



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102071424 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 201010117125. 4

(22) 申请日 2010. 02. 26

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市龙岗区坪山镇横坪公路 3001 号

(72) 发明人 宫清 周良 苗伟峰 张雄

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11201

代理人 黄德海

(51) Int. Cl.

C23C 28/02 (2006. 01)

C23C 18/16 (2006. 01)

C23C 18/38 (2006. 01)

B32B 15/01 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1931571 A, 2007. 03. 21, 全文.

EP 0605967 A1, 1994. 07. 13, 全文.

WO 2009141800 A2, 2009. 11. 26, 权利要求

1, 说明书第 42-45, 62, 84 段.

CN 1940121 A, 2007. 04. 04, 全文.

JP 2000212792 A, 2000. 08. 02, 全文.

倪星元等. “聚氨酯透明激光全息防伪膜研究”. 《塑料工业》. 2007, 第 35 卷 (第 2 期), 64-66.

审查员 张宇园

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

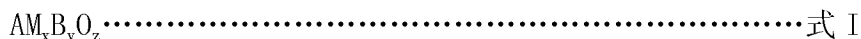
一种塑料制品的制备方法及一种塑料制品

(57) 摘要

本发明提供了一种塑料制品的制备方法及塑料制品, 该方法包括: 1) 成型塑料基体; 塑料基体中含有化学镀促进剂; 化学镀促进剂为式 I 或 II 所示的化合物; 2) 激光针对塑料基体表面的选定区域进行照射, 相应区域裸露出化学镀促进剂; 3) 化学镀铜或化学镀镍, 继续进行至少一次化学镀和 / 或电镀, 在塑料基体表面形成金属层。本发明提供的制备方法, 工艺简单, 对能量要求低, 成本低廉; 另外, 化学镀促进剂分布于塑料基体中, 所以化学镀后形成的镀层与塑料基体的结合力非常高。

1. 一种塑料制品的制备方法,包括以下步骤:

1) 成型塑料基体;所述塑料基体为含有化学镀促进剂的热塑性或热固性塑料,化学镀促进剂均匀分布于热塑性或热固性塑料中;所述化学镀促进剂为式 I 或 II 所示的化合物;



其中, $x = 0-2$, $y = 0.01-2$, $z = 1-4$; A 为元素周期表第 10 和 11 列金属元素; M 为正三价金属元素,并选自 Fe、Co、Mn、Al、Ga、In、Tl、稀土元素中的一种;



其中, $m = 0.01-2$, $n = 2-4$; A' 为元素周期表第 9、10 和 11 列金属元素, M' 选自 Cr、Mo、W、Se、Te、Po 中的一种;

2) 激光针对塑料基体表面的选定区域进行照射,相应区域裸露出化学镀促进剂;

3) 在步骤 2) 裸露出的化学镀促进剂表面化学镀铜或化学镀镍,继续进行至少一次化学镀和 / 或电镀,在塑料基体表面形成金属层。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 1) 中成型的方式为注塑、吹塑、挤出或热压。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 2) 中激光的条件包括:激光的波长为 $157\text{nm}-10.6 \mu\text{m}$,扫描速度为 $500-8000\text{mm/s}$,步长为 $3-9 \mu\text{m}$,延时为 $30-100 \mu\text{s}$,频率为 $30-40\text{KHz}$,功率为 $3-4\text{W}$,填充间距为 $10-50 \mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 2) 中所述选定区域为塑料基体的整个表面或部分区域。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,步骤 3) 中在化学镀促进剂表面化学镀镍后,继续化学镀或 / 和电镀,在塑料基体表面形成 Ni-Cu-Ni 层、Ni-Cu-Ni-Au 层;或在化学镀促进剂表面化学镀铜后,继续化学镀或 / 和电镀,在塑料基体表面形成 Cu-Ni 层或 Cu-Ni-Au 层。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述 Ni-Cu-Ni 层、Ni-Cu-Ni-Au 层、Cu-Ni 层或 Cu-Ni-Au 层中各种 Ni 层的厚度均为 $0.1-50 \mu\text{m}$,Cu 层的厚度均为 $0.1-100 \mu\text{m}$,Au 层的厚度均为 $0.01-10 \mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述化学镀促进剂的平均粒径为 $20\text{nm}-100 \mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求 1 或 7 所述的制备方法,其特征在于,所述式 I 所示的化合物为 $\text{CuFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{CuAl}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{CuGa}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 CuB_2O_4 或 $\text{CuB}_{0.7}\text{O}_2$;所述式 II 所示的化合物为 $\text{CuMo}_{0.7}\text{O}_3$ 、 $\text{CuMo}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 CuMoO_4 、 CuWO_4 或 CuSeO_4 。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述热塑性塑料选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚芳醚、聚酯酰亚胺、聚碳酸酯 / (丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯) 合金、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砜、聚醚醚酮、聚苯并咪唑、液晶聚合物的一种或多种;所述热固性塑料选自酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺 - 甲醛树脂、环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯的一种或多种。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,以塑料基体的质量为基准,其中化学镀促进剂的含量为 $1-40\%$ 。

11. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述塑料基体中还含有抗氧化剂、光稳定剂、润滑剂、或无机填料。

12. 一种塑料制品,所述塑料制品包括塑料基体和位于塑料基体表面的金属层;所述塑料制品由权利要求 1 所述的方法制备得到。

13. 根据权利要求 12 所述的塑料制品,其特征在于,所述金属层从里到外为 Ni-Cu-Ni 层、Ni-Cu-Ni-Au 层、Cu-Ni 层或 Cu-Ni-Au 层。

一种塑料制品的制备方法及一种塑料制品

技术领域

[0001] 本发明属于非金属材料表面金属化领域,尤其涉及一种塑料制品的制备方法及一种塑料制品。

背景技术

[0002] 在塑料表面形成金属层,作为电磁信号传导的通路,广泛用于汽车、工业、计算机、通讯等领域。塑料表面选择性地形成金属层是该类塑料制品制造的一个核心环节。塑料表面金属化生产线路有很多方法,现有技术中均采用先在塑料基材表面形成金属核作为化学镀催化活性中心,然后进行化学镀。

[0003] 例如,US2003031803A1 公开了采用金属氧化物颗粒如 ZnO、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、CeO₂ 等涂布在塑料基体表面,然后用紫外激光还原成金属单质,作为化学镀铜的催化剂,接着再进行镀铜工艺。其中紫外激光移动的最大速度是 100mm/s,而且对图案的生成没有选择性,且金属氧化物颗粒涂布于塑料基体表面,因与塑料基体附着力较差,使得最后形成的镀层与塑料基体附着力较差。

[0004] US7060421 公开了一种塑料表面金属化的方法,通过在塑料基体中加入尖晶石结构的金属氧化物,其中金属元素可选自铜、镍、钴、铬、铁等,然后用紫外激光(波长为 248nm、308nm、355nm、532nm)和红外激光(波长为 1064nm 和 10600nm)进行活化,使金属氧化物分解释放出金属单质,这些金属单质作为后续化学镀的催化剂,从而可进行化学镀。该方法中采用尖晶石结构的金属氧化物,激光作用下还原出金属单质后诱导化学沉积金属层,工艺复杂、能量要求高且对设备和工艺的要求都比较高。

发明内容

[0005] 本发明为解决现有技术中存在的塑料表面金属化工艺复杂、能量要求高、镀层与塑料基材附着力差的技术问题。

[0006] 本发明提供了一种塑料制品的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 成型塑料基体;所述塑料基体为含有化学镀促进剂的热塑性或热固性塑料,化学镀促进剂均匀分布于热塑性或热固性塑料中;所述化学镀促进剂为式 I 或 II 所示的化合物;

[0008] $AM_xB_yO_z$式 I

[0009] 其中, $x = 0-2$, $y = 0.01-2$, $z = 1-4$;A 为元素周期表第 10 和 11 列金属元素;M 为正三价金属元素,并选自 Fe、Co、Mn、Al、Ga、In、Tl、稀土元素中的一种;

[0010] $A'M'_mO_n$式 II

[0011] 其中, $m = 0.01-2$, $n = 2-4$;A' 为元素周期表第 9、10 和 11 列金属元素,M' 选自 Cr、Mo、W、Se、Te、Po 中的一种;

[0012] 2) 激光针对塑料基体表面的选定区域进行照射,相应区域裸露出化学镀促进剂;

[0013] 3) 在步骤 2) 裸露出的化学镀促进剂表面化学镀铜或化学镀镍,继续进行至少一

次化学镀和 / 或电镀, 在塑料基体表面形成金属层。

[0014] 本发明还提供了一种塑料制品, 所述塑料制品包括塑料基体和位于塑料基体表面的金属层; 所述塑料制品由本发明提供的方法制备得到。

[0015] 本发明的发明人通过大量实验发现, 本发明采用的式 I 或 II 所示的化合物无需还原生成金属单质, 即可直接作为化学镀促进剂, 在该化学镀促进剂表面直接进行选择化学镀, 且该化学镀促进剂不会引起塑料降解。本发明提供的塑料制品的制备方法中, 所述化学镀促进剂均匀分布于塑料基体中, 激光选择性照射塑料基体表面, 无需过高的能量将化学镀促进剂还原成金属单质, 而只需使塑料气化裸露出化学镀促进剂, 即可直接进行化学镀铜或化学镀镍, 实现塑料表面选择性金属化, 工艺简单, 对能量要求低, 成本低廉; 另外, 化学镀促进剂分布于塑料基体中, 所以化学镀后形成的镀层与塑料基体中的结合力非常高。

具体实施方式

[0016] 本发明提供了一种塑料制品的制备方法, 包括以下步骤:

[0017] 1) 成型塑料基体; 所述塑料基体为含有化学镀促进剂的热塑性或热固性塑料, 化学镀促进剂均匀分布于热塑性或热固性塑料中; 所述化学镀促进剂为式 I 或 II 所示的化合物;

[0018] $AM_xB_yO_z$ 式 I

[0019] 其中, $x = 0-2$, $y = 0.01-2$, $z = 1-4$; A 为元素周期表第 10 和 11 列金属元素; M 为正三价金属元素, 并选自 Fe、Co、Mn、Al、Ga、In、Tl、稀土元素中的一种;

[0020] $A'M'_mO_n$ 式 II

[0021] 其中, $m = 0.01-2$, $n = 2-4$; A' 为元素周期表第 9、10 和 11 列金属元素, M' 选自 Cr、Mo、W、Se、Te、Po 中的一种;

[0022] 2) 激光针对塑料基体表面的选定区域进行照射, 相应区域裸露出化学镀促进剂;

[0023] 3) 在步骤 2) 裸露出的化学镀促进剂表面化学镀铜或化学镀镍, 继续进行至少一次化学镀和 / 或电镀, 在塑料基体表面形成金属层。

[0024] 本发明的发明人发现, 除了金属单质如单质铜和钯可作为化学镀的晶核外, 纳米氧化铜可以大大地提高化学镀液中金属原子在载体表面沉积的速度。本发明的发明人通过如下实验: 将阿拉丁试剂公司的纳米氧化铜 (粒径 40nm) 直接置于常见的化学镀铜液中, 大量的铜单质快速沉积于纳米氧化铜表面, 将其包覆。所以, 一定颗粒大小尤其纳米粒径的氧化铜可以促进化学镀铜。但是纳米氧化铜在塑料里面容易引起塑料的降解。发明人通过大量实验发现, 本发明采用式 I 或 II 所示的化合物可作为化学镀促进剂, 能在其表面直接进行化学镀铜 / 镍, 同时这些物质长期存于塑料中不会引起塑料的降解。

[0025] 本发明中, 先成型塑料基体。所述塑料基体为含有化学镀促进剂的热塑性或热固性塑料, 其中化学镀促进剂均匀分布于热塑性或热固性塑料中。所述化学镀促进剂为式 I 或 II 所示的化合物; 其中式 I 和 2 如下所示:

[0026] $AM_xB_yO_z$ 式 I

[0027] 其中, $x = 0-2$, $y = 0.01-2$, $z = 1-4$; A 为元素周期表第 10 和 11 列金属元素; M 为正三价金属元素, 并选自 Fe、Co、Mn、Al、Ga、In、Tl、稀土元素中的一种;

[0028] A' M' mOn.....式 II

[0029] 其中, $m = 0.01-2$, $n = 2-4$; A' 为元素周期表第 9、10 和 11 列金属元素, M' 选自 Cr、Mo、W、Se、Te、Po 中的一种。

[0030] 优选情况下, 式 I 中 A 为 Cu 或 Ni; 更优选情况下, 式 I 所示的化合物为 $\text{CuFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{CuNi}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{CuAl}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{CuGa}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 CuB_2O_4 或 $\text{CuB}_{0.7}\text{O}_2$; 类似地, 优选情况下, 式 II 中 A' 为 Co、Ni 或 Cu; 更优选情况下, 式 II 所示的化合物为 $\text{CuMo}_{0.7}\text{O}_3$ 、 $\text{CuMo}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 CuMoO_4 、 CuWO_4 或 CuSeO_4 。

[0031] 本发明中所采用的化学镀促进剂, 粒径为 20nm-100 μm , 优选为 50nm-10 μm , 更优选为 200nm-4 μm 。

[0032] 本发明所采用的化学镀促进剂, 为本领域技术人员公知的各种化合物, 可直接采用商购产品, 球磨至所需粒径即可; 例如可以采用广州韦伯化工有限公司生产的 CuW_4 或 Mitsuwa Chemical Co. Ltd(三和化工)生产的 CuSeO_4 。

[0033] 本发明中所述化学镀促进剂也可以自己制备, 其制备方法为本领域技术人员公知。例如, 所述 $\text{CuGa}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 可采用如下方法制备: 58g CuO, 34g Ga_2O_3 和 14g B_2O_3 球磨, 空气中 1000 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 2h, 烧结后所得颗粒尺寸为 1.0-2.5 μm , ICPAES 测定烧结产物为 $\text{CuGa}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、类似地, 所述 CuMoO_4 也可采用如下方法制备: 36g CuO 和 65g MoO_3 高速球磨, 空气中 800 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 2h, XRD 测定烧结产物为 CuMoO_4 。

[0034] 所述热塑性 / 热固性塑料为本领域技术人员公知, 例如热塑性塑料可以为选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚芳醚、聚酯酰亚胺、聚碳酸酯 (PC)、聚碳酸酯 / (丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯) 合金 (PC/ABS)、聚苯醚 (PPO)、聚苯硫醚 (PPS)、聚酰亚胺 (PI)、聚砜 (PSU)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚苯并咪唑 (PBI) 或液晶聚合物 (LCP) 中的一种或多种。其中, 聚烯烃可以为聚苯乙烯 (PS)、聚丙烯 (PP)、聚甲基丙烯酸甲酯或聚 (丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯)。聚酯可以为聚对苯二甲酸环己烷对二甲醇酯 (PCT)、聚间苯二甲酸二烯丙酯 (PDAIP)、聚对苯二甲酸二烯丙酯 (PDAP)、聚萘二酸丁醇酯 (PBN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)。聚酰胺可以为聚己二酰己二胺 (PA-66)、聚壬二酰己二胺 (PA-69)、聚丁二酰己二胺 (PA-64)、聚十二烷二酰己二胺 (PA-612)、聚癸二酰己二胺 (PA-610)、聚癸二酰癸二胺 (PA-1010)、聚十一酰胺 (PA-11)、聚十二酰胺 (PA-12)、聚辛酰胺 (PA-8)、聚 9-氨基壬酸 (PA-9)、聚己内酰胺 (PA-6)、聚对苯二甲酰苯二胺 (PPTA)、聚间苯二甲酰己二胺 (MXD6)、聚对苯二甲酰己二胺 (PA6T) 或聚对苯二甲酰壬二胺 (PA9T)。液晶聚合物 (LCP) 是本领域技术人员公知的一种由刚性分子链构成的、在一定物理条件下既有液体流动性又有晶体物理性能各向异性状态 (即液晶态) 的高分子物质。所述热固性塑料可以选自酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺 - 甲醛树脂、环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯的一种或多种。

[0035] 成型的方法可采用现有技术中的各种成型方法, 先将化学镀促进剂、热塑性 / 热固性塑料聚合物树脂混合均匀, 采用密炼机、单螺杆或双螺杆挤出机、混料机等常用塑料混配机械制备塑料组合物, 然后经过注塑、吹塑、挤出或热压挤出设备, 制造各种所需形状的塑料基体。

[0036] 以塑料基体的质量为基准, 化学镀促进剂的含量为 1-40%, 优选为 1-30%, 更优选为 2-15%。

[0037] 为提高本发明所采用的塑料基体的各种性能, 所述塑料基体中还可以含有抗氧化

剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料。所述抗氧化剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料均为本领域技术人员共公知,可直接采用商购产品。本发明中,将所述抗氧化剂、光稳定剂、润滑剂、无机填料与化学镀促进剂、热塑性 / 热固性塑料聚合物树脂混合均匀后,一并成型得到塑料基体。

[0038] 以塑料基体的质量为基准,抗氧化剂的含量可以为 0.01-2%,所述光稳定剂的含量可以为 0.01-2%,润滑剂的含量可以为 0.01-2%,无机填料的含量为 1-70%。

[0039] 抗氧化剂可以提高塑料基体的抗氧化性能。所述抗氧化剂为本领域技术人员所公知,例如可以选自 Ciba 公司的抗氧化剂 1098、1076、1010、168。光稳定剂可以提高塑料基体的光稳定性。所述光稳定剂可以为各种公知的光稳定剂,优选为受阻胺类光稳定剂,例如可以选自 Ciba 公司的光稳定剂 944。

[0040] 所述润滑剂能提高塑料的流动性,从而使塑料基体混合得更均匀。所述润滑剂可以选自甲基聚硅氧烷、乙烯 / 醋酸乙烯的共聚蜡 (EVA 蜡)、聚乙烯蜡以及硬脂酸盐中的一种或多种。

[0041] 无机填料可以为滑石粉、碳酸钙、玻璃纤维、硅酸钙纤维、氧化锡或炭黑。其中,玻璃纤维可以加深激光照射后塑料基体凹陷的深度,有利于化学镀铜中铜的粘附;氧化锡尤其是纳米氧化锡或炭黑可以增加激光的能量利用率。所述无机填料还可以为玻璃微珠、硫酸钙、硫酸钡、二氧化钛、珠光粉、硅灰石、硅藻土、高岭土、煤粉、陶土、云母、油页岩灰、硅酸铝、氧化铝、碳纤维、二氧化硅或氧化锌。所述无机填料中优选不含有 Cr 等对环境和人体有害的元素。

[0042] 本发明中,化学镀促进剂均匀分布于塑料基体中,所以化学镀促进剂与塑料基体的附着力非常高,而后续化学镀直接在所述化学镀促进剂表面进行,因此,使得最后形成的金属镀层与塑料基体的附着力也非常高。

[0043] 根据本发明提供的制备方法,激光针对塑料基体表面的选定区域进行照射,通过激光气化,在塑料基体表面形成图形。激光照射塑料基体表面的选定区域,该选定区域内塑料基体中的聚合物树脂气化,从而将化学镀促进剂暴露出来。所采用激光设备可为通用的红外激光器,例如 CO₂ 激光打标机。所述激光的波长为 157nm-10.6 μ m,扫描速度为 500-8000mm/s,步长为 3-9 μ m,延时为 30-100 μ s,频率为 30-40KHz,功率为 3-4W,填充间距为 10-50 μ m。本发明中,对激光的能量要求较低,仅需气化塑料基体表面露出化学镀促进剂即可,而无需还原化学镀促进剂为金属单质。

[0044] 所述选定区域可以为塑料基体的整个表面;也可根据实际需要为塑料基体表面的部分区域,激光照射完成后从而在该部分区域形成所需图形。

[0045] 一般成型后的塑料基体的厚度为 500 μ m 以上,激光气化时一般蚀刻掉的塑料基体厚度为几微米至十几微米,从而使得塑料基体中的化学镀促进剂暴露出来,塑料基体表面的选定区域形成为微观上为具有高低不平的空隙的粗糙表面结构。在后续的化学镀铜 / 镍时,铜 / 镍就内嵌到粗糙表面的孔隙中,从而与塑料样品之间形成很强的结合力。

[0046] 本发明中,塑料基体的激光照射的选定区域,塑料气化会生产烟雾。为防止烟雾落下来遮盖住化学镀催化剂,可为激光器配置抽风装置,将烟雾尽量抽走,也可在激光照射完成后超声清洗塑料基体。

[0047] 根据本发明提供的制备方法,激光照射后,选定区域的塑料基体表面裸露出化学

镀促进剂,然后在该化学镀促进剂表面进行化学镀铜或化学镀镍。所述进行化学镀铜或化学镀镍的方法为本领域技术人员常用的化学镀方法,例如可以将经过激光照射后的塑料基体与化学镀铜液或化学镀镍液接触。

[0048] 塑料基体中裸露出的化学镀促进剂,与化学镀铜液或化学镀镍液接触之后,化学镀促进剂能促进化学镀液中的铜离子或镍离子发生还原反应,生成金属铜或镍颗粒,包裹于化学镀促进剂表面,并互相连接形成一层致密的铜镀层或镍镀层,从而在塑料基体的选定区域快速形成第一层镀层。

[0049] 为了提高镀层的表面装饰性、实用性以及耐腐蚀性,还可以在铜镀层或镍镀层表面继续进行至少一次化学镀和/或电镀,最后得到所述金属层。

[0050] 例如,在化学镀促进剂表面进行化学镀镍,在塑料基体的选定区域形成镍镀层后,还可以通过现有技术中公开的方法继续在镍镀层上形成其他金属镀层。所述现有技术常规的方法包括化学镀、电镀。优选情况下,可以在镍镀层表面继续进行一次化学镀铜,在镍镀层表面形成铜镀层;再进行一次化学镀镍,得到复合金属层,该复合金属层从里至外具有 Ni-Cu-Ni 结构。更优选情况下,在复合金属层表面通过闪镀金层,使塑料基体表面的金属层从里至外具有 Ni-Cu-Ni-Au 结构。

[0051] 在化学镀促进剂表面进行化学镀铜,在塑料基体的选定区域形成铜镀层后,也可以采用现有技术中公开的方法继续在铜镀层上形成其他金属镀层。优选情况下,为了防止塑料基体表面的铜镀层被氧化,可继续进行一次化学镀镍,在铜镀层表面形成一层镍镀层,得到的塑料基体表面的金属层从里至外具有 Cu-Ni 结构。更优选情况下,在 Cu-Ni 金属层表面通过闪镀金层,使塑料基体表面的金属层从里向外具有 Cu-Ni-Au 结构。

[0052] 本发明中,具有 Ni-Cu-Ni、Ni-Cu-Ni-Au、Cu-Ni 或 Cu-Ni-Au 结构的金属层中,各种 Ni 层的厚度为 0.1-50 μm ,优选为 1-10 μm ,更优选为 2-3 μm ;铜层厚度为 0.1-100 μm ,优选为 1-50 μm ,更优选为 5-30 μm ;Au 层的厚度为 0.01-10 μm ,优选为 0.01-2 μm ,更优选为 0.1-1 μm 。

[0053] 其中,所采用的化学镀铜液、化学镀镍液、电镀液铜液或电镀镍液、闪镀金层采用的镀金液均采用本领域技术人员常用的各种镀液。例如,所述化学镀铜液含有铜盐和还原剂,pH 值为 12-13,所述还原剂能够将铜盐中铜离子还原为铜单质,还原剂可以为乙醛酸、胼和次亚磷酸钠中的一种或几种。所述化学镀铜也还可直接采用现有技术中公开的镀铜液,例如《表面技术》2002 年 12 月,第 31 卷第 6 期中公开的一种镀液:CuSO₄·5H₂O 0.12mol/L,Na₂EDTA·2H₂O 0.14mol/L,亚铁氰化钾 10mg/L,2,2'-联吡啶 10mg/L,乙醛酸(HCOCOOH)0.10mol/L,并用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节镀液的 pH 值为 12.5-13。另外,化学镀铜后如果觉得铜镀层厚度不足,还可进行电镀铜。化学镀镍也可采用现有技术中的镀镍液,例如其组成为:硫酸镍:23g/l,次亚磷酸钠:18g/l,乳酸:20g/l,苹果酸:15g/l,用 NaOH 调节 pH 为 5.2,温度:85-90℃。

[0054] 本发明中,在化学镀促进剂表面进行化学镀铜或化学镀镍的时间没有限制。优选情况下,在化学镀促进剂表面化学镀铜的时间为 10-240 分钟;在化学镀促进剂表面化学镀镍的时间为 8-15 分钟。

[0055] 在镍镀层上闪镀金层的方法也为本领域技术人员所公知,本发明中不再赘述。其中闪镀金层时采用的镀金液可直接采用深圳精研创化工公司的 BG-24 中性镀金液。

[0056] 塑料基体表面未被激光照射的区域,无化学镀促进剂存在,且其表面远不如激光照射的选定区域表面粗糙,所以其金属化学沉积的速度非常慢且附着力很低,化学镀时基本没有金属沉积,若有少部分沉积但可轻易擦拭掉,从而实现本发明的直接在塑料表面选择性金属化的目的,并得到本发明提供的塑料制品。

[0057] 所述塑料制品包括塑料基体和位于塑料基体表面形成图案的金属层。所述金属层从里到外为 Ni-Cu-Ni 层、Ni-Cu-Ni-Au 层、Cu-Ni 层或 Cu-Ni-Au 层。

[0058] 以下将结合实施例对本发明进行更详细地说明。实施例中所用原料均由商购得到。

[0059] 实施例 1

[0060] (1) 将 $\text{CuFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 放入高速球磨机内,球磨 10 小时至粉末平均粒径为 700nm;将 PP 树脂、 $\text{CuFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、硅酸钙纤维和抗氧化剂 1010,按照质量比为 100 : 10 : 30 : 0.2 采用高混机混合后,用双螺杆挤出机(南京橡塑机械厂)挤出造粒、注塑成型为 LED 灯电路板载体。

[0061] (2) 采用红外激光器(泰德,DPF-M12)照射 LED 灯电路板载体的选定区域,在该选定区域打印出金属线路图形,激光参数为:波长 1064nm,扫描速度 1000mm/s,步长 $9\mu\text{m}$,延时 $30\mu\text{s}$,频率 40KHz,功率 3W,填充间距 $50\mu\text{m}$;激光照射完成后,超声清洗该塑料载体表面。

[0062] (3) 浸入化学镀镍液中 10 分钟,形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的镍层;浸入化学镀铜液中 4 小时,形成厚度为 $13\mu\text{m}$ 的铜层;再浸入化学镀镍液 10 分钟,形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的镍层;最后闪镀 0.03 微米厚的金层。其中,化学镀铜液: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.12mol/L, $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.14mol/L, 亚铁氰化钾 10mg/L, 2,2'-联吡啶 10mg/L, 乙醛酸 (HCOCOOH) 0.10mol/L, 并用 NaOH 和 H_2SO_4 调节镀液的 pH 值为 12.5-13;化学镀镍液:硫酸镍:23g/l, 次亚磷酸钠:18g/l, 乳酸:20g/l, 苹果酸:15g/l, 用 NaOH 调节 pH 为 5.2;闪镀金液采用深圳精研创化工公司公司的 BG-24 中性镀金液。

[0063] 通过上述步骤,得到本实施例的用作 LED 灯电路板载体的塑料制品。

[0064] 实施例 2

[0065] 采用与实施例 1 相同的方法制备本实施例的塑料制品,不同之处在于:

[0066] 步骤 (1) 中,将 CuB_2O_4 球磨至平均粒径为 800nm,干燥;将 PEEK 树脂、 CuB_2O_4 、玻璃纤维和抗氧化剂 168 按质量比为 100 : 20 : 30 : 0.2 混合后,挤出造粒再注塑成型为汽车发动机电子连接器外壳;

[0067] 步骤 (3) 中,化学镀的顺序为:先化学镀镍 8 分钟形成 $2\mu\text{m}$ 厚的镍层,再化学镀铜 4 小时形成 $13\mu\text{m}$ 厚的铜层,再化学镀镍 10 分钟形成 $3\mu\text{m}$ 厚镍层,最后闪镀 $0.03\mu\text{m}$ 厚的金层。

[0068] 通过上述步骤,得到本实施例的用作汽车发动机电子连接器外壳的塑料制品。

[0069] 实施例 3

[0070] 采用与实施例 1 相同的方法制备本实施例的塑料制品,不同之处在于:

[0071] 步骤 (1) 中,将 CuWO_4 球磨至平均粒径为 800nm,干燥;将 PES 树脂、 CuWO_4 、钛酸钾晶须、抗氧化剂 1010 和聚乙烯蜡按质量比为 100 : 10 : 30 : 0.2 : 0.1 混合后,挤出造粒再注塑成型为电子连接器壳体;

[0072] 步骤(3)中,化学镀顺序为:先化学镀铜3小时形成 $5\mu\text{m}$ 厚的铜层,再化学镀镍10分钟形成 $3\mu\text{m}$ 厚的镍层。

[0073] 通过上述步骤,得到本实施例的用作电子连接器壳体的塑料制品。

[0074] 实施例4

[0075] 采用与实施例1相同的方法制备本实施例的塑料制品,不同之处在于:

[0076] 步骤(1)中,将 $\text{CuMo}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 球磨至平均粒径为 900nm ,干燥;将PC树脂、 $\text{CuMo}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、抗氧化剂1076和聚乙烯蜡按质量比为 $100:10:0.2:0.1$ 混合后,挤出造粒,中空吹塑成型汽车电子零部件的外壳;

[0077] 步骤(3)中,化学镀的顺序为:先化学镀镍10分钟形成 $3\mu\text{m}$ 厚的镍层,再化学镀铜2小时形成 $6\mu\text{m}$ 厚的铜金属层,最后化学镀镍12分钟形成 $4\mu\text{m}$ 厚的保护用的金属镍层。

[0078] 通过上述步骤,得到本实施例的用作汽车电子零部件的外壳的塑料制品。

[0079] 实施例5

[0080] 采用与实施例1相同的方法制备本实施例的塑料制品,不同之处在于:

[0081] 步骤(1)中,将 $\text{CuNi}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 球磨至平均粒径为 900nm ,干燥;将PPO树脂、 $\text{CuNi}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、硅酸钙纤维、抗氧化剂1076和聚乙烯蜡按质量比为 $100:10:10:0.2:0.1$ 采用高混机混合,然后用双螺杆挤出机造粒,再通过注塑成型,制作太阳能电池户外连接器外壳;

[0082] 步骤(3)中,化学镀的顺序为:先化学镀镍8分钟形成 $2\mu\text{m}$ 厚的镍层,再化学镀铜4小时形成 $15\mu\text{m}$ 厚的铜层,然后化学镀镍10分钟形成 $3\mu\text{m}$ 厚的镍层,最后闪镀 $0.03\mu\text{m}$ 厚的金层。

[0083] 通过上述步骤,得到本实施例的用作太阳能电池户外连接器外壳的塑料制品。

[0084] 实施例6

[0085] (1)将 58g CuO , $34\text{g Ga}_2\text{O}_3$ 和 $14\text{g B}_2\text{O}_3$ 粉末混合均匀,在蒸馏水中球磨12h,烘干过筛后于 1000°C 预烧2h;经高速球磨至粉末平均粒径为 900nm ,烘干;XRD和ICP-AES分析产物为 $\text{CuGa}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 。

[0086] (2)将PPS树脂、 $\text{CuGa}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、抗氧化剂1076和聚乙烯蜡按质量比为 $100:10:0.2:0.1$ 混合后,挤出造粒,通过注塑成型,制作电子连接器的壳体。

[0087] (3)采用与实施例1中步骤(2)相同的方法在电子连接器壳体上打印出金属线路图形。

[0088] (4)化学镀顺序:先化学镀铜3小时形成 $12\mu\text{m}$ 厚的铜层,然后化学镀镍10分钟形成 $3\mu\text{m}$ 厚的镍层。

[0089] 通过上述步骤,得到本实施例的电子连接器壳体的塑料制品。

[0090] 实施例7

[0091] (1)将 36g CuO 和 65g MoO_3 粉末混合均匀,在蒸馏水中球磨12h,烘干过筛后于 800°C 预烧2h;经高速球磨至粉末平均粒径为 900nm ,烘干;XRD分析产物为 CuMoO_4 。

[0092] (2)将PA6T树脂、 CuMoO_4 、抗氧化剂1076和聚乙烯蜡按质量比为 $100:10:0.2:0.1$ 混合后,挤出造粒,通过注塑成型,制作汽车发动机的电子连接器外壳。

[0093] (3)采用与实施例1中步骤(2)相同的方法在汽车发动机的电子连接器外壳上打

印出金属线路图形。

[0094] (4) 化学镀顺序：先化学镀镍 8 分钟形成 $2\ \mu\text{m}$ 厚的镍层，再化学镀铜 4 小时形成 $15\ \mu\text{m}$ 厚的铜金属层，然后化学镀镍 10 分钟形成 $3\ \mu\text{m}$ 厚的镍层，最后闪镀 $0.03\ \mu\text{m}$ 厚的金层。

[0095] 通过上述步骤，得到本实施例的用作汽车发动机电子连接器外壳的塑料制品。