



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0096486  
(43) 공개일자 2020년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 18/20 (2006.01) B05D 3/10 (2006.01)  
C23C 18/16 (2006.01) C23C 18/24 (2006.01)  
C23C 18/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C23C 18/2086 (2013.01)  
B05D 3/101 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7011757  
(22) 출원일자(국제) 2018년09월06일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2020년04월23일  
(86) 국제출원번호 PCT/ES2018/070575  
(87) 국제공개번호 WO 2019/063859  
국제공개일자 2019년04월04일  
(30) 우선권주장  
P201731155 2017년09월28일 스페인(ES)

(71) 출원인  
아반차레 이노베시온 테크놀로히카 에스.엘.  
스페인 26370 나바레테 아베니다 엘렌티스까레스 4-6

에스알지 글로벌 리리아, 에스.엘.  
스페인 46160 리리아 발렌시아 카레테라 데 발렌시아 아데뮤즈 피.케이. 30,5

(72) 발명자  
고메쓰 꼬르돈 홀리오  
스페인 26003 로그로뇨 아베. 호르헤 비곤 16 7<sup>o</sup> 이쎬타꾸

페레스 마르띠네즈 하비에르  
스페인 26140 라르데로 프라베시아 아베. 마드리드 에네<sup>o</sup>8 까사 6

오따뇨 히메네즈 루이스  
스페인 26004 로그로뇨 마드레 데 디오스 15 1<sup>o</sup> 데

(74) 대리인  
양영준, 노대웅

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **중합체 재료를 코팅하기 전에 매염하기 위한 제형**

**(57) 요약**

본 발명은 Cr(III) 양이온의 염 및/또는 착물의 사용에 기초한, 종래 기술에 공지되고 기재된 기술을 사용한 중합체의 금속화 또는 코팅 이전의 중합체의 에칭 처리 베스(bath)의 새로운 제형에 관한 것이다. 본 발명의 제형은, 산소, 황 또는 질소 원자 또는 이들 원자 중 몇몇을 통해 크롬에 배위되는 적어도 하나 또는 수 개의 한자리, 두자리, 세자리, 네자리, 다섯자리, 여섯자리 또는 가교 리간드에 Cr(III)이 배위되는 Cr(III) 염 및/또는 착물을 포함한다. 일단 중합체 조각이 상기에 기재된 에칭 제형으로 에칭되면, 금속화의 경우에 화학 및 도금 베스를 통해, 또는 페인트 또는 다른 유기 코팅을 통해 금속 코팅이 적용된다.

(52) CPC특허분류

*C23C 18/1653* (2013.01)

*C23C 18/24* (2013.01)

*C23C 18/30* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Cr(III) 배위 착물의 사용에 기초한 화학적 공정을 통한, 열가소성 물질, 열안정한 물질(thermostables), 또는 탄성중합체를 포함하는 중합체 재료의 산 에칭 제형의 용도로서, 화학 배스 또는 유기 코팅의 적용을 통해 이들을 금속화하는 것이 목적이고, 에칭 배스 내의 산의 농도는 10% 내지 98%일 수 있는, 용도.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 크롬(III) 착물은 산소, 황 또는 질소 원자를 통해 또는 이들 원자 중 몇몇을 통해 크롬에 배위되는 적어도 하나 또는 수 개의 한자리, 두자리, 세자리, 네자리, 다섯자리, 여섯자리 또는 가교 리간드의 사용에 기초하는, 용도.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 리간드는 포르메이트, 아세테이트, 프로파노네이트, 부타노에이트, 벤조에이트, 페닐 아세테이트, 페닐 프로피오네이트, 시아나메이트, 알킬 벤조에이트, 피루베이트, 레블리네이트, 시트레이트, 아이소시트레이트, 아코니테이트, 트라이멜리테이트, 글리시네이트, 말리네이트, 류시네이트, 트레오니네이트, 라이시네이트, 트립토판네이트, 히스티다네이트, 펜리 알라니네이트, 아이소류시네이트, 아르기니네이트, 메티오니네이트, 알라니네이트, 프롤리네이트, 세리네이트, 시스테인네이트, 아스파라기네이트, 글루타미네이트, 티로시네이트, 아스파르테이트, 폴리아스파르테이트, 글루타메이트, 시스테인네이트, 호모시스테인네이트, 오르니티네이트, 니코티네이트, 옥살레이트, 프로파노다이오에이트, 부탄다이오에이트, 펜타노다이오에이트, 헥사노다이오에이트, 말레에이트, 푸마레이트, 프탈레이트, 아이소프탈레이트, 테레프탈레이트, 타르트레이트, 이타코네이트, 메사코네이트, 시트라코네이트, 글리콜레이트, 락테이트, 만델레이트, 살리실레이트, 글루코네이트, 에틸렌다이아민테트라아세테이트, 니트릴로트라이아세테이트, 이미노다이석시네이트, 에틸레노다이아민 다이석시네이트, 메틸글리신다이아세테이트, N,N, 글루타메이트 다이아세테이트, 사이클로헥실렌다이니트릴로테트라아세테이트, 다이에틸레노트라이아미나펜타아세테이트, 아미노에틸에틸렌글리콜테트라아세테이트, 트라이에틸렌테트라아미나헥사아세테이트, 다이하이드록시에틸글리시네이트, 이미노다이아세테이트, 옥사메이트, 니트릴로트라이프로피오네이트, 에틸레노다이아민다이프로피오네이트, 티오다이프로피오네이트, 다이티오다이프로피오네이트, 아미노프로파노네이트, 아미노펜타노에이트, 아미노헥사노에이트, 2-아미노벤조에이트, 3-아미노벤조에이트, 4-아미노벤조에이트, 3-사이클로헥실아민-프로필아민, 에틸레노다이아민, 1,3-다이아미노프로판, 다이메틸아미노프로필아민, 다이에틸아미노프로필아민, 비스(3-아미노프로필)-메틸아민, 다이에틸레노트라이아민, 다이프로필레노트라이아민, 트라이에틸렌테트라아민, 테트라에틸레노펜타아민, 폴리아민, 3-(2-아미노에틸)아미노-프로필아민, N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸레노다이아민, 네오펜탄테 다이아민, 사이클로헥사노다이아민, 헥사노-1,6-다이아민, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸-이미다졸, N-(3-아미노프로필)-이미다졸, 피라졸, 니시안아미드, 바이피리딘, 페난트롤린, 바람직하게는 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 글리시네이트, 아르기니네이트, 아스파르테이트, 폴리아스파르테이트, 글루타메이트, 니코티네이트, 옥살레이트, 프로판다이오에이트, 부탄다이오에이트, 펜타다이오에이트, 헥사다이오에이트, 말레에이트, 푸마레이트, 프탈레이트, 살리실레이트, 타르트레이트, 시트레이트, 글리콜레이트, 락테이트, 글루코네이트, 에틸렌다이아민테트라아세테이트, 니트릴로트라이아세테이트, 2-아미노벤조에이트, 더욱 바람직하게는 옥살레이트, 프로판다이오에이트, 부탄다이오에이트, 말레에이트, 푸마레이트, 프탈레이트, 글리콜레이트, 락테이트, 살리실레이트, 글리시네이트, 글루타메이트 또는 이들의 블렌드 중에서 발견되는, 용도.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 존재하는 Cr(III) 착물의 농도는 2 mM 내지 2 M, 더욱 바람직하게는 5 mM 내지 1 M, 더욱 더 바람직하게는 0.01 M 내지 0.4 M의 범위인, 용도.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 산은 황산, 아미노황산(설파산), 인산, 이중인산, 메타인산, 폴리인산, 메탄설폰산, 에탄설폰산, 프로판설폰산, 벤젠설폰산, 톨루엔설폰산, 큐멘설폰산, 알킬 벤젠설폰산, 모노알

킬 인산, 다이알킬 인산, 이세티온산, 과염소산, 염소산, 질산, 트라이플루오로메타선폰산, 트라이플루오르아세트산, 테트라플루오로붕산, 헥사플루오로인산, 헥사플루오로규산, 플루오르화수소산, 붕산 또는 이들의 블렌드; 바람직하게는 황산, 아미노황산(설파산), 인산, 이중인산, 메타인산, 폴리인산, 메탄선폰산, 에탄선폰산, 프로판선폰산, 벤젠선폰산, 톨루엔선폰산, 큐멘선폰산, 알킬 벤젠선폰산, 모노알킬 인산, 다이알킬 인산 또는 이들의 블렌드, 더욱 바람직하게는 황산, 인산 또는 이들의 블렌드일 수 있는, 용도.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 산의 중량 백분율은 20% 내지 98%, 더욱 바람직하게는 40% 내지 95%, 더욱 더 바람직하게는 55% 내지 92%인, 용도.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 작업 온도는 10℃ 내지 95℃, 더욱 바람직하게는 15℃ 내지 80℃, 더욱 더 바람직하게는 20℃ 내지 70℃ 인, 용도.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 에칭 시간은 30초 내지 1시간, 더욱 바람직하게는 1분 내지 45분, 더욱 더 바람직하게는 2분 내지 30분인, 용도.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 재료의 유기 코팅은 페인트, 바니시(vernish) 또는 다른 유기 코팅에 의한 것인, 용도.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 Cr(III) 양이온의 염 및/또는 착물의 사용에 기초한, 종래 기술에 공지되고 기재된 기술을 사용한 중합체의 금속화 또는 코팅 이전의 중합체의 에칭 처리 배스(bath)에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 현재, 중합체 도우(dough) 내에 무기 로드(load) 및 다른 첨가제를 사용하거나 사용하지 않는, 중합체, 주로 ABS 및 그 블렌드, 예를 들어, ABS-폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 열안정한 물질(thermostables)의 전처리 배스, 처리 및 에칭의 기술 개발 및 산업 응용은 산화 상태 VI의 크롬 염을 함유하는 수성 배스의 사용에 기초한다. 배스는 일반적으로 황산 및 크롬(VI) 화합물, 주로 크롬산, 삼산화크롬 또는 다이크로메이트를 최대 400 g/l의 농도로 함유한다.

[0003] 이러한 표면 처리 공정 또는 에칭은 초기 핵심 처리이며, 이어서 무전해 니켈, 구리, 구리 전착, 니켈 및 심지어 크롬 마무리의 활성화, 가속화, 침착의 다수의 기능성 층의 시스템이, 그들의 상응하는 중간 세척과 함께 적용되며, 이는 그 표면 상에서 플라스틱이 금속화되게 한다.

[0004] 유기 또는 페인팅된 코팅의 경우, 전술된 에칭 표면 처리의 초기 핵심 공정 후에, 종래 기술에서 현재 이용가능한 상이한 방법들 중 하나를 사용하여 플라스틱을 코팅하거나 페인팅한다.

[0005] 적절한 전처리 또는 에칭과 일부 추가의 이상적인 처리의 조합만이 필요한 각각의 응용에 대한 모든 핵심 필수요건을 제공하며, 초기 에칭 처리는 전체 공정의 필수 인자이다.

[0006] 에칭에 사용되는 산화 상태 VI의 크롬 염은 인간에게 독성 및 발암성인 것으로 입증되었으며, 이는 이들 크롬(VI) 염의 임의의 사용 및 구체적으로 중합체 처리 및 에칭 배스에서 그의 사용을 대체하는 데 있어서의 관심으로 이어졌다.

[0007] 미국 특허 제8603352B1호 및 미국 특허 출원 공개 제20130186774호에 나타난 바와 같이, Cr(VI) 염을 함유하는 배스를, 산성 및 염기성 매질 둘 모두 중의 다른 화학적 산화제, 주로 Mn(VII), Mn(VI)의 염 및 심지어 Mn(II)의 염으로 대체하는 데 대한 상이한 선택사항들이 제안되어 왔다.

[0008] 그러나, Mn 염에 기초한 이들 시스템은 중합체 조각의 금속화 또는 나중의 코팅에 있어서 동일한 접촉 결과를

생성하지 않으며, Mn 염의 환원 생성물을 제거할 필요가 있기 때문에 매우 복잡한 세척을 필요로 한다. 배스는 또한 시간 경과에 따라 불안정해지며 산업적 응용에서 짧은 시간 동안 지속된다.

[0009] 대안적으로, 독일 특허 제19740431C1호에서와 같이 과산화수소, 미국 특허 제6559242B1호에서와 같이 철 및/또는 구리의 과산화물 및 염, 전이 금속의 클로라이드 리간드를 갖는 음이온성 착물(미국 특허 제4568571A호), 유기 용매 중의 전이 금속의 유기금속 화합물(유럽 특허 EP0081129A1호), 및 다소 산성인 수성 매질 중의 착물을 사용하지 않는 전이 금속의 클로라이드 또는 니트레이트의 염(미국 특허 출원 공개 제20070099425A1호)에 기초한 시스템이 제안되어 왔다.

[0010] 현재 어떤 경우에도, Cr(VI) 염에 기초한 처리를 통해 얻어질 수 있는, 특히 자동차 부문에 의해 요구되는 최종 접착 요건에 적용가능한 결과가 얻어지지 않는 것이다. 이러한 주제에 대한 리뷰 논문이 최근에 공개되었다: 문헌 [Plating on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastic: A review. Journal of Materials Science 2016, 51, 3657-3674]. 따라서, 중합체 상의 다른 종류의 금속화 또는 코팅의 접착 결과, 사용 및 시간 경과에 따른 배스의 안정성, 안전성 특징, 사람 및 환경에 대한 비-독성, 회수의 용이성, 그러한 처리 배스의 환경적으로 적절한 조건에서의 재활용 또는 제거, 및 Cr(VI) 무함유의 관점에서 효율적인 에칭 배스가 종래 기술에서 필요하다.

**발명의 내용**

[0011] 발명의 목적

[0012] 본 발명의 목적은 산성 매질 중에 크롬(III) 착물 및/또는 염을 함유하는 수용액의 사용을 통한 중합체의 전처리, 처리 및/또는 에칭이다.

[0013] 본 발명은, 염처럼 첨가되며 산소, 황 또는 질소 원자를 통해 크롬에 배위되는 적어도 하나 또는 수 개의 한자리, 두자리, 세자리, 네자리, 다섯자리, 여섯자리 또는 가교 리간드에 화학적으로 배위된 Cr(III) 양이온을 사용하는 것에 기초한다.

[0014] 유기 중합체에 이러한 처리를 적용하여 그의 표면을 물리적으로 및 화학적으로 개질하여, 중합체의 표면 상에서, 종래 기술에 현재 기재된 기술을 통해 접촉되거나 금속화될 수 있는 코팅을 제조하는 것이 가능하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 화학 배스를 통해 또는 유기 코팅을 사용하여 중합체를 금속으로 코팅하는 것은, 코팅될 중합체의 표면이 최종 제품의 적용 요건을 충족시키기 위해 충분히 접촉성으로 되도록 사전 에칭 처리를 필요로 한다.

[0016] 이러한 에칭 처리 공정이 사용되는 중합체는 열가소성 물질, 예를 들어 ABS, 폴리카르보네이트와 같은 다른 중합체와의 ABS 블렌드, 폴리아미드, PVC, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리올레핀, 열안정한 물질, 예를 들어 에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 비닐 에스테르 에폭시 수지 또는 탄성중합체, 예를 들어 SBR 및 EPDM 고무 또는 시장에서 입수가능한 상이한 유형의 열가소성 탄성중합체이다. 중합체는 석영, 탄산칼슘, 규회석, 실리케이트, 활석과 같은 상이한 유형의 무기 로드, 및 압출, 사출, 핫 플레이트 상에서의 성형, 또는 열안정한 물질 또는 탄성중합체에서 물체, 플레이트 또는 형태를 제조하는 데 사용되는 상이한 기술에 의한 중합체의 가공에 필요한 상응하는 첨가제를 함유할 수 있다.

[0017] 중합체 표면 처리 또는 에칭 공정은 처리 또는 에칭 배스의 조성 및 제어된 온도 및 시간에 따른 이들 배스의 작용 또는 처리와 같은 일부 사전 요건을 필요로 하는 공정이다.

[0018] 에칭 공정의 전제 조건:

[0019] 처리될 기재(substrate)의 표면에는 초기에 오염물, 그리스(grease), 부식성 생성물 및 다른 재료가 없어야 한다. 따라서, 베이스 기재의 적절한 준비가 공정 전에 권장되는 요건이지만, 엄격히 필요한 것은 아니다. 기재의 사전 준비는 종래 기술에 잘 알려져 있다.

[0020] 에칭 공정에 사용될 배스의 조성은 수성 배스이다:

[0021] 배스는 크롬(III) 착물 또는 염을 첨가함으로써 제조되며, 리간드의 산소, 황 또는 질소 원자를 통해 크롬에 배위되는 적어도 하나 또는 수 개의 한자리, 두자리, 세자리, 네자리, 다섯자리, 여섯자리 또는 가교 리간드의 사용에 기초한다.

[0022] 특히, 산화 상태 (III)의 크롬에 사용될 수 있는 리간드는 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부타노에이트, 벤조에이트, 페닐 아세테이트, 페닐 프로피오네이트, 시아나메이트, 알킬 벤조에이트, 피루베이트, 레블리네이트, 시트레이트, 아이소시트레이트, 아코니테이트, 트라이멜리테이트, 글리시네이트, 발리네이트, 류시네이트, 트레오니네이트, 라이시네이트, 트립토판네이트, 히스티딘네이트, 페닐 알라니네이트, 아이소류시네이트, 아르기니네이트, 메티오니네이트, 알라니네이트, 프롤리네이트, 세리네이트, 시스테인네이트, 아스파라기네이트, 글루타미네이트, 티로시네이트, 아스파르테이트, 폴리아스파르테이트, 글루타메이트, 시스테인네이트, 호모시스테인네이트, 오르니티네이트, 니코티네이트, 옥살레이트, 프로판다이오에이트, 부탄다이오에이트, 펜탄다이오에이트, 헥산다이오에이트, 말레에이트, 푸마레이트, 프탈레이트, 아이소프탈레이트, 테레프탈레이트, 타르트레이트, 이타코네이트, 메사코네이트, 시트라코네이트, 글리콜레이트, 락테이트, 만델레이트, 살리실레이트, 글루코네이트, 에틸렌다이아민테트라아세테이트, 니트릴로트라이아세테이트, 이미노다이석시네이트, 에틸레노다이아민 다이석시네이트, 메틸글리신다이아세테이트, N,N, 글루타메이트 다이아세테이트, 사이클로헥실렌다이니트릴로테트라아세테이트, 다이에틸레노트라이아미나펜타아세테이트, 아미노에틸에틸렌글리콜테트라아세테이트, 트라이에틸렌테트라아미나헥사아세테이트, 다이하이드록시에틸글리시네이트, 이미노다이아세테이트, 옥사메이트, 니트릴로트라이프로피오네이트, 에틸레노다이아민다이프로피오네이트, 티오다이프로피오네이트, 다이티오다이프로피오네이트, 아미노프로피오네이트, 아미노펜타노에이트, 아미노헥사노에이트, 2-아미노벤조에이트, 3-아미노벤조에이트, 4-아미노벤조에이트, 3-사이클로헥사민-프로필아민, 에틸레노다이아민, 1,3-다이아미노프로판, 다이메틸아미노프로필아민, 다이에틸아미노프로필아민, 비스(3-아미노프로필)-메틸아민, 다이에틸레노트라이아민, 다이프로필레노트라이민, 트라이에틸렌테트라민, 테트라에틸레노펜타아민, 폴리아민, 3-(2-아미노에틸)아미노-프로필아민, N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸레노다이아민, 네오펜탄테다이아민, 사이클로헥사노다이아민, 헥사노-1,6-다이아민, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸-이미다졸, N-(3-아미노프로필)-이미다졸, 피라졸, 니시안아미드, 바이피리딘, 페난트롤린 또는 이들의 블렌드이다.

[0023] 사용되는 리간드는 바람직하게는 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 글리시네이트, 아르기니네이트, 아스파르테이트, 폴리아스파르테이트, 글루타메이트, 니코티네이트, 옥살레이트, 프로판다이오에이트, 부탄다이오에이트, 펜탄다이오에이트, 헥산다이오에이트, 말레에이트, 푸마레이트, 프탈레이트, 살리실레이트, 타르트레이트, 시트레이트, 글리콜레이트, 락테이트, 글루코네이트, 에틸렌다이아민테트라아세테이트, 니트릴로트라이아세테이트, 2-아미노벤조에이트이다. 가장 많이 사용되는 리간드는 바람직하게는 옥살레이트, 프로판다이오에이트, 부탄다이오에이트, 말레에이트, 푸마레이트, 프탈레이트, 글리콜레이트, 락테이트, 살리실레이트, 글리시네이트, 글루타메이트 또는 이들의 블렌드이다.

[0024] 배스 내에 함유되는 크롬(III) 착물은, 과학 문헌에 나타나 있는 바와 같이, 예를 들어, 문헌["Complex Ions of Chromium. III. Reactions between Hexaquo chromium(III) and Oxalate Ions", Randall E. Hamm, Robert E. Davis J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, pp 3085-3089 (1953)]에 옥살레이트 유형 착물에 대해 나타나 있는 바와 같이, 상기 리간드를 사용하여 제조되고 단리된 크롬(III) 착물의 형태로 배스에 첨가될 수 있다.

[0025] Cr(III) 착물은 또한, 예를 들어 미국 특허 제3900689호에 푸마레이트 유형 착물에 대해 나타나 있는 바와 같이, 필요한 착물을 구성할 리간드 및 크롬(III) 염의 개별적인 첨가를 통해 배스 내에서 원위치에서 형성될 수 있다.

[0026] 크롬(III) 착물의 원위치 형성의 경우에, 이들 착물의 출발 염은 무기 음이온성 또는 유기 음이온성 염, 예를 들어 클로라이드, 브로마이드, 피클로레이트, 하이드록사이드, 옥사이드, 설페이트, 설파이트, 설파이드, 니트레이트, 니트라이드, 포스페이트, 다이포스페이트, 메타포스페이트, 폴리포스페이트, 보레이트, 실리케이트, 포르메이트, 아세테이트, 벤조에이트, 락테이트, 메탄설포네이트, 에탄설포네이트, 프로판설포네이트, 부탄설포네이트, 카르복실레이트, 알킬 포스페이트 또는 이들의 블렌드일 수 있다. 일단 이들 염이 수성 배스에 첨가되면, 상응하는 리간드를 그의 양성자화된 형태로, 또는 알칼리 또는 알칼리 토금속의 염의 형태로, 또는 유리된 형태로 이러한 배스에 첨가하여 착물을 형성한다. 이러한 방식으로, 예칭 배스에 필요한 크롬(III) 착물이 얻어진다.

[0027] 마지막으로, 화학 반응 또는 사용될 리간드의 환원된 형태 및 Cr(VI) 화합물의 배스에의 첨가를 통해 예칭 배스에 필요한 Cr(III) 착물을 얻는 것이 또한 가능한데, Cr(VI) 화합물은, 리간드가 환원제인 경우 착물을 형성할 리간드의 직접적인 작용을 통해, 또는 리간드에 상이한 환원제, 예를 들어 아스코르브산, 아스코르베이트, 티오설페이트, 설파이트, 설파이드, 니트레이트, 포스파이트, 하이포포스파이트, 포름알데하이드 설폭실레이트, 다이티오나이트, 옥살레이트, 알칼리 또는 알칼리 토금속의 카르복실레이트, 하이드라진 및 그 유도체, 하이드록

실아민, 또는 종래 기술에서 공지된 임의의 다른 환원제를 첨가함으로써, 산화 상태 (III)의 착물로 환원된다.

- [0028] 배스에 존재하는 Cr(III) 착물의 농도는 2 mM 내지 2 M, 더욱 바람직하게는 5 mM 내지 1 M, 더욱 더 바람직하게는 0.01 M 내지 0.4 M일 수 있다.
- [0029] 나타나 있는 Cr(III) 착물은 산성 수성 매질 중에서 사용되며, 에칭 배스에 함유된 산은 황산, 아미노황산(설파산), 인산, 이중인산, 메타인산, 폴리인산, 메탄설포산, 에탄설포산, 프로판설포산, 부탄설포산, 알칸설포산, 벤젠설포산, 톨루엔설포산, 큐멘설포산, 알킬 벤젠설포산, 모노알킬 인산, 다이알킬 인산, 이세티온산, 과염소산, 염소산, 질산, 트라이플루오로메타설포산, 트라이플루오르아세트산, 테트라플루오로붕산, 헥사플루오로인산, 헥사플루오로규산, 플루오르화수소산, 붕산 또는 이들의 블렌드일 수 있다. 바람직하게는, 에칭 배스에 존재하는 산은 황산, 인산, 이중인산, 메타인산, 폴리인산, 메탄설포산, 에탄설포산, 프로판설포산, 벤젠설포산, 톨루엔설포산, 큐멘설포산, 알킬 벤젠설포산, 모노알킬 인산, 다이알킬 인산 또는 이들의 블렌드일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 배스에 존재하는 산은 황산, 인산 또는 이들의 블렌드일 수 있다.
- [0030] 에칭 배스 내의 산의 농도는, 함유된 산의 총량을 고려하여 질량/질량 백분율로 10% 내지 98%, 바람직하게는 40% 내지 95%, 더욱 바람직하게는 55% 내지 92%일 수 있으며, 나머지는 Cr(III) 착물 및 물이다. 이러한 산 총량은 둘 이상의 산의 혼합물로 구성될 수 있다.
- [0031] 에칭 배스의 사용 온도는 10°C 내지 95°C, 더욱 바람직하게는 15°C 내지 80°C, 더욱 더 바람직하게는 20°C 내지 75°C 사이에서 변할 수 있다. 작업 온도에 도달하기 위하여, 그 목적을 위해 임의의 적절한 기술을 적용함으로써 이상적인 작업 온도가 유지될 때까지 처리 탱크를 가열하거나 냉각한다.
- [0032] 에칭 배스에서 처리될 중합체의 임의의 형상 및 크기의 조각을 30초 내지 1시간, 바람직하게는 1분 내지 45분, 또는 더욱 바람직하게는 2분 내지 30분의 기간 동안 에칭 배스 내에 침지한다.
- [0033] 본 발명에 의해 언급된 에칭 공정 후에, 현재 종래 기술에 공지되어 있는 특징을 갖는 물, 수용액 또는 유기 액체를 사용하여 필요한 세척 단계를 수행한다.
- [0034] 세척 후에, 습식 공정을 통해, 필요한 특징을 갖는 화학 배스를 통해 금속성 코팅을 얻기 위해 필요한 공정을 수행한다.
- [0035] 대안적으로, 처리된 조각 상에 바니시(varnish) 또는 페인트와 같은 중합체 코팅이 놓일 경우, 세척 후에 조각은 건조될 수 있거나 건조되지 않을 수 있다.
- [0036] **실시예**
- [0037] 하기 실시예에 사용되는 기재는 상응하는 열가소성 중합체: ABS, ABS-폴리카르보네이트, 폴리아미드 6, 20% 규회석 무기 로드를 갖는 폴리아미드 6, 폴리프로필렌, 또는 20% 활석 무기 로드를 갖는 폴리프로필렌의 사출을 통해 얻어지는 기재이다.
- [0038] 열안정한 기재는 종래 기술에 공지된 방법을 통해 경화되며; 40% 유리섬유를 갖는 불포화 폴리에스테르 수지 및 40% 유리섬유를 갖는 에폭시 수지이다.
- [0039] 모든 경우에, 기재를 에칭 전에 세척한다. 세척은 수조 내의 침지, 1% 소듐 도데실 설페이트의 수용액의 배스 내의 침지, 및 이후 2개의 수조 내의 침지에 의한 2회의 행굼에 의해 수행한다. 이러한 세척의 목적은 기재로부터 먼지 및 그리스를 제거하고/하거나 에칭을 위한 표면을 준비하는 것이다. 조각을 제조하는 공정에 따라, 이러한 세척을 피할 수 있다.
- [0040] 에칭 처리는 하기 실시예에 제시된 상응하는 배스를 이용하여 수행한다.
- [0041] 에칭 공정 후에, 수조 내의 침지에 의해 2회 더 행굼을 수행한다.
- [0042] 일단 중합체가 에칭되면, 무전해 니켈로도 알려진 자가 촉매 무전해 니켈을, 종래 기술에 공지된 공정을 통해 침착시킨다:
- [0043] 25°C에서 2분 동안 활성화제 배스 내의 침지에 의해 처리한다. 수조 내에서 행굼다. 25°C에서 2분 동안 가속화제 배스에서 처리한다. 수조 내에서 행굼다. 29°C에서 8분 동안 무전해 니켈의 금속화를 위한 배스에 침지한다. 수조 내에 침지하여 2회 세척한다.

- [0044] 유사하게, 일단 에칭이 수행되고 기체가 건조되면, 중합체를 유기 베이스 코팅 또는 페인트로 피복한다.
- [0045] 실시예 1:
- [0046] 에칭 공정에서 얻어진 결과를 참조하여, 하기 조성을 갖는 Cr(VI) 염의 사용에 기초한 배스 내에서 에칭을 수행한다:
- [0047] 에칭 배스는 380 g/L의 크롬산 및 400 g/L의 진한 황산을 함유한다.
- [0048] 에칭될 조각을 25°C의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0049] 실시예 2:
- [0050] 62% H<sub>2</sub>O; 4% 크롬 아세테이트(III); 34% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 아세테이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다.
- [0051] 에칭될 조각을 25°C의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0052] 실시예 3:
- [0053] 40% H<sub>2</sub>O; 3% 크롬 벤조에이트(III); 57% 메탄설폰산의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 벤조에이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다.
- [0054] 에칭될 조각을 25°C의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0055] 실시예 4:
- [0056] 21% H<sub>2</sub>O; 2.5% 크롬 글리시네이트(III); 65.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 글리시네이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다.
- [0057] 에칭될 조각을 25°C의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0058] 실시예 5:
- [0059] 21% H<sub>2</sub>O; 2.2% CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; 1.3% 아미노hex산산; 36.5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 39% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 아미노hex사노에이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다.
- [0060] 에칭될 조각을 25°C의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0061] 실시예 6:
- [0062] 17% H<sub>2</sub>O; 1.2% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 2.6% 시트르산; 39.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 39.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 시트레이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다.
- [0063] 에칭될 조각을 25°C의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0064] 실시예 7:
- [0065] 19% H<sub>2</sub>O; 0.8% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 1.1% 트라이에틸렌테트라민; 38.4% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 40.7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 트라이에틸렌테트라민인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다.
- [0066] 에칭될 조각을 25°C의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0067] 실시예 8:
- [0068] 18.5% H<sub>2</sub>O; 0.7% CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; 0.9% 티오다이프로피온산; 38% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 41.9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 티오다이프로피오네이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 25°C의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0069] 실시예 9:
- [0070] 18% H<sub>2</sub>O; 0.6% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0.3% 에틸렌다이아민테트라아세트산; 39.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 41.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 에틸렌다이아민테트라아세트에이트(EDTA)인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를

제조한다. 에칭될 조각을 25℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.

- [0071] 실시예 10:
- [0072] 18.3% H<sub>2</sub>O; 0.6% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0.5% 에틸렌디아민테트라아세트산 다이소듐 염; 39.2% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 41.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 에틸렌디아민테트라아세트(EDTA)인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 25℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0073] 실시예 11:
- [0074] 18% H<sub>2</sub>O; 0.6% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0.3% 에틸렌디아민테트라아세트산; 39.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 41.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 에틸렌디아민테트라아세트(EDTA)인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 40℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0075] 실시예 12:
- [0076] 18% H<sub>2</sub>O; 2% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 1% 에틸렌디아민테트라아세트산; 35.5% 메탄설폰산(물 중 75%); 43.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 에틸렌디아민테트라아세트(EDTA)인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 25℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0077] 실시예 13:
- [0078] 18% H<sub>2</sub>O; 0.6% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0.3% 푸마르산; 39.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 41.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 푸마레이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 25℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0079] 실시예 14:
- [0080] 18% H<sub>2</sub>O; 0.9% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0.6% 옥살산 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 39.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 40.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 옥살레이트 화합물인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 25℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0081] 실시예 15:
- [0082] 17.7% H<sub>2</sub>O; 1.2% Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 0.6% 옥살산 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; 39.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(75%); 40.8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 옥살레이트 화합물인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 25℃의 온도에서 15분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0083] 실시예 16:
- [0084] 18% H<sub>2</sub>O; 0.6% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.8% 살리실산; 39.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 40.9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 살리실레이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 25℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0085] 실시예 17:
- [0086] 18% H<sub>2</sub>O; 0.6% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.8% 살리실산; 39.7% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(물 중 75%); 40.9% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 살리실레이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다. 에칭될 조각을 60℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0087] 실시예 18:
- [0088] 18% H<sub>2</sub>O; 0.6% Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O; 2% 소듐 글루코네이트; 38% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (물 중 75%); 41.4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용액을 통해, 크롬과 배워된 리간드가 글루코네이트인 Cr(III) 염에 기초한 에칭 배스를 제조한다.
- [0089] 에칭될 조각을 25℃의 온도에서 3분 동안 배스 내에 넣는다.
- [0090] 중합체 상의 코팅의 접착성을 결정하는 데 일반적으로 사용되는 방법들 중 하나인 크로스 컷(cross cut) 시험(ISO 2409)을 통해, 금속화된 조각에 대해 접착 시험을 수행한다. 접착 결과는 0 내지 5로 점수를 매기며, 이

때 0은 탁월한 접착성이고, 박리 방법은 표준 DIN53494에 따른다.

[0091] 조각의 에칭 및 금속화 후에 얻어지는 금속 층의 접착 결과가 하기 표에 나타나 있다:

| 배스 예    | 중합체                 | ISO2409 | 평균 힘 (IN N/cm) |
|---------|---------------------|---------|----------------|
| 배스 예 1  | ABS                 | 0       | 8.5            |
| 배스 예 1  | ABS-폴리카르보네이트        | 0       | 4.3            |
| 배스 예 1  | 폴리아미드 6             | 1       | 2.2            |
| 배스 예 1  | 20% 규회석을 갖는 폴리아미드 6 | 0       | 3.2            |
| 배스 예 1  | 폴리프로필렌              | 4       | 0.4            |
| 배스 예 1  | 폴리프로필렌 20% 활석 로드    | 4       | 0.6            |
| 배스 예 1  | 불포화 폴리에스테르 유리섬유     | 1       | 2.1            |
| 배스 예 1  | 에폭시 유리섬유            | 0       | 3.1            |
| 배스 예 2  | ABS                 | 0       | 7.4            |
| 배스 예 2  | ABS-폴리카르보네이트        | 0       | 3.8            |
| 배스 예 3  | ABS                 | 0       | 8.1            |
| 배스 예 3  | ABS 폴리카르보네이트        | 0       | 4.2            |
| 배스 예 4  | ABS                 | 0       | 7.9            |
| 배스 예 4  | ABS 폴리카르보네이트        | 0       | 4.4            |
| 배스 예 4  | 폴리아미드 6             | 2       | 1.6            |
| 배스 예 4  | 20% 규회석을 갖는 폴리아미드 6 | 1       | 2.5            |
| 배스 예 5  | 불포화 폴리에스테르 유리섬유     | 2       | 1.3            |
| 배스 예 5  | 에폭시 유리섬유            | 0       | 4.7            |
| 배스 예 6  | ABS                 | 0       | 7.3            |
| 배스 예 7  | ABS                 | 0       | 6.9            |
| 배스 예 8  | ABS                 | 0       | 6.6            |
| 배스 예 9  | 폴리프로필렌 20% 활석       | 3       | 0.9            |
| 배스 예 10 | 폴리프로필렌 20% 활석       | 3       | 0.8            |
| 배스 예 11 | 폴리프로필렌 20% 활석       | 4       | 0.6            |
| 배스 예 12 | 폴리프로필렌 20% 활석       | 4       | 0.5            |
| 배스 예 13 | ABS                 | 0       | 8.2            |
| 배스 예 14 | ABS                 | 0       | 8.0            |
| 배스 예 14 | ABS 폴리카르보네이트        | 0       | 4.9            |
| 배스 예 14 | 20% 규회석을 갖는 폴리아미드 6 | 0       | 3.7            |
| 배스 예 14 | 폴리프로필렌 20% 활석 로드    | 3       | 1.0            |
| 배스 예 15 | ABS                 | 0       | 7.9            |
| 배스 예 16 | ABS                 | 0       | 7.5            |
| 배스 예 17 | ABS                 | 0       | 7.5            |
| 배스 예 18 | ABS                 | 0       | 7.7            |

[0092]

[0093] 배스 처리 후에 40℃에서 2시간 동안 기류에서 건조시키고, 이어서 에어브러시로 코팅함으로써 페인트 또는 유기 코팅으로 코팅된 조각을 제조한다. 사용되는 페인트는 제조업체의 권장 사항에 따라 적용되는 UV 경화 및 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트 기준으로 100% 고형물로 일컬어지는 표준 종류이다.

[0094] ISO2409 시험을 거친 페인트의 접착 결과:

| 배스 예    | 중합체           | ISO 2409 |
|---------|---------------|----------|
| 배스 예 1  | 폴리프로필렌 20% 활석 | 3        |
| 배스 예 2  | 폴리프로필렌 20% 활석 | 3        |
| 배스 예 3  | 폴리프로필렌 20% 활석 | 3        |
| 배스 예 10 | 폴리프로필렌 20% 활석 | 3        |
| 배스 예 11 | 폴리프로필렌 20% 활석 | 3        |

[0095]