 Zwick®（或同等装置）Z005 张力检验器,使用 ISO 测试方法 34-1 测量。固定在连接到所述张力检验器的一端的滑台上的 PAP 组合物块用 20 至 25 μm 的金属（例如铜）进行电镀。在金属表面进行两个分开 1cm 的平行切割,以便在 PAP 表面形成 1cm 宽的金属带。所述滑台在平行于切割的方向上滑动。将所述 1cm 宽的铜条连接到机器的另一端,并将所述金属条以 50mm/min（温度 23°C, 50% RH）测试速度（以直角）剥离。然后计算粘附强度。

[0035] 在所述实施例中,使用下列材料：

[0036] 填料 1- 碳酸钙, Super-Pflex® 200, 得自 Specialty Mineral Inc., New York, NY 10174, USA。

[0037] 填料 2- 煅烧的氨基硅烷包被的高岭土, Polarite® 102A, 得自 Imerys Co., Paris

France。

[0038] GF- 切削的 (标称长度 3.2mm) 玻璃纤维, PPG® 3660, 得自 PPG Industries, Pittsburgh, PA 15272, USA。

[0039] 聚合物 A- 由对苯二甲酸、50% 摩尔 (按存在的总二胺计) 的 1,6- 己二胺和 50% 摩尔的 2- 甲基 -1,5- 戊二胺制成的 PAP。

[0040] 聚合物 B-PA, 聚酰胺 -6, Durethan B29, 得自 Lanxess AG, 51369 Leverkusen, Germany。

[0041] 聚合物 C-PA, 聚酰胺 -6,6, Zytel® 101, 得自 E. I. DuPont de Nemours & Co., Inc. Wilmington, DE 19899 USA。

[0042] 聚合物 D-PA, 较低分子量聚酰胺 -6,6, Elvamid® 8061, 得自 E. I. DuPont de Nemours & Co., Inc. Wilmington, DE 19899 USA。

[0043] 实施例 1 至 3 和比较实施例 A 至 B

[0044] 通过在 30mm Werner&Pfleiderer 双螺杆挤出机中混合所述成分来制备各种聚酰胺组合物。所述聚酰胺被输送至尾段, 将玻璃纤维和填料顺流添加到熔融的聚酰胺中。将圆筒保持在 300℃ 的标称温度。在穿过股模离开挤出机的时候, 所述组合物被制成粒状。接下来, 将所述聚酰胺组合物注塑成 7.62cmx12.70cmx0.32cm 的块。注塑条件为在 100℃ 干燥的空气中干燥 6 至 8 小时, 熔融温度为 320 至 330℃, 并且模具温度为 140 至 160℃。

[0045] 准备、活化和电镀所述块的表面的步骤概述于表 1 中。

[0046] 表 1

[0047]

步骤号码	浴型	添加剂 ^a	温度 °C ^b	时间, 分钟
1	蚀刻	磺基铬酸	50-80	5-20
2	冲洗			0.5 两次
3	静态冲洗			1
4	冲洗			1
5	中和	中和剂 PM955 ^c	55	2-5
6	冲洗			1
7	GRZ 刻蚀			3-5
8	冲洗			1
9	预浸渍	10% HCl (v/v)		0.5
10	活化剂	Conductron® DP (35ppm Pd) ^c	30	1-10
11	冲洗			2
12	促进剂	促进剂 PM964 ^c	45	2-10
13	冲洗			1
14	化学 Ni PM	PM 980 R&S ^c	30	10-30
15	冲洗			1
16	Galvanic Cu	CuSO ₄		40
17	冲洗			1

[0048] ^a 如果没有列出添加剂, 则使用水。

[0049] ^b 如果没有列出温度,则使用室温。

[0050] ^c 该材料得自 Rohm & Haas Electronic Materials Europe, Coventry CV3 2RQ,

[0051] Great Britain

[0052] 组合物的细节和金属层的粘附力提供于表 2 中。所有示出的部件均为按重量计的部件。

[0053] 表 2

[0054]

实施例	1	2	3	A	B
聚合物 A	57.3	57.3	57.3	59.3	59.3
聚合物 B	2				
聚合物 C		2			
聚合物 D			2		
填料 1	10	10	10	10	
填料 2					10
GF	30	30	30	30	30
剥落粘附力, N/cm	7.6	7.8	8.4	6.7	3.0