

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C08J 7/14 (2006.01)
C23C 18/24 (2006.01)
C08L 59/02 (2006.01)

专利号 ZL 200380107135.8

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338121C

[22] 申请日 2003.12.17

[21] 申请号 200380107135.8

[30] 优先权

[32] 2002.12.20 [33] EP [31] 02406122.8

[86] 国际申请 PCT/US2003/040621 2003.12.17

[87] 国际公布 WO2004/058863 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.20

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·-C·波尔特纳

P·斯卡拉穆兹诺

[56] 参考文献

CN8706069 A 1988.4.27

CN1038822 A 1990.1.17

FR2703074 A1 1994.9.30

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称

蚀刻聚缩醛制品表面以制备用于后继处理的表面的方法

[57] 摘要

聚缩醛制品进行蚀刻以制备用于后续处理、特别是镀覆和涂覆的表面，其中将这些制品浸入含有以下用量和比例的四种酸和水的混合酸浴中：28—39 重量%的硫酸和 25—32 重量%的磷酸，其中硫酸与磷酸之间的重量比是 0.9—1.5；3—10 重量%的盐酸和 3—14 重量%的乙酸，其中盐酸与乙酸之间的重量比是 0.25—3.0；和 5—41 重量%的水；在 25—35℃的温度下进行长达 60 分钟。该蚀刻方法具有比现有技术方法更宽的操作范围。

1、一种蚀刻聚缩醛制品表面以制备用于后续处理的表面的方法，其中将这些制品浸入含有以下用量和比例的四种酸和水的混合酸浴中：

28-39 重量%的硫酸和 25-32 重量%的磷酸，其中硫酸与磷酸之间的重量比是 0.9-1.5；

3-10 重量%的盐酸和 3-14 重量%的乙酸，其中盐酸与乙酸之间的重量比是 0.25-3.0；和

5-41 重量%的水。

2、根据权利要求 1 的方法，其中混合酸浴含有 32-36 重量%的硫酸；27-30 重量%的磷酸，4-6 重量%的盐酸、6-10 重量%的乙酸和 18-31 重量%的水。

3、根据权利要求 1 的方法，其中硫酸与磷酸的重量比是 1.0-1.4，盐酸与乙酸的重量比是 0.4-1.0。

4、根据权利要求 3 的方法，其中硫酸与磷酸的重量比是 1.1-1.3，盐酸与乙酸的重量比是 0.5-0.6。

5、根据权利要求 1 的方法，其中混合酸浴在室温下具有 1.33-1.48g/cm³的比重。

6、根据权利要求 5 的方法，其中混合酸浴在室温下具有 1.38-1.42g/cm³的比重。

7、根据权利要求 1 的方法，其中所述制品在 20-40℃的温度下在混合酸浴中浸泡最多 60 分钟。

8、根据权利要求 7 的方法，其中所述制品在 25-35℃的温度下在混合酸浴中浸泡 5-40 分钟。

9、根据权利要求 1 的方法，其中蚀刻之后是中和步骤和清洗。

10、一种镀覆聚缩醛制品的方法，包括按照权利要求 1 的方法蚀刻制品，然后在蚀刻后的表面上直接施加镀覆。

11、一种镀覆聚缩醛制品的方法，包括按照权利要求 1 的方法蚀刻制品，然后在蚀刻后的表面上直接施加无电镀覆和在无电镀层上施加电镀。

12、一种装饰聚缩醛制品的方法，包括按照权利要求 1 的方法蚀刻制品，然后将有机涂料直接施用到蚀刻后的表面上。

13、根据权利要求 12 的方法，其中包括在涂层上涂覆清漆面涂层。

14、根据权利要求 12 的方法，包括然后通过金属真空沉积在有机涂层上涂覆金属层的步骤。

15、一种用于将聚缩醛制品表面蚀刻以制备用于后续处理的表面的混合酸蚀刻浴，含有以下用量和比例的四种酸和水：

28-39 重量%的硫酸和 25-32 重量%的磷酸，其中硫酸与磷酸之间的重量比是 0.9-1.5；

3-10 重量%的盐酸和 3-14 重量%的乙酸，其中盐酸与乙酸之间的重量比是 0.25-3.0；和

5-41 重量%的水。

16、根据权利要求 15 的混合酸蚀刻浴，其含有 32-36 重量%的硫酸；27-30 重量%的磷酸，4-6 重量%的盐酸、6-10 重量%的乙酸和 18-31 重量%的水。

17、根据权利要求 15 的混合酸蚀刻浴，其中硫酸与磷酸的重量比是 1.0-1.4，盐酸与乙酸的重量比是 0.4-1.0。

18、根据权利要求 17 的混合酸蚀刻浴，其中硫酸与磷酸的重量比是 1.1-1.3，盐酸与乙酸的重量比是 0.5-0.6。

19、根据权利要求 15 的混合酸蚀刻浴，其在室温下具有 1.33-1.48g/cm³的比重。

20、根据权利要求 19 的混合酸蚀刻浴，其在室温下具有 1.38-1.42g/cm³的比重。

蚀刻聚缩醛制品表面以制备用于后续处理的表面的方法

本申请要求 2002 年 12 月 20 日递交的 EP 申请 02406122.8 的权益，将其全部引入供参考。

技术领域

本发明涉及通过蚀刻将聚缩醛制品进行表面处理以制备用于后续处理例如镀覆和涂覆的表面。

发明背景

聚缩醛（有时称为缩醛树脂）是一种聚甲醛组合物，描述在例如美国专利 5,318,813、5,344,882 和 5,286,807 中。聚缩醛树脂特别由 E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA 以商品名 Mark DELRIN® 销售。

聚甲醛组合物（聚缩醛）通常理解为包括基于甲醛的均聚物或甲醛环状低聚物（例如三噁烷）的均聚物的组合物，其端基被酯化反应或醚化反应封端；以及甲醛的共聚物或甲醛环状低聚物的共聚物，在主链中具有含至少两各相邻碳原子的氧亚烷基，该共聚物的端基可以是羟基封端的或可以被酯化反应或醚化反应封端。

聚甲醛可以是均聚物、共聚物或其混合物。

基于具有较高分子量即 20,000-100,000 的聚甲醛的组合物用于通过对热塑性材料常用的任何技术制备半成品或最终制品，这些技术例如是压塑、注塑、挤出、吹塑、旋转模塑、熔融纺丝、模冲和热成型。由这些组合物生产的最终产品具有非常理想的物理性能，包括高刚度、强度、化学稳定性和耐溶剂性。

这里使用的聚缩醛包括具有不同组成的聚缩醛均聚物和共聚物，以及含有各种化合物作为添加剂的共混物，包括与 TPU 的共混物（美国专利 5,286,807），与 TPU 和选自苯乙烯(styrenics)、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚亚苯基醚、聚砜和丙烯酸类的无定形热塑性聚合物的共混物（美国专利 5,318,813），以及与 TPU 和包括聚酰胺、聚丙烯和聚对苯二甲酸亚烷基酯的热塑性结晶聚合物的共混物（美国专利

5,344,882)。聚缩醛通常占共混物的至少 45 重量%，对于许多应用而言占 80 重量%或 90 重量%或更多。

已经知道由聚缩醛制备的模制品（它们是高度化学稳定和结晶的）比其它模塑塑料材料更难以装饰、过度模塑(overmolding)和更特别是难以金属化(通过真空沉积)或镀覆(无电镀覆(electroless plating)或电镀)或涂覆。

金属化聚缩醛的困难例如描述在 GB-A 2 091 274 中，其中提出通过酸蚀刻进行初级表面处理，例如使用 30-60 重量%硫酸、5-30 重量%盐酸和 65-10 重量%水的混合物进行；或使用 20-50 重量%硫酸、30-50 重量%磷酸和 50-0 重量%水进行。有机酸和无机酸的混合物也可以使用。在酸蚀刻之后，这些制品浸渍在中和溶液中，用聚氨酯涂料进行底涂，通过阴极溅射进行金属化，和用丙烯酸聚氨酯涂料或丙烯酸酯涂料体系的面涂层涂覆。

法国专利说明书 FR-A-2,703,074 描述了聚缩醛制品的初级表面处理以制备用于镀覆的表面，其中用硫酸、磷酸和盐酸的混合酸浴蚀刻，其中含有 30 体积%硫酸（96/98%纯度）、20 体积%磷酸（85%纯度）、5 体积%盐酸（35/37%纯度）和 45 体积%水。该方法在 26-35℃ 的温度下操作，得到可接受的结果，显示相对于现有技术的改进。但是，该方法导致不可忽略的次品百分率，这是由于该方法具有窄的能够实现均匀蚀刻的操作范围，该方法的问题还有在模制品表面上发射蒸汽和形成盐。此外，该方法已经在小规模上成功用于镀覆由聚缩醛共聚物制成的制品，但是其在工业规模上的实施还不令人满意，这是因为受到上述限制。此外，该方法用于直接将装饰涂料施用到聚缩醛制品的用途是有问题的。

尽管目前遇到了这些困难，但是十分希望对聚缩醛制品进行表面处理，特别是对于其中表面外观重要的应用，所以需要一种制备用于后续处理的聚缩醛制品的表面的改进方法。

发明概述

本发明提供了一种蚀刻聚缩醛制品表面以制备用于后续处理例如无电镀覆、电镀、金属化、涂覆和过度模塑的表面的方法，其中将这些制品浸入含有以下用量和比例的四种酸和水的混合酸浴中：

28-39 重量%的硫酸和 25-32 重量%的磷酸，其中硫酸与磷酸之间的重量比是 0.9-1.5；

3-10 重量%的盐酸和 3-14 重量%的乙酸，其中盐酸与乙酸之间的重量比是 0.25-3.0；和

5-41 重量%的水。

通常，该方法在 20-40℃ 的温度下进行最多 60 分钟，优选在 25-35℃ 的温度下进行 5-40 分钟或 10-30 分钟，这取决于最终应用，例如镀覆或涂覆。

上述用量对应于常用商品级的给定酸的，即纯度为 95/98%、密度为约 1.83g/cm³ 的硫酸，纯度为 85%、密度为约 1.70g/cm³ 的磷酸，纯度为约 32/36%、密度为约 1.17g/cm³ 的盐酸，以及纯度为约 98%、密度为约 1.05g/cm³ 的乙酸。如果使用不同纯度/密度的酸，则可以相应地计算调整其用量。

根据本发明的蚀刻浴的混合酸组合物已经成功地用于由聚缩醛共聚物和等价均聚物模制的制品。本发明方法比现有技术的浴具有更宽的操作“范围”，对应于更有利的蚀刻作用，导致次品显著减少。增加的操作范围对应于较长的时间和因此更准确的保持蚀刻均匀的控制，所以本发明方法可以用于均匀地蚀刻宽范围的、具有不同聚缩醛组合物和具有不同的规则或复杂形状的制品，且次品较少。此外，发射的蒸汽的问题得到显著减弱，主要是由于本发明的新方法可以良好地在比现有技术浴更低的温度和/或更长的时间下操作以获得均匀的蚀刻。此外，本发明新方法已经作为预处理成功用于无电镀覆和电镀以及对于没有镀覆/金属化的涂料应用。总之，本发明的新方法在其性能和综合性方面出人预料地更好，所以可以用于更广泛的应用，且与环境相容。

优选的是，混合酸浴含有 32-36 重量%的硫酸；27-30 重量%的磷酸，4-6 重量%的盐酸、6-10 重量%的乙酸和 18-31 重量%的水。硫酸与磷酸之比优选是 1.0-1.4，更优选 1.1-1.3，盐酸与乙酸之比优选是 0.4-1.0，更优选 0.5-0.6。

蚀刻之后通常是中和步骤和清洗，聚缩醛制品然后可以用于进一步处理例如镀覆、涂覆、过度模塑或其它其中需要与聚缩醛良好粘合的工艺步骤。

本发明还涉及一种镀覆聚缩醛制品的方法，包括按照上述蚀刻制品并按照需要将这些制品进行中和/清洗，然后在蚀刻后的表面上或在涂覆于蚀刻表面上的中间涂层（例如在电镀之后的无电金属涂层）上直接施加镀覆。

本发明的另一方面是一种涂覆聚缩醛制品的方法，包括按照上述蚀刻制品并将有机涂料直接施用到蚀刻后的表面上。通常称为面涂层的清漆也可以特别涂覆到涂层表面上，得到优异的光泽、柔性、耐久性、UV 抵抗性、耐化学品性等。

本发明的另一方面是一种用于将聚缩醛制品表面蚀刻以制备用于后续处理的表面的混合酸刻蚀浴，含有上述用量和比例的给定的四种酸和水，并将进一步在下面解释。

附图简述

附图显示一组下面报告的对比实施例的结果。在附图中：

图 1 是在现有技术的蚀刻浴中蚀刻 5 分钟的聚缩醛制品的表面的 SEM 显微镜图片；

图 2 是在本发明的混合酸蚀刻浴中蚀刻 5 分钟的相同聚缩醛制品的表面的相似 SEM 显微镜图片；

图 3 是在现有技术的蚀刻浴中蚀刻 20 分钟的聚缩醛制品的表面的 SEM 显微镜图片；

图 4 是在本发明的混合酸蚀刻浴中蚀刻 20 分钟的相同聚缩醛制品的表面的相似 SEM 显微镜图片；

图 5 是由蚀刻产生的孔的估计尺寸与现有技术和本发明方法的蚀刻时间的关系图，也说明了各自的操作范围。

详细描述

如上所述，聚缩醛制品的表面被蚀刻以制备用于后续处理例如无电镀覆、电镀、金属化、涂覆和过度模塑的表面，其中将这些制品浸入含有特定用量和比例的给定的含有四种酸和水的混合酸浴中，通常在 20-40℃ 的温度进行最多 60 分钟，优选在 25-35℃ 的温度进行 5-40 分钟或 10-30 分钟，这取决于最终用途。

蚀刻处理的温度和时间是相关的。较低的温度（20-30℃）具有相

应较长的处理时间，但是具有对于模制中的偏差更大的耐性，更特别是对于由不良模塑、熔体的高温、强烈剪切、取向、流动线和/或其它模制品的缺陷引起的偏差而言，这些缺陷可能会引起聚缩醛的应力开裂。在较高的温度（从刚好低于 35℃或以上），损失了乙酸和盐酸，其需要补充以保持所需的浴组成。较高的温度导致较短的处理时间，根据聚缩醛的组成是 20 分钟或更短，但是被蚀刻的聚缩醛制品发生应力开裂的风险增加。

所述的处理时间是蚀刻浴中的浸渍时间。总处理时间由引入时间、浸入时间、用于从支架上取下制品的时间以及排干时间、用于转移到静态清洗的时间以及静态清洗时间组成。但是，在浸入时间方面，本发明方法相对于现有蚀刻方法有改进，这是通过提供更大的能够保持均匀蚀刻的操作范围来实现的。

为了对比，根据申请人的知识，最好的现有技术中，根据 FR-A-2,703,074 的混合酸蚀刻浴含有的硫酸与磷酸的体积比率是 1.5（即重量比是 1.62），含有 5 体积%的盐酸（不含乙酸）和 45 体积%的水。这种现有技术的浴具有用于获得均匀蚀刻的显著更窄的操作范围，例如在 30℃的温度下约 2 分钟到小于 10 分钟，而本发明方法是 3 到超过 30 分钟，这通过以下对比实施例得到证明。

根据本发明的蚀刻浴具有 $1.33\text{--}1.48\text{g/cm}^3$ 的计算比重，比重的最佳值是 $1.38\text{--}1.42\text{g/cm}^3$ ，特别是约 1.40 g/cm^3 。使用在 25℃下具有该比重的浴，对于大多数聚缩醛的处理时间是约 20 分钟。达到限制值 1.48g/cm^3 的高比重使得工艺容忍性降低，并与较短的处理时间和较强的蚀刻相关。接近 1.33g/cm^3 的低比重与较长的处理时间相关，导致较高的处理温度以保持可接受的较短处理时间。低比重的浴也导致聚缩醛表面的较差润湿，使得对于特定模制品不能进行蚀刻操作。

为了对比，FR-A-2,703,074 的蚀刻浴具有约 $1.45\text{--}1.47\text{g/cm}^3$ 的比重。更优选的 $1.38\text{--}1.42\text{ g/cm}^3$ 的比重范围的较低值表示当聚缩醛制品松散地浸入蚀刻浴时，例如当制品被放置在用于浸浴的篮子中时，该制品不太有浮力，这有助于降低次品百分率。

在蚀刻过程中，浴优选进行机械搅拌，例如通过使用磁力搅拌器进行，以避免产生气泡。这有助于使得制品的蚀刻均匀。

由于特定的组成，不需要在加工过程中过滤本发明的蚀刻浴。来

自聚缩醛的矿物和添加剂在从蚀刻部件的拖带中被清除。为此，建议在从蚀刻浴中取出制品之后进行静态清洗。

要蚀刻的模塑聚缩醛制品优选被连接在支架上或放置在钛篮中。支架可以用惰性 PVC 涂层涂覆，其通过不锈钢或钛夹钳与制品连接。不含死角的一些小制品可以松散地放置在钛篮中。因为聚缩醛制品的密度接近浴的低比重，所以这种松散件可以成功地被蚀刻，即使它们是自由地浸没也是如此。钛篮或被塑料涂覆的不锈钢篮可以用于盛放较大的聚缩醛制品。

聚缩醛制品可以在篮中按照相继的层按列排列，使得大表面积能在较小的浴体积中处理。与在蚀刻过程中使用单个制品容器的情况相比，这种松散排列降低了施加到聚缩醛制品上的机械应力。采用这种排列还促进了在电解之前除去不良蚀刻的制品，即在制品进行无电镀覆、然后进行电镀的情况下。相同的排列可以用于通过化学沉积预处理制品，用于随后的电镀、过度模塑或其它处理。

本发明的蚀刻浴应该被装在合适的小瓶中。建议使用被 PVDF（聚偏二氟乙烯）涂覆的增强瓶。高密度聚丙烯瓶可以用于较小的体积。在内部被钛涂覆的增强瓶也是合适的。仅仅由不锈钢制成的瓶不是合适的，因为在浴中存在盐酸。

本发明的蚀刻浴能够安全使用，并且与环境相容。由于该浴可以在较低温度下操作，所以烟气的释放减少。通过静态清洗除去的浴组分可以通过反渗透、通过离子交换方法或通过蒸发-浓缩进行循环。来自该方法的流出物可以通过简单的化学中和、然后通过过滤加压处理来处理。

下面通过实施例描述本发明。

混合酸蚀刻浴的制备

小心地将给定比例的不同酸混合以保护眼和手。最终溶液的比重通过密度仪在室温（20℃）测定是 $1.334\text{--}1.474\text{g/cm}^3$ ，更优选是 $1.38\text{--}1.42\text{g/cm}^3$ ，最好是约 1.40g/cm^3 。

所用的酸是如下的商品级产品：浓硫酸，比重是 1.83g/cm^3 ，纯度是约 95-98%；浓缩的正磷酸，比重是 1.70g/cm^3 ，纯度是约 85%；浓的盐酸，比重是 1.17g/cm^3 ，纯度是约 32-36%；和浓乙酸，纯度是约 98%，结晶级。

例如，制备具有以下组成的混合酸蚀刻浴用于下面报告的对比实验：硫酸 34.5 重量%；磷酸 29.0 重量%；盐酸 4.5 重量%；乙酸 8.5 重量%和水 23.5 重量%。在该实例中，硫酸与磷酸的重量比是 1.18，盐酸与乙酸的重量比是 0.52。

用于镀覆的聚缩醛制品的蚀刻

要镀覆的聚缩醛模制品通过将它们浸入具有表面活性剂的弱碱性 pH 的清洁浴（例如 PM 900，从 Shipley SAS, Paris, France 获得）中来清洁，在最高 50℃ 的温度下进行 2-3 分钟，然后在蚀刻之前用水清洗。

在本发明混合酸浴中进行的蚀刻方便地在 25-35℃ 进行 10-30 分钟。较冷的条件需要较长的处理时间。该溶液然后进行搅拌以均匀地蚀刻聚缩醛表面。在蚀刻过程中，为了安全和空气控制将烟气排出。

在从蚀刻浴中取出之后，将制品用水清洗，其中如果需要，酸拖带物（drag-out）可以通过反渗透来回收。这些制品然后用 20ml/l 的氨水溶液或 10g/l 的氢氧化钠溶液中和，都在室温下在搅拌的同时进行约 1 分钟。

这些制品然后用水洗涤，并在无电镀覆之前在室温下在 10% HCl 的溶液中浸泡约 1 分钟。

这些表面然后用钨胶体例如用催化剂 9F（来自 Shipley SAS）在含有 50-100ppm 钨的溶液中进行 25-28℃ 催化 1-5 分钟。当使用不同的催化剂时，调节操作条件：例如对于催化剂 DP（来自 Shipley SAS），该处理在 35-40℃ 下进行。该处理在机械搅动或搅拌下进行。

这些制品然后再次用水清洗，用促进剂例如制剂 PM 964（来自 Shipley SAS）处理以除去亚锡化合物并改进钨的催化能力。该处理在 40-45℃ 进行 2-4 分钟或如果必要的话更长的时间，然后进行另一次水洗。

这些制品接着浸入无电镀镍浴例如浴 PM 980（来自 Shipley SAS）中，镍的浓度是 70% 或 2.4g/l，温度是 25-35℃，同时通过加入氨保持 pH 为 8.8-9。8-12 分钟的时间提供了 0.25-0.3 微米的镍层。

无电镀镍沉积物的质量可以使用放大镜观察，按照需要调节操作条件。

具有无电镍镀层的制品可以用于电镀，例如使用常规 Watts 浴用镍电镀，或使用常规浴用铬电镀。

或者，无电镍镀层可以被无电铜镀层代替，然后用镍、铬或任何其它金属电镀。

对于直接镀覆，如上所述在催化剂中和在促进剂中经过预先处理的样品被浸入脱钝化(dep passivating)溶液例如 5 重量%硫酸中，然后用常规电镀直接涂覆。

在长期操作过程中，定期检查蚀刻浴，例如通过每天检测其比重来进行。新鲜的浓缩酸被定期加入以补偿“拖带”损失。定期检查来自相关夹具的金属（不锈钢和铜或镍）对浴的污染，也就是说每个月检测。

与 FR-A-2,703,074 的现有技术蚀刻浴相比，本发明的蚀刻浴可以在较低温度下操作相同或更长的处理时间，导致该方法的更高灵活性/容忍性（较宽的操作范围）和/或当在相同温度下操作时对处理制品的更好控制。

用于涂覆的聚缩醛制品的蚀刻

对于随后的涂覆处理，本发明方法如下改进。本发明的酸蚀刻在清洁和清洗之前，或在捏合、冷却、清洁和清洗之前进行。蚀刻之后是用水清洗、中和、冷洗和热洗。要涂覆的经过蚀刻的部件然后干燥，在涂覆生产线上负载在载体上，用有机涂料和如果必要的话用面涂层涂覆，固化，然后卸载和观察。

典型的可以使用的涂料涂层是水性的、溶剂型的 100%溶剂涂料体系（例如 UV 可固化的）和粉末涂料。这些涂料可以是交联的、非交联的或部分交联的（热固性或热塑性的）。这些涂料可以被热固化或者通过辐射例如电子束、UV、NIR 和 IR 固化/干燥。在涂料中使用的连接料的例子是醇酸树脂、聚酯、丙烯酸类、乙烯基类、乙酸丁酸纤维素、硝基纤维素、环氧化物、聚酰胺、聚胺和聚氨酯。所用的涂料交联剂的例子是蜜胺甲醛树脂、脲甲醛、苯并脲胺甲醛基或聚异氰酸酯。如果涂料体系是溶剂型的，则典型的溶剂包括醇、酮、醚、乙酸酯、芳族化合物、酰胺，但是不限于这些。

对于另外的装饰，该方法可以如下改进。本发明的酸蚀刻在清洁

和清洗之前进行，或在捏合、冷却、清洁和清洗之前进行。蚀刻之后用水清洗、中和、冷洗和热洗。要装饰的经过蚀刻的部件然后干燥，用有机涂料涂覆，优选可 UV 交联的涂料体系涂覆，然后装入金属真空沉积设备，其中约 0.2 微米厚度的金属层、优选铝层被蒸汽沉积在涂层上。最后，将厚度是约 5-15 微米的面涂层、优选可 UV 交联的涂料体系涂在金属层上。

比较实验

由聚缩醛基树脂（Delrin® 100BK，从 E.I. du Pont de Nemours 获得）制成的滑雪连接带形式的制品使用常规注塑机用避免模制品降解的加工条件进行模塑。使这些样品在模塑后放置至少 24 小时，然后在浸入混合酸蚀刻浴之前捏合。

一种混合酸蚀刻浴是根据上述 FR-A-2,703,074 所述制备。申请人认为这是最好的现有技术混合酸蚀刻浴。另一种根据本发明的混合酸蚀刻浴对应于上述具体实施例。

将部件在各自的混合酸蚀刻浴中于 30℃ 浸泡 5-40 分钟，然后取出样品，并在 5 分钟、10 分钟、20 分钟、30 分钟和 40 分钟之后检查。制品表面的代表性区域被切下并进行 SEM（辅助电子显微术）观察。

图 1 和 2 是这些表面蚀刻 5 分钟之后的 SEM 显微相片（放大率是 500 倍）。可见在两个样品的表面中的孔具有相当的尺寸（图 1 上的白点是由电子放电产生，一部分来自盐的形成）。这些孔的尺寸小于 5 微米。在此阶段，在两个浴中的蚀刻都是均匀的。

图 3 和 4 是这些表面蚀刻 20 分钟之后的 SEM 显微相片（放大率是 500 倍）。可见在现有技术浴中蚀刻的样品中有严重的深裂纹（图 3）。孔和裂纹的估计尺寸是大约 100 微米。相比之下，在本发明混合酸浴中蚀刻的样品中的孔（图 4）没有显著地发展，仍然是大约 5-7 微米，表明蚀刻仍然是均匀的。

在不同样品中的孔的估计尺寸在图 5 中作为蚀刻时间的函数绘制。现有技术蚀刻的孔尺寸用“x”表示，本发明蚀刻的孔尺寸用“●”表示。可见，现有技术蚀刻在 10 分钟时已经是不均匀的，导致在 30 分钟时的过度损害。相比之下，本发明的蚀刻在 30 分钟内保持均匀，仅仅在 40 分钟之后才看到一些裂纹。这表明本发明的蚀刻方法具有

宽的操作范围，由点状的垂直线表示，在该实施例中是约 3-30 分钟，而现有技术的蚀刻方法具有显著更窄的操作范围，由平的垂直线表示，是约 2 分钟到小于 10 分钟。

如上所述，这种宽的操作范围导致显著的优点。特别是，本发明的蚀刻浴和蚀刻方法能够将具有不同聚缩醛组成和不同规则或复杂形状的宽范围制品进行均匀蚀刻且产生较少的次品。

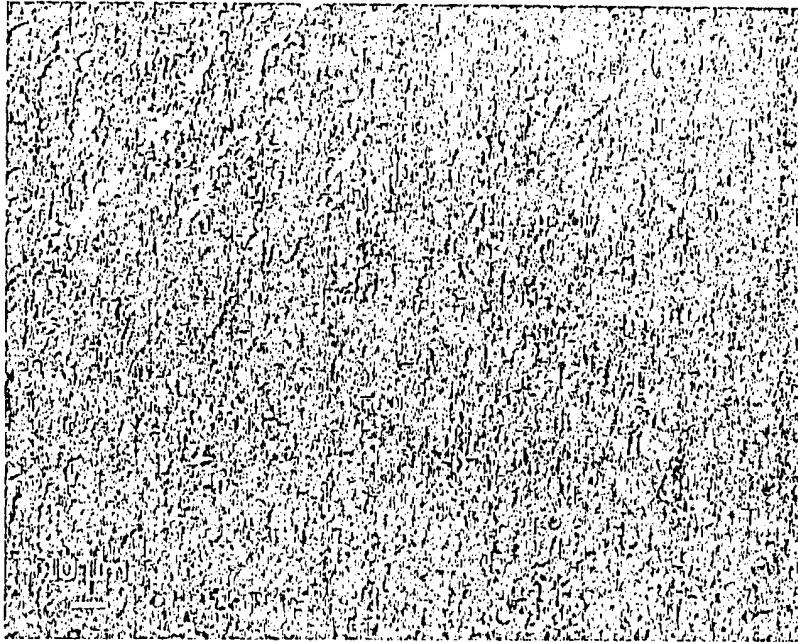


图 1

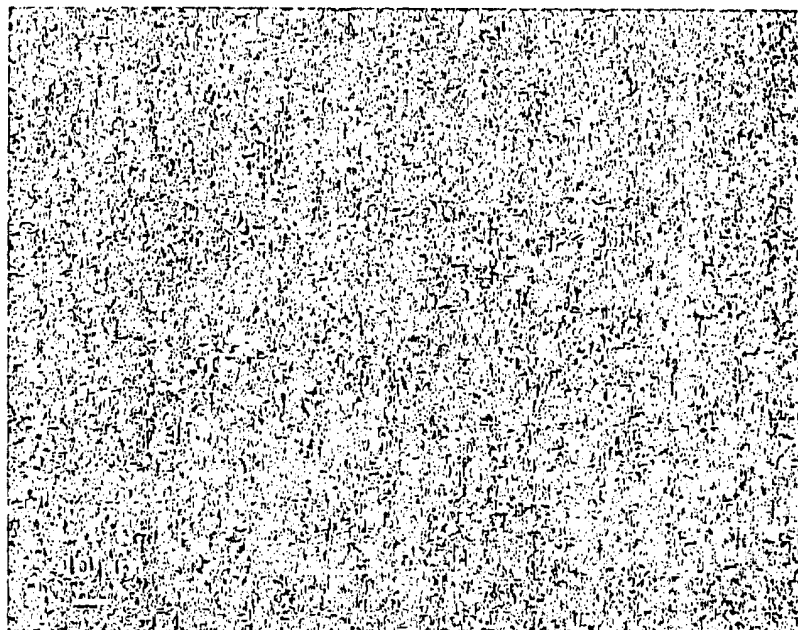


图 2

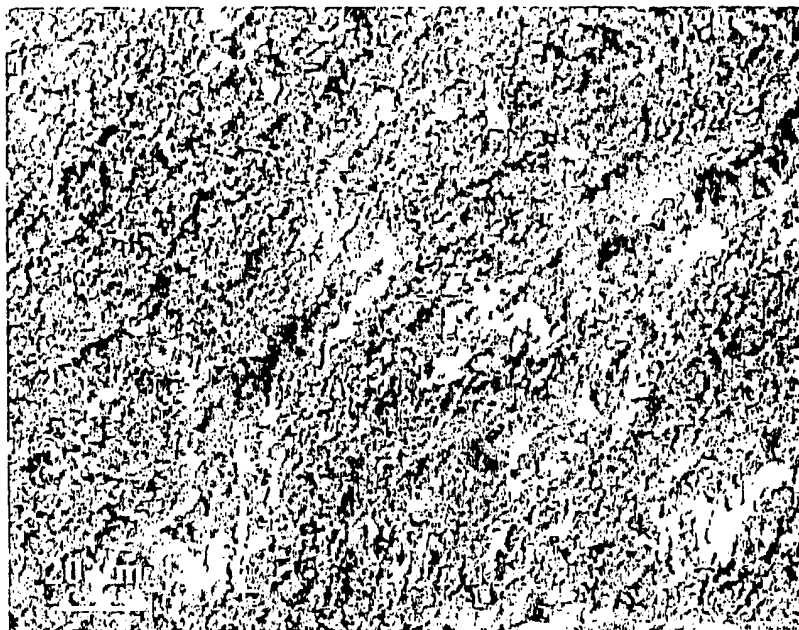


图 3



图 4

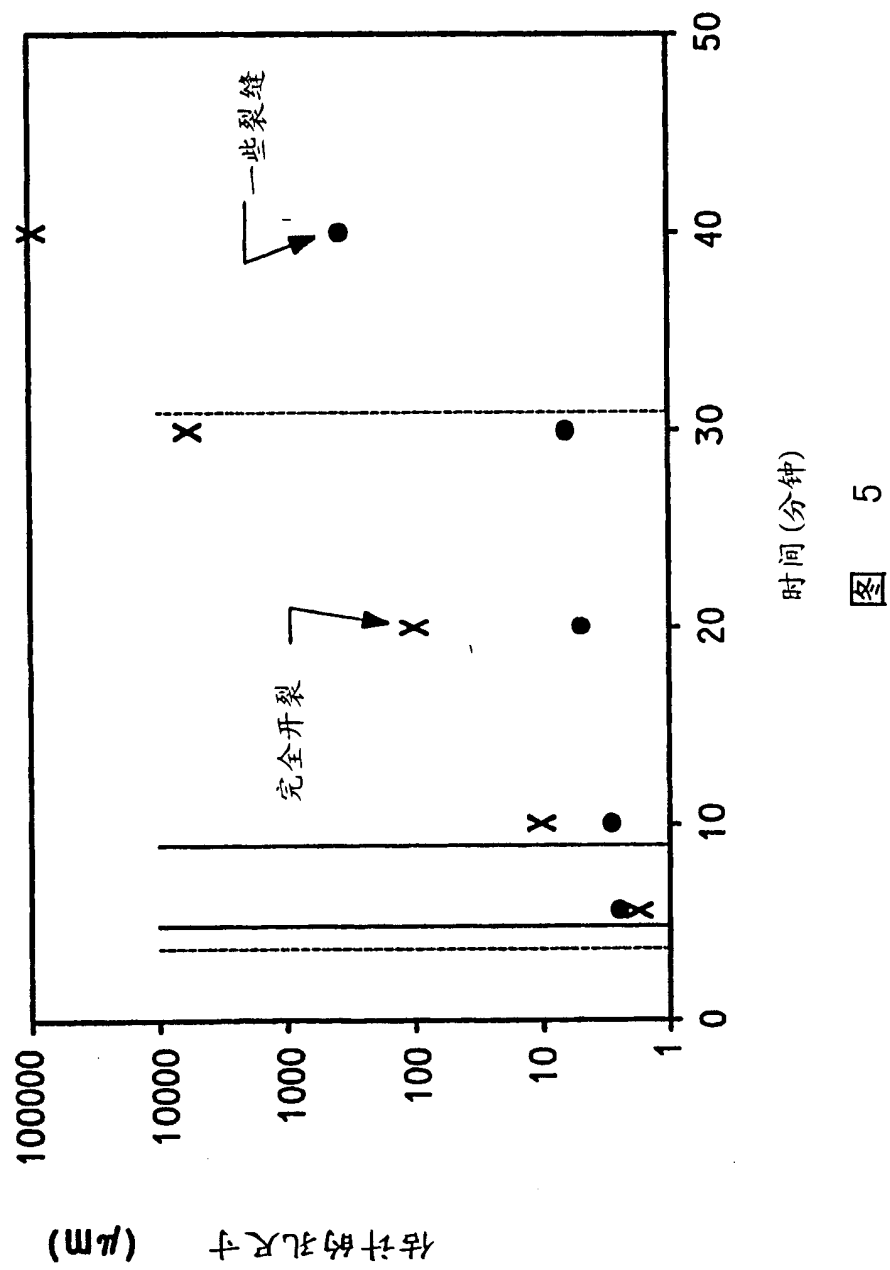


图 5