

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Dezember 2010 (16.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/142567 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 5/56 (2006.01) C23C 18/18 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/057602
- (22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juni 2010 (01.06.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
09162184.7 8. Juni 2009 (08.06.2009) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MALKOWSKY, Itamar Michael** [DE/DE]; Taubengasse 41, 67454 Haßloch (DE). **ALEMANY, Aurelie** [FR/DE]; Reinsburgstraße 180, 70197 Stuttgart (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/142567 A1

(54) Title: USE OF IONIC FLUIDS FOR PRETREATING PLASTIC SURFACES FOR METALLIZATION

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN ZUR VORBEHANDLUNG VON KUNSTSTOFF-
FOBERFLÄCHEN ZUR METALLISIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating plastic materials with metals, characterized in that the plastic materials are pretreated with a composition containing at least one salt having a melting point of less than 100°C at 1 bar (hereinafter referred to as ionic fluid).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffe mit einer Zusammensetzung, welche mindestens ein Salz mit einem Schmelzpunkt kleiner 100°C bei 1 bar (im Nachfolgenden ionische Flüssigkeit genannt) enthält, vorbehandelt werden.

Verwendung von ionischen Flüssigkeiten zur Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen zur Metallisierung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit Metallen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Kunststoffe mit einer Zusammensetzung, welche mindestens ein Salz mit einem Schmelzpunkt kleiner 100°C bei 1 bar (im Nachfolgenden ionische Flüssigkeit genannt) enthält, vorbehandelt werden.

10

Die Beschichtung von Kunststoffteilen mit Metallen, auch Kunststoffgalvanisieren genannt, gewinnt zunehmend an Bedeutung. Durch Verfahren des Kunststoffgalvanisierens werden Verbundwerkstoffe erhalten, die Vorteile von Kunststoffen und Metallen vereinigen. Kunststoff können durch einfache Verarbeitungsverfahren wie Spritzguss oder Extrusion in nahezu beliebige Form gebracht werden; eine anschließende Galvanisierung der erhaltenen Formteile erfolgt z.B. aus dekorativen Zwecken oder auch zur Erreichung von Abschirmungseffekten, wenn die Formteile als Gehäuse für elektronische Geräte dienen sollen.

15

20

Ein kritischer Verfahrensschritt bei der Kunststoffgalvanisierung ist die Vorbehandlung der Kunststoffoberfläche. Eine Vorbehandlung ist u. a. notwendig um die Haftung des Metalls auf der Kunststoffoberfläche zu verbessern. Dazu soll die Kunststoffoberfläche aufgeraut und auch hydrophiler werden. Nachdem früher eine Aufrauung auch durch mechanische Verfahren durchgeführt wurde, hat sich für diesen Zweck heute ein Quellen und Beizen der Kunststoffoberfläche mit Chemikalien durchgesetzt. Die am häufigsten eingesetzte Beize ist die Chrom-Schwefelsäurebeize (Chromtrioxid in Schwefelsäure), insbesondere für ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) oder auch Polycarbonat.

25

30

Chromschwefelsäurebeize ist sehr toxisch und erfordert besondere Vorkehrungen bei der Verfahrensdurchführung, Nachbehandlung und Entsorgung. Aufgrund chemischer Prozesse im Beizprozess, z.B. der Reduktion der verwendeten Chromverbindung, verbraucht sich die Beize und ist nicht wieder einsetzbar.

35

Als ionische Flüssigkeiten bezeichnete Salze mit einem Schmelzpunkt kleiner 100°C bei 1 bar wurden bisher in unterschiedlichsten technischen Gebieten eingesetzt.

40

In Zusammenhang mit Polymeren ist eine Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Antistatika oder auch als Weichmacher bekannt, siehe WO 2004/005391,

WO 2007/090755 und WO 2008/006422.

In der am Prioritätstag dieser Anmeldung noch nicht veröffentlichten Europäischen Anmeldung 08156462.7 (PF 60856) ist eine Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Klebstoff für Polymere beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war ein Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffoberflächen mit Metallen bei dem bisher verwendete, nachteilige Beizmittel nicht mehr benötigt werden. Durch das Verfahren soll eine möglichst gute Haftung zwischen Kunststoff und Metall bewirkt werden. Ein verwendetes Beizmittel soll möglichst wieder
5 verwendbar sein und sich als Beizmittel für möglichst viele Kunststoffe eignen.

Zur ionischen Flüssigkeit

10

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Zusammensetzung enthält mindestens ein Salz mit einem Schmelzpunkt kleiner 100°C bei 1bar (im Nachfolgenden ionische Flüssigkeit genannt).

15

Vorzugsweise hat die ionische Flüssigkeit einen Schmelzpunkt kleiner 70°C , besonders bevorzugt kleiner 30°C und ganz besonders bevorzugt kleiner 0°C bei 1 bar.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die ionischen Flüssigkeit unter Normalbedingungen (1 bar, 21°C), d.h. bei Raumtemperatur, flüssig.

20

Bevorzugte ionische Flüssigkeiten enthalten zumindest eine organische Verbindung als Kation, ganz besonders bevorzugt enthalten sie ausschließlich organische Verbindungen als Kationen.

25

Geeignete organische Kationen sind insbesondere organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Stickstoff, Schwefel oder Phosphor, besonders bevorzugt handelt es sich um organische Verbindungen mit einer kationischen Gruppe ausgewählt aus einer Ammonium - Gruppe, einer Oxonium -Gruppe, einer Sulfonium - Gruppe oder einer Phosphonium - Gruppe.

30

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich bei den ionischen Flüssigkeiten um Salze mit Ammonium - kationen, worunter hier nicht-aromatische Verbindungen mit lokalisierter positiver Ladung am Stickstoffatom, z.B. bei vierbindigem Stickstoff (quaternäre Ammoniumverbindungen) oder auch Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff,
35 wobei eine Bindung eine Doppelbindung ist, oder aromatische Verbindungen mit delokalisierte positiver Ladung und mindestens einem, vorzugsweise einem oder zwei Stickstoffatomen im Ringsystem verstanden werden.

40

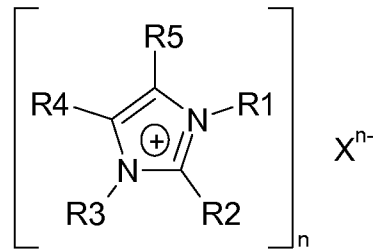
Besonders bevorzugte organische Kationen sind quaternäre Ammoniumkationen mit vorzugsweise vier C1- bis C12- Alkylgruppen als Substituenten am Stickstoffatom.

- Besonders bevorzugt sind auch organische Kationen, die ein heterocyclisches Ringsystem mit ein oder zwei Stickstoffatomen als Bestandteil des Ringsystems enthalten. In Betracht kommen monocyclische, bicyclische, aromatische oder nicht-aromatische Ringsysteme. Genannt seien z.B. bicyclische Systeme, wie sie in WO 2008/043837
- 5 beschrieben sind. Bei den bicyclischen Systemen der WO 2008/043837 handelt es sich um Diazabicyclo-derivate, vorzugsweise aus einem 7- und einem 6 Ring, welche eine Amidiniumgruppe enthalten; genannt sei insbesondere das 1,8-Diazabicyclo-(5.4.0)undec-7-enium- kation.
- 10 Ganz besonders bevorzugte organische Kationen enthalten ein fünf- oder sechsgliedriges heterocyclisches Ringsystem mit ein oder zwei Stickstoffatomen als Bestandteil des Ringsystems.
- Als Kationen in Betracht kommen z.B. Pyridiniumkationen, Pyridaziniumkationen, Pyrimidiniumkationen, Pyraziniumkationen, Imidazoliumkationen, Pyrazoliumkationen, Pyrazoliniumkationen, Imidazoliniumkationen, Thiazoliumkationen, Triazoliumkationen, Pyrrolidiniumkationen und Imidazolidinium. Diese Kationen sind z.B. in
- 15 WO 2005/113702 aufgeführt. Soweit es für eine positive Ladung am Stickstoffatom oder im aromatischen Ringsystem notwendig ist, sind die Stickstoffatome jeweils durch
- 20 eine organische Gruppen mit im Allgemeinen nicht mehr als 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere eine C1 bis C16 Alkylgruppe, insbesondere eine C1 bis C10, besonders bevorzugt eine C1 bis C4 Alkylgruppen substituiert.
- 25 Auch die Kohlenstoffatome des Ringsystems können durch organische Gruppen mit im Allgemeinen nicht mehr als 20 C-Atomen, vorzugsweise eine Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere eine C1 bis C16 Alkylgruppe, insbesondere eine C1 bis C10, besonders bevorzugt eine C1 bis C4 Alkylgruppen substituiert sein.
- 30 Besonders bevorzugte Ammonium-Kationen sind obige quaternäre Ammonium-Kationen sowie Imidazolium - Kationen, Pyrimidinium- Kationen und Pyrazolium-Kationen, worunter Verbindungen mit einem Imidazolium-, Pyridinium- oder Pyrazolium-Ringsystem und gegebenenfalls beliebigen Substituenten an den Kohlenstoff- und/oder Stickstoffatomen des Ringsystems verstanden werden.
- 35 Ganz besonders bevorzugt sind Imidazolium - Kationen
- Bei dem Anion kann es sich um ein organisches oder anorganisches Anion handeln. Besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten bestehen ausschließlich aus dem Salz
- 40 eines organischen Kations mit einem der unten genannten Anionen.

Das Molgewicht der ionischen Flüssigkeiten ist vorzugsweise kleiner 2000g/mol, besonders bevorzugt kleiner 1500 g/mol, besonders bevorzugt kleiner 1000 g/mol und ganz besonders bevorzugt kleiner 750 g/mol; in einer besonderen Ausführungsform liegt das Molgewicht zwischen 100 und 750 bzw. zwischen 100 und 500 g/mol.

5

In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich um Imidazoliumverbindungen, besonders bevorzugt um Imidazoliumverbindungen der Formel



10 worin

R1 und R3 unabhängig voneinander für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen

15 R2, R4, und R5 unabhängig voneinander für ein H-Atom oder für einen organischen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen stehen,

X für ein Anion steht, und

20 n für 1, 2 oder 3 steht.

R1 und R3 stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für eine organische Gruppe, die 1 bis 10 C-Atome enthält. Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Kohlenwasserstoffgruppe, welche keine weiteren Heteroatome aufweist, z.B. um eine gesättigte oder ungesättigte aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe, welche sowohl aromatische als auch aliphatische Bestandteile aufweist. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich um eine C1 bis C10 Alkylgruppe, eine C1 bis C10 Alkenylgruppe, z.B. eine Allylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Benzylgruppe. Insbesondere handelt es sich um eine C1 bis C4 Alkylgruppe, z.B. eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, i-Propylgruppe oder n-Butylgruppe.

R2, R4 und R5 stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für ein H-Atom oder für eine organische Gruppe, die 1 bis 10 C-Atome enthält. Besonders bevorzugt handelt es sich bei R2, R4 und R5 um ein H-Atom oder um eine Kohlenwasserstoffgruppe, welche keine weiteren Heteroatome aufweist, z.B. um eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe, welche sowohl aromatische als auch aliphatische Bestandteile aufweist. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich

um ein H-Atom oder eine C1 bis C10 Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzylgruppe. Insbesondere handelt es sich um ein H-Atom oder eine C1 bis C4 Alkylgruppe, z.B. eine Methylgruppe, Ethylgruppe, Propylgruppe, i-Propylgruppe oder n-Butylgruppe.

5

Die Variable n steht vorzugsweise für 1.

Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen einsetzbar, welche in Verbindung mit dem Kation zu einer ionische Flüssigkeit führen.

10

Das Anion $[Y]^{n-}$ der ionischen Flüssigkeit ist beispielsweise ausgewählt aus:

der Gruppe der Halogenide und halogenhaltigen Verbindungen der Formeln:

15 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $AlBr_4^-$, $FeCl_4^-$, BCl_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , $N(CN)^-$;

der Gruppe der Sulfate, Sulfite und Sulfonate der allgemeinen Formeln:

SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $R^aOSO_3^-$, $R^aSO_3^-$;

der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formeln:

20 PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $R^aPO_4^{2-}$, $HR^aPO_4^-$, $R^aR^bPO_4^-$;

der Gruppe der Phosphonate und Phosphinate der allgemeinen Formel:

$R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_2^-$, $R^aR^bPO_3^-$;

der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formeln:

PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$, $R^aPO_3^{2-}$, $R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_3^-$;

25 der Gruppe der Phosphonite und Phosphinite der allgemeinen Formel:

$R^aR^bPO_2^-$, $R^aHPO_2^-$, $R^aR^bPO^-$, R^aHPO^- ;

der Gruppe der Carboxylate der allgemeinen Formeln:

R^aCOO^- ;

der Gruppe der Borate der allgemeinen Formeln:

30 BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , $H_2BO_3^-$, $R^aR^bBO_3^-$, $R^aHBO_3^-$, $R^aBO_3^{2-}$, $B(OR^a)(OR^b)(OR^c)(OR^d)^-$, $B(HSO_4)^-$, $B(R^aSO_4)^-$;

der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formeln:

$R^aBO_2^{2-}$, $R^aR^bBO^-$;

der Gruppe der Carbonate und Kohlensäureester der allgemeinen Formeln:

35 HCO_3^- , CO_3^{2-} , $R^aCO_3^-$;

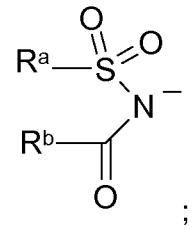
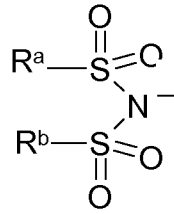
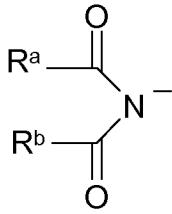
der Gruppe der Silikate und Kieselsäureester der allgemeinen Formeln:

SiO_4^{4-} , $HSiO_4^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$, $R^aSiO_4^{3-}$, $R^aR^bSiO_4^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO_4^-$, $HR^aSiO_4^{2-}$, $H_2R^aSiO_4^-$, $HR^aR^bSiO_4^-$;

der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formeln:

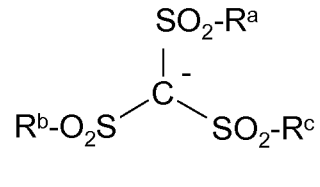
40 $R^aSiO_3^{3-}$, $R^aR^bSiO_2^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO^-$, $R^aR^bR^cSiO_3^-$, $R^aR^bR^cSiO_2^-$, $R^aR^bSiO_3^{2-}$;

der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide und Sulfonylimide der allgemeinen Formeln:



der Gruppe der Methide der allgemeinen Formel:

5



der Gruppe der Alkoxide und Aryloxide der allgemeinen Formeln:

$\text{R}^{\text{a}}\text{O}^-$;

10 der Gruppe der Halometallate der allgemeinen Formel

$[\text{M}_r\text{Hal}_t]^{s-}$,

wobei M für ein Metall und Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht, r und t ganze positive Zahlen sind und die Stöchiometrie des Komplexes angeben und s eine ganze positive Zahl ist und die Ladung des Komplexes angibt;

15 der Gruppe der Sulfide, Hydrogensulfide, Polysulfide, Hydrogenpolysulfide und Thiolate der allgemeinen Formeln:

S^{2-} , HS^- , $[\text{S}_v]^{2-}$, $[\text{HS}_v]^-$, $[\text{R}^{\text{a}}\text{S}]^-$,

wobei v eine ganze positive Zahl von 2 bis 10 ist;

der Gruppe der komplexen Metallionen wie $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$.

20

In den vorstehenden Anionen bedeuten R^{a} , R^{b} , R^{c} und R^{d} unabhängig voneinander jeweils

Wasserstoff;

25 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO-, -CO-O- oder -CO-N< substituierte Komponenten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl,

- Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacetyl, Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, Acetyl oder $C_qF_{2(q-a)+(1-b)}H_{2a+b}$ mit $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ und $b = 0$ oder 1 (beispielsweise CF_3 , C_2F_5 , $CH_2CH_2-C_{(q-2)}F_{2(q-2)+1}$, C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$, $C_{12}F_{25}$); C_3 - C_{12} -Cycloalkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl oder $C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ mit $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ und $b = 0$ oder 1;
- C_2 - C_{30} -Alkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder $C_qF_{2(q-a)-(1-b)}H_{2a-b}$ mit $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ und $b = 0$ oder 1;
- C_3 - C_{12} -Cycloalkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl oder $C_qF_{2(q-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ mit $q \leq 30$, $0 \leq a \leq q$ und $b = 0$ oder 1;
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und deren alkyl-, aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Phenyl, 2-Methyl-phenyl (2-Tolyl), 3-Methyl-phenyl (3-Tolyl), 4-Methyl-phenyl, 2-Ethyl-phenyl, 3-Ethyl-phenyl, 4-Ethyl-phenyl, 2,3-Dimethyl-phenyl, 2,4-Dimethyl-phenyl, 2,5-Dimethyl-phenyl, 2,6-Dimethyl-phenyl, 3,4-Dimethyl-phenyl, 3,5-Dimethyl-phenyl, 4-Phenyl-phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl oder $C_6F_{(5-a)}H_a$ mit $0 \leq a \leq 5$; oder
- zwei Reste einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring.

In den vorstehenden Anionen bedeuten R^a , R^b , R^c und R^d bevorzugt unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine C1 bis C12-Alkylgruppe.

Ganz besonders bevorzugte Anionen sind Chlorid; Bromid; Iodid; Thiocyanat; Hexafluorophosphat; Trifluormethansulfonat; Methansulfonat; Formiat; Acetat; Mandelat; Nitrat; Nitrit; Trifluoracetat; Sulfat; Hydrogensulfat; Methylsulfat; Ethylsulfat; 1-Propylsulfat; 1-Butylsulfat; 1-Hexylsulfat; 1-Octylsulfat; Phosphat; Dihydrogenphosphat; Hydrogenphosphat; C_1 - C_4 -Dialkylphosphate; Propionat; Tetrachloroaluminat; Al_2Cl_7 ; Chlorozinkat; Chloroferrat; Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid; Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid;

Bis(methylsulfonyl)imid; Bis(p-Tolylsulfonyl)imid; Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid;
 Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid; p-Tolylsulfonat; Tetracarbonylcobaltat; Dimethyl-
 lenglykolmonomethylethersulfat; Oleat; Stearat; Acrylat; Methacrylat; Maleinat; Hydro-
 gencitrat; Vinylphosphonat; Bis(pentafluoroethyl)phosphinat; Borate wie Bis[Sali-
 5 cyclato(2-)]borat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Tetracya-
 noborat, Tetrafluoroborat; Dicyanamid; Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat;
 Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, cyclische Arylphosphate wie Brenzcatechol-
 phosphat (C₆H₄O₂)P(O)O⁻ und Chlorocobaltat.

10 Ganz besonders bevorzugte Anionen sind

Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Tetrachloroaluminat, Thiocyanat, Methylsulfat, Ethyl-
 sulfat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, p-Tolyl-
 sulfonat, Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat.

15

Insbesondere bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die als Kation

Methyl-tri-(1-butyl)-ammonium, 2-Hydroxyethylammonium, 1-Methylimidazolium,
 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-
 20 imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethyl-
 imidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-
 3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethylimidazolium,
 1-(1-Hexyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethyl-
 imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-
 25 Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-
 octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethyl-
 imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium,
 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexa-
 decyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethyl-
 30 imidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-
 2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-
 dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium,
 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium,
 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethyl-
 35 imidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium oder 1,4,5-Trimethyl-3-octyl-
 imidazolium;

und als Anion

40 Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Tetrachloroaluminat, Thiocyanat, Methylsulfat, Ethyl-
 sulfat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, p-Tolyl-
 sulfonat, Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat;

enthalten.

Weiterhin insbesondere bevorzugt sind folgende ionische Flüssigkeiten:

- 5
1,3-Dimethylimidazolium-methylsulfat, 1,3-Dimethylimidazolium-hydrogensulfat,
1,3-Dimethylimidazolium-dimethylphosphat, 1,3 Dimethylimidazoliumacetat, 1-Ethyl-3-
methylimidazolium-methylsulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hydrogensulfat, 1-Ethyl-
3-methylimidazolium thiocyanat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium acetat, 1-Ethyl-3-methyl-
10 imidazolium methansulfonat, 1-Ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphat, 1-(1-Butyl)-
3-methylimidazolium methylsulfat, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium hydrogensulfat, 1-
(1-Butyl)-3-methylimidazolium thiocyanat, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium acetat, 1-(1-
Butyl)-3-methylimidazolium methansulfonat, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium me-
thylsulfat, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium hydrogensulfat, 1-(1-Tetradecyl)-3-
15 methylimidazolium methylsulfat, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium hydrogensulfat,
1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium methylsulfat oder 1-(1-Hexadecyl)-3-methyl-
imidazolium hydrogensulfat, 2-Hydroxyethylammonium formiat oder Methyl-tributyl-
ammonium methylsulfat

20 Bestandteile der Zusammensetzung

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben der ionischen Flüssigkeit weite-
re Bestandteile enthalten.

- 25 In Betracht kommen z.B. Zusatzstoffe mit denen eine gewünschte Viskosität eingestellt
wird. Genannt seien hier insbesondere Wasser oder organische Lösemittel. bevorzugt
sind Wasser und mit der ionischen Flüssigkeit mischbare Lösemittel. Weitere Zusatz-
stoffe können gegebenenfalls Verdicker oder Verlaufshilfsmittel sein.

- 30 Die Zusammensetzung besteht vorzugsweise zu mehr als 10 Gew. %, insbesondere
zu mehr als 30 Gew. %, besonders bevorzugt zu mehr als 50 Gew. %, ganz besonders
bevorzugt zu mehr als 80 Gew. % aus der ionischen Flüssigkeit. In einer besonders
bevorzugten Ausführungsform besteht sie zu mehr als 90 Gew. -% und insbesondere
zu mehr als 95 Gew. -% aus einer ionischen Flüssigkeit. In einer ganz besonderen
35 Ausführungsform besteht die Zusammensetzung ausschließlich aus der ionischen
Flüssigkeit.

- Die ionische Flüssigkeit und Zusammensetzung, welche die ionische Flüssigkeit ent-
hält bzw. daraus besteht, sind vorzugsweise im gesamten Temperaturbereich von 20
40 bis 100°C, insbesondere von 0 bis 100°C flüssig (Normaldruck, 1 bar).

Zu den Polymeren und Metallen

Bei dem erfindungsgemäßen verfahren werden Kunststoffe beschichtet. Vorzugsweise handelt es sich um thermoplastische Kunststoffe. Thermoplastische Kunststoffe können aufgeschmolzen und durch unterschiedliche Verfahren, wie Spritzguss, Extrusion 5 Tiefziehen oder Blasformen in die gewünschte Form gebracht werden.

Als geeignete thermoplastische Kunststoffe genannt seien Polyamide, Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyacetale, insbesondere Polyoxymethylen, Polycarbonat, Polyurethane, Polyacrylate, Polystyrol oder Copolymere des Styrol, insbesondere mit Acrylnitril, z.B. Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer (ABS). 10

Als Polyamide seien Polykondensate von Aminocarbonsäuren, z.B. von 6-Aminocarbonsäure bzw. epsilon-Caprolactam, oder Polykondensate von Diaminverbindungen und Dicarbonsäuren, z.B. von 1,6 Hexandiamin und Adipinsäure, genannt. 15

Geeignete Polyolefine sind Polyethylen, Polypropylen und Copolymere des Ethylen oder Propylen.

Polyester sind Polykondensationsprodukte von mehrwertigen Alkoholen, z.B. Butandiol, Hexandiol, Glycerin oder Trimethylolpropan und mehrwertigen Carbonsäuren, insbesondere Phthalsäure und deren Isomere, Adipinsäure oder Trimellitsäureanhydrid. 20

Als Polyacetal sei insbesondere Polyoxymethylen (POM) genannt. 25

Polycarbonate sind Ester aus Kohlensäure und mehrwertigen Alkoholen, z.B. Bisphenol-A; genannt seien auch Polyestercarbonate, welche weitere mehrwertige Carbonsäuren als Aufbaukomponenten enthalten. 30

Polyether enthalten wiederkehrende Ethergruppen. Von besonderer technischer Bedeutung sind z.B. Polyetherimide welche insbesondere über wiederkehrende Ether- und Imidgruppen verknüpfte aromatische Ringsysteme enthalten, Polyetherketone, welche insbesondere über wiederkehrende Ether- und Ketongruppen verknüpfte Phenylengruppen enthalten, Polyethersulfide, die in ihrer Polymerhauptkette Ether- und Thioethergruppen enthalten, und Polyethersulfone, die in ihrer Polymerhauptkette wiederkehrende Ethergruppen und Sulfongruppen enthalten. 35

Polyurethane sind Polyaddukte aus mehrwertigen Isocyanaten und mehrwertigen Alkoholen, wobei sowohl aliphatische als auch aromatische Verbindungen in Betracht kommen. 40

Polyacrylate sind Homo- oder Copolymere von Acrylmonomeren oder Methacrylmonomeren; genannt sei z.B. Polymethymethacrylat (PMMA).

5 Genannt seien schließlich auch Homo- und Copolymere des Styrol, wie Polystyrol, Styrol/Acrylnitril-Copolymer und insbesondere Acrylnitril/Butadien/Styrol- Copolymere (ABS).

10 Besonders bevorzugte Polymere sind Polyamide, Polyester, Polyether, Polyoxymethylen und ABS. Letzteres wird z.B. unter dem Handelsnamen Terluran® von BASF SE angeboten.

15 Die zu beschichtenden Gegenstände können vollständig aus einem der vorstehenden Kunststoffe bestehen. Derartige Gegenstände können beliebig gefirmt sein und sind z.B. durch Verfahren der thermoplastischen Verformung wie Spritzguss, Extrusion Tiefziehen und Blasformen erhältlich. Sie können aber auch aus verschiedenen Materialien bestehen; wesentlich ist, dass die zu beschichtende Oberfläche aus Kunststoff ist.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Kunststoffe mit Metallen beschichtet. Als Metall in betracht kommen z.B. Nickel, Aluminium, Kupfer, Chrom, Zinn oder Zink sowie deren Legierungen. Das Metall kann in einer oder mehreren Schichten bzw. Arbeitsvorgängen aufgebracht werden. Es können auch Schichten unterschiedlicher Metalle aufgebracht werden.

25 Zum Verfahren

30 Wesentliches Element des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die anspruchsgemäße Vorbehandlung der Kunststoffe. Die Beschichtung mit dem Metall und weitere dazu notwendige oder empfehlenswerte Maßnahmen zur Durchführung, Vorbereitung und Nachbereitung finden sich in unterschiedlichsten Ausführungsformen im Stand der Technik.

35 Schon vor der erfindungsgemäßen Vorbehandlung kann eine Reinigung und Entfettung der zu beschichtenden Kunststoffoberflächen empfehlenswert sein. Eine derartige Reinigung und Entfettung kann mit üblichen Reinigungsmitteln oder Detergenzien durchgeführt werden.

40 Die erfindungsgemäße Vorbehandlung ersetzt die bisher übliche Beize mit aggressiven Chemikalien wie Chrom-schwefelsäure (Chromtrioxid in Schwefelsäure).

Die erfindungsgemäße Vorbehandlung erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei Temperaturen von 30 bis 120°C, besonders bevorzugt von 50 bis

120°C. Vorzugsweise hat dazu die Zusammensetzung die vorstehende Temperatur. Eine vorherige gesonderte Erwärmung des zu beschichtenden Kunststoffteils ist nicht notwendig.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der zu beschichtende Gegenstand in die Zusammensetzung eingetaucht, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise die vorstehende Temperatur hat. Hierbei wird die Zusammensetzung zum besseren Stofftransport bewegt, was nach Stand der Technik mittels Rührern, Pumpen, Einblasen von Luft etc. erfolgen kann. Alternativ kann auch das Werkstück selbst durch spezielle, in der Galvanik bekannte Vorrichtungen in der Zusammensetzung bewegt werden.

Die benötigte Menge der Zusammensetzung wird derart eingestellt, dass das Werkstück im gewünschten Umfang benetzt wird. Das Werkstück kann vollständig oder aber auch teilweise eingetaucht werden.

- 15 Vorzugsweise beträgt die Dauer der Einwirkung der Zusammensetzung auf die Kunststoffoberfläche 1-60 Minuten (min), insbesondere 1-30 min, besonders bevorzugt 1-15 min.

- 20 Nach der Einwirkung kann die Zusammensetzung vorzugsweise durch Abspülen mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel vom vorbehandelten Gegenstand entfernt werden.

- 25 Die Zusammensetzung kann wieder gewonnen (Recycling), gegebenenfalls gesäubert und wiederverwendet werden.

Die Recyclierung der Zusammensetzung kann z.B. durch eine Fällung des gelösten Kunststoffes mittels Wasser oder eines organischen Lösungsmittels und anschließender Abtrennung des gelösten Kunststoffes durch eine Filtration erfolgen.

- 30 Das bzw. die zur Fällung genutzten Medien können anschließend destillativ zurückgewonnen werden. Auch flüchtige Bestandteile des gelösten Kunststoffes können direkt destillativ aus der Zusammensetzung entfernt werden. Auf diese Weise kann eine gereinigte und wieder verwendbare Zusammensetzung gewonnen werden.

- 35 Die erfindungsgemäße Vorbehandlung ist nur ein Teil aller Maßnahmen, die bei der Galvanisierung von Kunststoffen insgesamt als Vorbehandlung bezeichnet werden. Unter diesem Begriff der Vorbehandlung werden üblicherweise alle stromlos ablaufenden Prozesse zusammengefasst.

- 40 Zu dieser Vorbehandlung gehört insbesondere auch ein erstes Aufbringen von Metallkeimen, z.B. von Palladium, Silber oder auch Gold, vorzugsweise Palladium, welche

auch als Aktivierung bezeichnet werden. und eine erste Beschichtung mit Metallen, wobei die Art der Aktivierung und der ersten Metallbeschichtung aufeinander abgestimmt sind.

- 5 Bekannte Verfahren zur Aktivierung sind z.B. die klassisch kolloidale Aktivierung (Aufbringen von Palladium/Zinn-Kolloiden), eine ionogene Aktivierung (Aufbringen von Palladiumkationen) die Direktmetallisierung oder Verfahren, die unter den Bezeichnungen Udique Plato®, Enplate MID select oder LDS Process bekannt sind.
- 10 Ein weiterer Bestandteil der Vorbehandlung ist im Allgemeinen auch das Aufbringen einer sogenannten ersten Metallbeschichtung, welche üblicherweise stromlos erfolgt. Im Allgemeinen handelt es sich bei der ersten stromlos aufgetragenen Schicht (seed-layer) um eine Schicht aus Nickel, Kupfer, Chrom oder deren Legierungen.
- 15 Nach der Vorbehandlung erfolgt schließlich die elektrochemische Abscheidung von Metallschichten, vorzugsweise der oben angegebenen Metalle.

- Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Haftung der Metallschichten auf Kunststoffoberflächen, z.B. aus ABS, verbessert werden, bzw. für viele Kunststoffe überhaupt erst ermöglicht werden. Die erreichte Haftung der Metallschichten ist sehr gut, auch bei mechanischer Beanspruchung oder hohen Temperaturen.
- 20

Beispiele

1.1 Beize mit EMIM-acetat

5

Ein Plättchen der Maße 60 × 30 × 2 mm aus ABS (Acrylnitrilbutadien-terpolymer, Terluran® der BASF, verwendet wurde in allen Beispielen Terluran GP 35) wird zur Vorreinigung 2 Minuten in 60 mL Ethanol bei Raumtemperatur getaucht. Anschließend wird das Plättchen bei 80°C für 10 Minuten in 80 mL gerührtes 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat (EMIM-acetat) getaucht. Nach beendeter Beize wird das Substrat mit Wasser gespült und zur Entfernung letzter Salze weitere 5 Minuten in 60 mL gerührtes Wasser (dest.) bei Raumtemperatur getaucht. Die Beizwirkung der IL wird mittels SEM-Analytik überprüft und zeigt eine neue Strukturierung der Oberfläche (siehe Abbildung 1).

15

1.2 Beize mit MTBS

Ein Plättchen der Maße 60 × 30 × 2 mm aus Terluran wird zur Vorreinigung 2 Minuten in 60 mL Ethanol bei Raumtemperatur getaucht. Anschließend wird das Plättchen bei 80°C für 5 Minuten in 80 mL gerührtes Methyl-tributylammoniummethylsulfat (MTBS) getaucht. Nach beendeter Beize wird das Substrat mit Wasser gespült und zur Entfernung letzter Salze weitere 5 Minuten in 60 mL gerührtes Wasser (dest.) bei Raumtemperatur getaucht. Die Beizwirkung der IL wird mittels SEM-Analytik überprüft und zeigt eine neue Strukturierung der Oberfläche (siehe Abbildung 2).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Kunststoffen mit Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffe mit einer Zusammensetzung, welche mindestens ein Salz mit einem Schmelzpunkt kleiner 100°C bei 1bar (im Nachfolgenden ionische Flüssigkeit genannt) enthält, vorbehandelt werden.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ionischen Flüssigkeit um ein bei 21°C, 1 bar flüssiges Salz handelt.
10
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ionischen Flüssigkeit um ein Salz mit einem organischen Kation handelt.
15
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ionischen Flüssigkeit um ein Salz mit einem Imidazoliumkation, Pyridiniumkation oder Pyrazoliumkation handelt.
20
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der ionischen Flüssigkeit um ein Salz mit einem Imidazoliumkation handelt.
25
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zu mehr als 30 Gew. % aus der ionischen Flüssigkeit besteht.
30
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung neben der ionischen Flüssigkeit gegebenenfalls Wasser oder ein organisches Lösemittel enthält.
35
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kunststoffen um thermoplastische Kunststoffe handelt.
40
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kunststoffen um Polyamide, Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyacetale, insbesondere Polyoxymethylen, Polycarbonat, Polyurethane, Polyacrylate, Polystyrol oder Copolymere des Styrol, insbesondere mit Acrylnitril, z.B. Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer (ABS) handelt.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den abzuscheidenden Metallen um Nickel, Aluminium, Kupfer, Chrom, Zinn oder Zink sowie deren Legierungen handelt.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff mit der Zusammensetzung bei erhöhter Temperatur von 30-120°C behandelt wird.

5

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Vorbehandlung und gegebenenfalls weiteren Arbeitsschritten, wie Aktivierung oder Vorbeschichtung mit Metall, eine oder mehrere Schichten des Metalls durch ein elektrochemisches Abscheidungsverfahren aufgebracht werden.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/057602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25D5/56 C23C18/18

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 145 572 A (HUPE JURGEN [DE] ET AL) 8 September 1992 (1992-09-08) claims 1-3,8 example 4 column 2, lines 40-48	1-12
X	DE 41 12 462 A1 (SCHERING AG [DE]) 15 October 1992 (1992-10-15) claims 1-5,13 example 12 page 2, lines 37-39 page 3, lines 19-35, 43-47	1-12
X	EP 0 346 655 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 20 December 1989 (1989-12-20) claims 1,2,9,13-15,17-20,22,26 examples 1,3 page 8, line 51 - page 9, line 7	1-12
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2010

Date of mailing of the international search report

06/09/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Perednis, Dainius

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/057602

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 597 471 A (RAGGE ANDREA [DE] ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28) claims 1,4,5,18 column 5, lines 10-17 column 7, lines 23-45 -----	1-12
X	EP 1 538 237 A1 (NIKKO MATERIALS CO LTD [JP] NIPPON MINING CO [JP]) 8 June 2005 (2005-06-08) claims 1,3 examples 1,2 paragraphs [0012], [0014], [0020], [0022], [0023], [0025], [0028], [0029] -----	1-12
X	DE 31 49 919 A1 (SCHERING AG [DE]) 23 June 1983 (1983-06-23) claims 1,7-12 examples 1-3 page 6, paragraphs 7,8 page 7, paragraphs 1,2 page 7, line 35 - page 11, line 39 page 12, paragraph 3 page 13, paragraphs 1,2 -----	1-12
X	DE 37 43 740 A1 (BASF AG [DE]) 6 July 1989 (1989-07-06) claims 1-7,10 page 2, lines 3-10, 41-43 page 3, lines 31-38 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/057602

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5145572	A	08-09-1992	DE 3741459 C1	13-04-1989
			WO 8905568 A1	15-06-1989
			EP 0390827 A1	10-10-1990
			JP 7093498 B	09-10-1995
DE 4112462	A1	15-10-1992	AT 125665 T	15-08-1995
			CA 2108279 A1	13-10-1992
			WO 9219091 A1	29-10-1992
			EP 0579701 A1	26-01-1994
			JP 6507204 T	11-08-1994
EP 0346655	A1	20-12-1989	CA 1331542 C	23-08-1994
			DE 68908488 D1	23-09-1993
			DE 68908488 T2	14-04-1994
			JP 2043370 A	13-02-1990
			US 4873136 A	10-10-1989
US 5597471	A	28-01-1997	AT 159037 T	15-10-1997
			CA 2142856 A1	03-03-1994
			DE 4227836 A1	05-05-1994
			WO 9404591 A1	03-03-1994
			EP 0656025 A1	07-06-1995
			JP 8500616 T	23-01-1996
EP 1538237	A1	08-06-2005	AT 444381 T	15-10-2009
			WO 2004024984 A1	25-03-2004
			JP 3849946 B2	22-11-2006
			US 2005147755 A1	07-07-2005
DE 3149919	A1	23-06-1983	FR 2518102 A1	17-06-1983
			GB 2123854 A	08-02-1984
			IE 53985 B1	10-05-1989
			IT 1155419 B	28-01-1987
			JP 58108228 A	28-06-1983
			US 4517254 A	14-05-1985
DE 3743740	A1	06-07-1989	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25D5/56 C23C18/18 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25D C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 145 572 A (HUPE JURGEN [DE] ET AL) 8. September 1992 (1992-09-08) Ansprüche 1-3,8 Beispiel 4 Spalte 2, Zeilen 40-48	1-12
X	DE 41 12 462 A1 (SCHERING AG [DE]) 15. Oktober 1992 (1992-10-15) Ansprüche 1-5,13 Beispiel 12 Seite 2, Zeilen 37-39 Seite 3, Zeilen 19-35, 43-47	1-12
X	EP 0 346 655 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 20. Dezember 1989 (1989-12-20) Ansprüche 1,2,9,13-15,17-20,22,26 Beispiele 1,3 Seite 8, Zeile 51 - Seite 9, Zeile 7	1-12
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. August 2010		06/09/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Perednis, Dainius

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 597 471 A (RAGGE ANDREA [DE] ET AL) 28. Januar 1997 (1997-01-28) Ansprüche 1,4,5,18 Spalte 5, Zeilen 10-17 Spalte 7, Zeilen 23-45 -----	1-12
X	EP 1 538 237 A1 (NIKKO MATERIALS CO LTD [JP] NIPPON MINING CO [JP]) 8. Juni 2005 (2005-06-08) Ansprüche 1,3 Beispiele 1,2 Absätze [0012], [0014], [0020], [0022], [0023], [0025], [0028], [0029] -----	1-12
X	DE 31 49 919 A1 (SCHERING AG [DE]) 23. Juni 1983 (1983-06-23) Ansprüche 1,7-12 Beispiele 1-3 Seite 6, Absätze 7,8 Seite 7, Absätze 1,2 Seite 7, Zeile 35 - Seite 11, Zeile 39 Seite 12, Absatz 3 Seite 13, Absätze 1,2 -----	1-12
X	DE 37 43 740 A1 (BASF AG [DE]) 6. Juli 1989 (1989-07-06) Ansprüche 1-7,10 Seite 2, Zeilen 3-10, 41-43 Seite 3, Zeilen 31-38 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057602

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5145572	A	08-09-1992	DE 3741459 C1 13-04-1989
			WO 8905568 A1 15-06-1989
			EP 0390827 A1 10-10-1990
			JP 7093498 B 09-10-1995
DE 4112462	A1	15-10-1992	AT 125665 T 15-08-1995
			CA 2108279 A1 13-10-1992
			WO 9219091 A1 29-10-1992
			EP 0579701 A1 26-01-1994
			JP 6507204 T 11-08-1994
EP 0346655	A1	20-12-1989	CA 1331542 C 23-08-1994
			DE 68908488 D1 23-09-1993
			DE 68908488 T2 14-04-1994
			JP 2043370 A 13-02-1990
			US 4873136 A 10-10-1989
US 5597471	A	28-01-1997	AT 159037 T 15-10-1997
			CA 2142856 A1 03-03-1994
			DE 4227836 A1 05-05-1994
			WO 9404591 A1 03-03-1994
			EP 0656025 A1 07-06-1995
			JP 8500616 T 23-01-1996
EP 1538237	A1	08-06-2005	AT 444381 T 15-10-2009
			WO 2004024984 A1 25-03-2004
			JP 3849946 B2 22-11-2006
			US 2005147755 A1 07-07-2005
DE 3149919	A1	23-06-1983	FR 2518102 A1 17-06-1983
			GB 2123854 A 08-02-1984
			IE 53985 B1 10-05-1989
			IT 1155419 B 28-01-1987
			JP 58108228 A 28-06-1983
			US 4517254 A 14-05-1985
DE 3743740	A1	06-07-1989	KEINE