



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0039775
 (43) 공개일자 2017년04월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 18/16 (2006.01) C08J 7/06 (2006.01)
 C23C 18/18 (2006.01) C23C 18/22 (2006.01)
 C23C 18/24 (2006.01) C23C 18/28 (2006.01)
 C23C 18/30 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C23C 18/16 (2013.01)
 C08J 7/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7009056(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월06일
 심사청구일자 2017년04월03일
- (62) 원출원 특허 10-2015-7018064
 원출원일자(국제) 2013년12월06일
 심사청구일자 2015년08월25일
- (85) 번역문제출일자 2017년04월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/075863
- (87) 국제공개번호 WO 2014/087004
 국제공개일자 2014년06월12일
- (30) 우선권주장
 2012110 2012년12월07일 리투아니아(LT)
- (71) 출원인
 아토테크더치랜드게엠베하
 독일연방공화국데-10553
 베를린에라스무스스트라세20
- (72) 발명자
 나투스케비키우스 레오나스
 리투아니아 10311 빌니우스 밀도스 스트리트 5-16
 부딜로브스키스 다나스
 리투아니아 10221 빌니우스 지르고 지 5-24
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법**

(57) 요약

본 발명은 금속화 6가 크롬이 없는 에칭 용액을 사용하여 비전도성 플라스틱들을 금속화하기 위한 프로세스에 관한 것이다. 에칭 용액은 염소산염 이온들 및 바나듐 화합물의 소스를 포함하는 황산 용액에 기초된다. 에칭 용액으로의 플라스틱의 처리 후에, 플라스틱들은 공지된 프로세스들에 의해 금속화된다.

(52) CPC특허분류

C23C 18/18 (2013.01)

C23C 18/22 (2013.01)

C23C 18/24 (2013.01)

C23C 18/28 (2013.01)

C23C 18/30 (2013.01)

(72) 발명자

기리에네 오나

리투아니아 07180 빌니우스 키오비스키오 스트리트
13-65

타마스우스카이테 타마스우나이테 로레타

리투아니아 09216 빌니우스 투스쿠레누 스트리트
7-32

명세서

청구범위

청구항 1

제품들의 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법으로서,

상기 방법은,

- A) a) 에칭 용액에서의 농도가 0.0016 mol/l 이상 0.12 mol/l 이하인 하나 이상의 염소산염 이온 소스들,
 - b) 에칭 용액에서의 농도가 0.01 g/l 이상 20 g/l 이하인 하나 이상의 바나듐 화합물들, 및
 - c) 황산을 포함하는 에칭 용액으로 상기 플라스틱 표면을 에칭하는 단계;

B) 금속의 화합물 또는 금속 콜로이드의 용액으로 상기 플라스틱 표면을 처리하는 단계로서, 상기 금속은 주기율표의 원소들 중 전이족 I 및 주기율표의 원소들 중 전이족 VIII 의 금속들로부터 선택되는, 상기 처리하는 단계, 및

C) 금속화 용액으로 상기 플라스틱 표면을 증착 (Deposition) 방법에 의하여 금속화하는 단계를 포함하고,

상기 단계 A) 중 온도는 40 내지 65 °C 로 유지되는 것을 특징으로 하는, 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

단계 B) 에서 상기 금속은 팔라듐인 것을 특징으로 하는, 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 플라스틱 표면은 적어도 하나의 전기적 비전도성 플라스틱으로부터 제조되고 상기 적어도 하나의 전기적 비전도성 플라스틱은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머, 폴리아미드, 폴리카보네이트 및 적어도 하나의 추가의 폴리머와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머의 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

다음의 추가의 단계가 단계 A) 와 단계 B) 사이에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법:

Ai) 염소산염 이온들을 위한 환원제를 포함하는 용액으로 상기 플라스틱 표면을 처리하는 단계.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 환원제는 황산히드록실암모늄, 염화히드록실암모늄 및 과산화수소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

다음의 추가의 단계가 단계 A) 와 단계 B) 사이에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법:

Ai) 수산화물 이온들의 소스를 포함하는 알칼리성 용액을 포함하는 용액으로 상기 플라스틱 표면을 처리하는 단계.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

다음의 추가의 단계들이 단계 B) 와 단계 C) 사이에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 방법:

Bi) 산성 수용액으로 상기 플라스틱 표면으로부터 콜로이드 성분을 제거 처리하는 단계 및

Bii) 금속화 용액으로 상기 플라스틱 표면을 무전해 금속화하는 단계.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비전도성 플라스틱 표면들의 그 금속화 전에 사전 처리에 관한 것이고 플라스틱 부분들의 장식적인 또는 기능적인 금속 코팅이 요구되는 다양한 산업들에 적용될 수 있다. 사전 처리는 산화제 및 안정제 화합물을 포함하는 6가 크롬이 없는 용액으로 수행된다.

배경 기술

[0002] 비전도성 플라스틱 표면들의 그 무전해 금속화, 주로 무전해 니켈-도금 또는 구리-도금 전에 종래의 사전 처리 방법은, 6가 크롬 포함 용액으로 표면을 에칭한 이후에, 팔라듐 화합물들의 이온성 또는 콜로이드성 용액으로 의 활성화 및 하이포아인산나트륨 용액 (대부분의 경우들에서) 으로의 환원 또는 플라스틱 표면 상에 각각 흡착되는 팔라듐 이온들 또는 콜로이드성 팔라듐 입자들의 산성 용액 (일반적으로 염산) 으로의 축진으로 이루어진다.

[0003] 비전도성 기재 표면의 사전 처리 단계 중에 에칭은 표면이 흡착된 충분한 양들의 팔라듐 염들을 갖는 수용액들로 프로세스의 다른 단계들 (phased) 에서 친수성으로 되도록 친수화 목적들을 위해 그리고 비전도성 플라스틱 표면에서의 금속 코팅의 적절한 결합을 보장하기 위해 요구된다. 그 다음에 환원 또는 축진과 함께 활성화는 플라스틱 상에서 금속의 무전해 디포지션을 개시하도록 수행된다. 그 후에, 금속화 용액에서의 금속에 의한 무전해 도금은 표면 상에서 디포지팅되는 (deposited) 금속이 추가의 디포지팅을 위한 촉매로서 작용하는 자가 촉매 반응들을 통해 발생된다. 금속들, 니켈 및 구리는 이러한 무전해 도금을 위해 주로 사용된다.

[0004] 그 후에, 전해질 또는 갈바닉 도금은 제 1 금속 층 상에서 수행될 수 있다. 다양한 금속들, 예를 들면 크롬, 니켈, 구리 및 황동 또는 앞선 금속들의 다른 합금들이 적용될 수 있다.

[0005] 종래의 방법의 주요한 단점들은 에칭 용액에서 크롬산의 발암성과 관련된다. 추가로, 무전해 디포지션 단계 중에 디포지팅되는 금속, 예를 들면 니켈은, 또한 플라스틱으로 절연된 선반의 부분들을 덮고, 이는 그 다음에 금속 도금의 용액들에서 전기 화학적으로 금속의 손실을 발생시키고 따라서 바람직하지 않다.

[0006] 이러한 문제점을 극복하도록 다양한 방법들이 본 기술 분야에서 제안되고 있다.

[0007] US 특허 출원 No. 2005/0199587 A1 은 20-70 g/l 의 과망간산칼륨을 포함하는 산성 용액으로 비전도성 플라스틱 표면들의 에칭 방법을 개시한다. 상기 언급된 용액에서 최적의 KMnO₄ 농도는 50 g/l 에 가깝다. 농도가 20 g/l 미만일 때에, 용액은 비효율적이고, 상한 농도 제한은 과망간산칼륨의 용해도에 의해 결정된다. 에칭 이후에 아민을 포함하는 팔라듐 염 용액으로 의 활성화 및 예를 들면 수소화붕소, 하이포인산염 또는 하이드라진 용액으로 의 추가의 환원 처리가 이어진다.

[0008] 그러나, 이러한 방법은 상당한 단점들을 갖는다. 높은 과망간산염 농도들의 에칭 용액 (대략 48 vol.% 의 인산을 갖는 대략 50 g/l 가 추천됨) 에서, 플라스틱 표면은 특히 높은 온도들에서 매우 빠르게 분해된다. 추천되는 온도는 100°F, 즉 37°C 이다. 테스트들은 이러한 온도에서의 용액이 4 내지 6 시간 후에 매우 비효율적으로 되고, 즉 플라스틱 표면이 친수성화되지 않고 금속화 중에 일부 위치들에서 코팅되지 않은 채 남아 있고; 코팅된 영역들에서, 플라스틱과의 접착성은 매우 약하다는 것을 나타낸다. 값싸지 않은 빈번한 새로운 과망간산염의 비율로의 용액의 조정들이 요구된다. 추가로, 불용성의 과망간산염 분해 생성물들이 형성

되어 금속화될 표면을 오염시킨다.

- [0009] 추가로, 과망간산염 용액들에서의 에칭은 에칭 반응의 생성물, 즉 이산화 망간으로 코팅되기 때문에 선반의 플라스틱 절연부의 표면을 활성화시킨다. 이산화 망간은 무전해 금속 디포지션의 용액들에서 금속화하는 경향이 있는 플라스틱 상에 팔라듐 화합물들의 흡착을 시뮬레이팅한다. 표면들 상에 이산화 망간의 형성은 임의의 조성물의 과망간산염 에칭 용액들의 특징이다. 따라서, 본 발명의 매우 중요한 목적은 선반 금속화 및 그 다음에 금속화 스테이지에서 최종 금속 손실들을 회피하는 것이다.
- [0010] Lithuanian 특허 출원 번호 LT 2008-082 는 또한 금속화 전에 비전도성 플라스틱 표면들의 사전 처리에 관한 것이다. 13 mol/L (약 75 vol.%) 내지 17 mol/L (약 90 vol.%) 사이의 농도의 황산에서 10 - 80°C 의 온도, 0.005 - 0.2M 산화 용액으로 1 - 2 분동안 예를 들면 폴리이미드를 에칭하기 위한 사전 처리 조성물이 개시되어 있고, 산화제들은 $KMnO_4$, $HClO_4$, V_2O_5 , $KClO_3$ 일 수 있다. 염소산염 (ClO_3 , $M = 83.5 \text{ g/mol}$) 의 경우에, 이는 0.4 - 16.7 g/l 의 농도에 상응한다.
- [0011] 7 mol/L (약 50 vol.%) 황산 및 0.2 mol/L (16.7 g/L) 염소산염을 포함하는 실시예는 본 출원의 표 2 에 제공된다. 그러나, 그것은 농도들에서 그러한 높은 염소산염이 바람직하지 않은 사전 처리 용액의 빠른 분해를 발생시킨다는 것을 나타내고 있다.
- [0012] Lithuania 특허 출원 No. 2012 042 는 50 내지 80 vol.% 황산의 염소산염 용액으로 플라스틱들의 에칭 방법에 관한 것이다. 염소산염은 별도로 하고, 에칭 용액은 또한 염소산염 이온들의 표준 산화 포텐셜을 초과하는 표준 산화 포텐셜을 갖는 또 다른 산화제를 포함할 수 있다. 알칼리 금속 수산화물 용액으로의 처리 시에, 플라스틱은 팔라듐 화합물들의 용액으로 활성화되고, 이후에 환원 또는 축진의 목적을 위해 용액에서 유지되고 그후에 무전해 니켈-도금 프로세스를 거친다. 상기 방법의 이점들은 니켈-도금 프로세스로부터 플라스틱-코팅된 플라스틱으로 코팅된 선반의 배제 뿐만 아니라 무전해 니켈 코팅과 플라스틱 사이에서 높은 값의 접착성에 있다.
- [0013] 에칭 용액은 주위 공기로부터 수증기를 흡수하고 그 결과 희석으로 인해, 에칭 특성들은 부정적인 영향을 받을 수 있다. 이러한 문제점에 대한 하나의 해결책은 에칭 용액의 온도를 상승시키는 것이지만, 그러나 이는 용액의 안정성을 낮게 만든다.

발명의 내용

- [0014] 따라서 본 발명의 목적은 상승된 온도들에서 증가된 안정성을 갖고 플라스틱 표면 상에 적용되는 금속 층들이 여전히 충분한 접착 강도를 제공하는, 제품들의 전기적 비전도성 플라스틱 표면들의 사전 처리를 위한 에칭 용액들을 발견하는 것이다.
- [0015] 이러한 목적은 다음의 성분들을 포함하는 전기적 비전도성 플라스틱 표면들의 사전 처리를 위한 에칭 용액을 사용함으로써 달성된다:
- [0016] a) 하나 이상의 염소산염 이온 소스들,
- [0017] b) 하나 이상의 바나듐 화합물들,
- [0018] c) 황산.
- [0019] 염소산염 이온들의 소스는 임의의 수용성 염일 수 있다. 염소산 나트륨 및 염소산 칼륨이 가장 일반적으로 사용된다.
- [0020] 에칭 용액에서 염소산염 이온들의 농도는 0.0016 mol/l 내지 최대 0.12 mol/l 의 범위이다. 바람직한 범위들은 0.003 mol/l 내지 0.08 mol/l 또는 0.01 mol/l 내지 0.06 mol/l 또는 0.004 mol/l 내지 0.04 mol/l 사이로 변한다.
- [0021] 황산의 농도는 50 내지 80 vol.%, 바람직하게 55 내지 70 vol.% 및 보다 더 바람직하게 60 내지 65 vol.% 의 범위이다.
- [0022] 바나듐 화합물의 농도는 에칭 용액에서 0.01 내지 20.0 g/l, 바람직하게 0.1 내지 8 g/l, 및 보다 더 바람직하게 0.5 내지 7.0 g/l 의 범위이다. 바나듐 화합물을 사용할 시에, 보다 높은 온도들이 에칭 프로세스에서 사용되어 플라스틱 표면과 새롭게 형성된 금속 층 사이에 강한 접착성을 보유했을 수 있다. 또한 에칭 용액의 온도를 상승시킬 시에 그 안에 황산의 농도가 감소될 수 있어서 에칭 용액을 보다 값싼 뿐만 아니라 안전하게

사용하게 만드는 것이 유리하고 본 기술 분야에 숙련된 자에게는 공지되어 있다.

- [0023] 바나듐 화합물들로서 임의의 수용성 바나듐 화합물이 사용될 수 있다. 예를 들면 NaVO_3 , KVO_3 와 같은 2바나듐 5산화물 (V_2O_5) 및/또는 알칼리 바나듐산염들이 가장 일반적으로 사용된다.
- [0024] 선택적으로, 부가적인 산으로서 인산이 에칭 용액에 포함될 수 있다. 인산의 농도는 일반적으로 10 내지 40 vol.%, 바람직하게 15 내지 30 vol.% 의 범위이다. 인산이 부가적으로 사용될 때에, 도금된 금속 층의 접착성은 부가적으로 상당히 증가될 수 있다.
- [0025] 60 내지 65 vol.% 황산 및 20 내지 30 vol.% 인산의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0026] 에칭 용액은 염소산염 이온들의 표준 산화 포텐셜을 초과하는 표준 산화 포텐셜을 갖는 2 내지 20 g/l 의 부가적인 산화제를 선택적으로 포함할 수 있다. 그러한 산화제들은 바람직하게 예를 들면 과옥소산나트륨과 같은 과옥소산염 소스들이다.
- [0027] 염소산염, 바나듐 화합물 및 황산은 옐로우 (yellow) 화합물을 형성하고, 상기 옐로우 화합물의 H_2SO_4 용액 매질에서 노말 산화 포텐셜은 실온에서 플라스틱 표면과의 반응을 위해 충분하다. 이러한 반응으로 인해, 플라스틱 표면은 친수성으로 되고 충분한 강도를 갖도록 팔라듐 화합물들을 흡착한다. 염소산염과 황산 사이에서의 반응의 옐로우 컬러 생성물은 팔라듐 촉매에 대해 촉매독 (poison) 이다. 에칭 중에, 그것은 선반의 플라스틱졸 절연부의 표면 층들을 관통하고 무전해 금속화 용액들에서 플라스틱졸 상에서의 무전해 금속 디포지션을 방지한다; 비전도성 플라스틱 표면 상에 발생하는 금속화 프로세스에는 영향을 주지 않는다.
- [0028] 에칭 용액은 다음과 같이 제조될 수 있다:
- [0029] 농축된 황산은 탈이온화된 물과 혼합된다. 용액은 냉각되도록 내버려둔다. 이후에 염소산염 이온 소스, 바나듐 화합물 및 선택적으로 제 2 산화제가 용액에 용해된다. 에칭 용액이 사용을 위해 준비된다.
- [0030] 에칭 용액의 제조를 위해 사용되는 물의 양이 황산과 비교하여 50vol.% 를 초과할 때에, 어떠한 옐로우 플라스틱-산화 화합물도 염소산염 이온들, 바나듐 화합물과 황산 분자들 사이에서 형성되지 않기 때문에 용액의 물 함량은 바람직하게 50vol.% 를 초과하지 않아야 한다.
- [0031] 에칭 용액의 제조를 위해 사용되는 물의 양이 황산과 비교하여 20vol.% 보다 적을 때에, 플라스틱들의 표면은 너무 높은 농도의 황산으로 인해 에칭 중에 분해되기 때문에, 화학적 니켈 코팅과 플라스틱 사이에 어떠한 접착성도 얻어지지 않는다.
- [0032] 에칭 용액에 용해된 염소산염 이온 소스의 양이 0.5 g/l 보다 적다면, 에칭 프로세스는 15 분보다 길게 취해지기 때문에, 그러한 농도는 허용될 수 없다.
- [0033] 에칭 용액에 용해된 염소산염 이온 소스의 양이 5.0 g/l 을 초과한다면, 과다-에칭이 최소 에칭 기간, 즉 2 내지 3 분 후에 관찰될 수 있고, 이는 보다 더 약한 접착 강도를 발생시키고, 이러한 이유로 그러한 높은 농도의 염소산염은 역시 허용될 수 없다. 그러나, 기재 재료에 따라, 최대 15 g/l 의 보다 높은 농도들이 충분한 접착성을 발생시키도록 허용될 수 있다.
- [0034] 바나듐 화합물의 농도가 8.0 g/l 를 초과한다면, 접착성은 악화되기 시작하기 때문에 임의로 추가로 증가되어서는 안된다. 0.1 g/l 미만으로 바나듐 화합물의 농도를 낮출 경우에는, 접착성이 손상을 받기 때문에 보다 높게 유지되어야 한다.
- [0035] 본 발명의 에칭 용액은 바람직하게 임의의 크롬 또는 크롬 화합물들을 포함하지 않는다; 에칭 용액은 크롬(III) 이온들 또는 크롬(VI) 이온들도 포함하지 않는다. 따라서 본 발명의 에칭 용액에는 크롬 또는 크롬 화합물들이 없다; 에칭 용액에는 크롬(III) 이온들 및 크롬(VI) 이온들이 없다.
- [0036] 본 발명의 목적은 본 발명에 따른 다음의 프로세스에 의해 추가로 달성된다:
- [0037] 제품들의 전기적 비전도성 플라스틱 표면들을 금속화하기 위한 프로세스로서:
- [0038] A) 수용성 에칭 용액으로 플라스틱 표면을 에칭하는 단계;
- [0039] B) 금속의 화합물 또는 금속 콜로이드의 용액으로 플라스틱 표면을 처리하는 단계로서, 상기 금속은 주기율표의 원소들 중 전이족 I 및 주기율표의 원소들 중 전이족 VIII 의 금속으로부터 선택되는, 상기 처리하는 단계 및

- [0040] C) 금속화 용액으로 플라스틱 표면을 금속화하는 프로세스 단계를 포함하고;
- [0041] 에칭 용액은 적어도 염소산염 이온들, 황산 및 바나듐 화합물의 소스를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 언급된 본 발명의 에칭 용액에 대해 주어진 농도들 및 절차들은 물론 아래에 설명된 이러한 목적을 위해 적용된다.
- [0042] 종래 기술 분야와 구별되게 하는 제안된 방법의 중요한 독특한 특징은 플라스틱 표면 및 디포징된 금속 층의 양호한 접착성들이 상승된 온도들에서 얻어지도록 허용한다는 점이다. 본 발명의 또 다른 유리한 양상은 이전의 프로세싱 단계들로부터 플라스틱 표면들 상에 빈번히 존재하는 지방들 및 오일들을 제거하기 때문에 에칭 프로세스 보다 더 효율적으로 만드는 것이다.
- [0043] 적용예에서 플라스틱 표면의 에칭을 위해 플라스틱 표면의 무전해 금속화 전에 처리 방법은 산화제를 갖는 무기 산 용액에 의한 플라스틱의 에칭, 팔라듐 염 용액에 의한 활성화, 및 환원 또는 축진 용액으로의 처리로 이루어진다. 에칭 프로세스를 위한 온도는 20 내지 65 °C, 바람직하게 30 내지 65 °C, 보다 더 바람직하게 40 내지 65 °C 의 범위들이다.
- [0044] 에칭 시간은 기재 재료 및 그 형상에 따라 변하고 관례적인 실험들에 의해 결정될 수 있다. 일반적으로, 에칭 시간은 1 내지 20 분, 바람직하게 10 분 보다 길지 않도록 변한다.
- [0045] 본 발명의 경우에서 제품들은 적어도 하나의 전기적 비전도성 플라스틱으로부터 제조되거나 또는 적어도 하나의 전기적 비전도성 플라스틱의 적어도 하나의 층으로 덮혀진 제품들을 의미한다는 것이 이해될 것이다. 따라서 제품들은 적어도 하나의 전기적 비전도성 플라스틱의 표면들을 갖는다. 플라스틱 표면들은 본 발명의 경우에 제품들의 이들 상기 표면들을 의미한다는 것이 이해될 것이다.
- [0046] 본 발명의 프로세스 단계들은 특정된 순서로 수행되지만 바로 연속적으로 수행될 필요는 없다. 추가의 프로세스 단계들 및 각각의 경우에 바람직하게 물로의 부가적인 린스 단계들이 단계들 사이에서 수행되는 것이 가능하다.
- [0047] 플라스틱 표면들은 적어도 하나의 전기적 비전도성 플라스틱으로부터 제조된다. 본 발명의 하나의 실시형태에서, 적어도 하나의 전기적 비전도성 플라스틱은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머 (ABS 코폴리머), 폴리아미드 (PA), 폴리카보네이트 (PC) 및 적어도 하나의 추가의 폴리머와 ABS 코폴리머의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.
- [0048] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 전기적 비전도성 플라스틱은 ABS 코폴리머 또는 적어도 하나의 추가의 폴리머와 ABS 코폴리머의 혼합물이다. 적어도 하나의 추가의 폴리머는 보다 바람직하게 폴리카보네이트 (PC) 이고, 이는 ABS/PC 혼합물들이 특히 바람직하다는 것을 의미한다.
- [0049] 본 발명의 추가의 바람직한 실시형태에서, 다음의 추가의 프로세스 단계가 프로세스 단계 A) 와 프로세스 단계 B) 사이에서 수행된다:
- [0050] Ai) 알칼리성 용액을 포함하는 용액으로 플라스틱 표면을 처리하는 단계.
- [0051] 추가의 프로세스 단계 Ai) 는 또한 중화 처리로 칭해진다. 알칼리성의 임의의 소스가 사용될 수 있고, 수산화 나트륨의 수용액들과 같은 수산화물 이온들의 소스들이 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 추가의 대안적인 실시형태에서, 다음의 추가의 프로세스 단계가 프로세스 단계 A) 와 프로세스 단계 B) 사이에서 수행된다:
- [0053] Ai) 염소산염 이온들 및 선택적으로 제 2 산화제를 위한 환원제를 포함하는 용액으로 플라스틱 표면을 처리하는 단계.
- [0054] 추가의 프로세스 단계 Ai) 는 또한 환원 처리로 칭해진다. 이러한 환원 처리는 플라스틱 표면들에 접착된 염소산염 이온들 및 선택적으로 제 2 산화제를 감소시키고 그러한 이온들의 제거를 용이하게 한다. 환원제는 예를 들면 황산히드록실암모늄, 염화히드록실암모늄 및 과산화수소로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.
- [0055] 본 발명의 프로세스는 플라스틱 표면이 금속의 화합물 또는 금속 콜로이드의 용액으로 처리되는 추가의 프로세스 단계 B) 를 포함한다. 금속 화합물 또는 금속 콜로이드의 금속은 주기율표의 원소들 (PTE) 의 전이족 I 및 PTE 의 전이족 VIII 의 금속들을 포함하는 그룹으로부터 선택된다.
- [0056] PTE 의 전이족 VIII 의 금속은 팔라듐, 백금, 이리듐, 로듐 및 두개 이상의 이들 금속들의 혼합물을 포함하는

그룹으로부터 선택된다. PTE의 전이족 I의 금속은 금, 은 및 이들 금속들의 혼합물을 포함하는 그룹으로부터 선택된다.

[0057] 금속 콜로이드에서 바람직한 금속은 팔라듐이다. 금속 콜로이드는 보호성 콜로이드로써 안정화된다. 보호성 콜로이드는 금속 보호성 콜로이드들, 유기 보호성 콜로이드들 및 다른 보호성 콜로이드들을 포함하는 그룹으로부터 선택된다. 금속 보호성 콜로이드로서, 주석 이온들이 바람직하다. 유기 보호성 콜로이드는 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 및 젤라틴을 포함하는 그룹으로부터 선택되고, 바람직하게 폴리비닐알콜이다.

[0058] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 프로세스 단계 B)에서 금속 콜로이드 용액은 팔라듐/주석 콜로이드를 갖는 활성제 용액이다. 이러한 콜로이드 용액은 팔라듐 염, 주석(II) 염 및 무기산으로부터 얻어진다. 바람직한 팔라듐 염은 팔라듐 염화물이다. 바람직한 주석(II) 염은 주석(II) 염화물이다. 무기산은 염산 또는 황산, 바람직하게 염산으로 이루어질 수 있다. 콜로이드 용액은 주석(II) 염화물의 도움으로써 팔라듐 염화물의 팔라듐으로의 환원을 통해 형성한다. 콜로이드에서의 팔라듐 염화물의 변환은 완전하게 된다; 따라서, 콜로이드 용액은 더 이상 임의의 팔라듐 염화물을 포함하지 않는다. 팔라듐의 농도는 Pd²⁺에 기초하여 5 mg/l - 100 mg/l, 바람직하게 20 mg/l - 50 mg/l 및 보다 바람직하게 30 mg/l - 45 mg/l이다. 주석(II) 염화물의 농도는 Sn²⁺에 기초하여 0.5 g/l - 10 g/l, 바람직하게 1 g/l - 5 g/l 및 보다 바람직하게 2 g/l - 4 g/l이다. 염산의 농도는 100 ml/l - 300 ml/l (37중량%의 HCl)이다. 뿐만 아니라, 팔라듐/주석 콜로이드 용액은 부가적으로 주석(II) 이온들의 산화를 통해 형성되는 주석(IV) 이온들을 포함한다. 프로세스 단계 B) 중에 콜로이드 용액의 온도는 20°C - 50°C 및 바람직하게 35°C - 45°C이다. 활성제 용액으로의 처리 시간은 0.5 분 - 10 분, 바람직하게 2 분 - 5 분 및 보다 바람직하게 3 분 - 5 분이다.

[0059] 본 발명의 추가의 실시형태에서, 프로세스 단계 B)에서, 금속의 화합물의 용액은 금속 콜로이드 대신에 사용된다. 사용된 금속 화합물의 용액은 산 및 금속 염을 포함하는 용액이다. 금속 염에서 금속은 PTE의 전이족 I 및 전이족 VIII 중 하나 이상의 상기 열거된 금속들로 이루어진다. 금속 염은 팔라듐 염, 바람직하게 팔라듐 염화물, 팔라듐 황산염 또는 팔라듐 아세테이트, 또는 은 염, 바람직하게 은 아세테이트일 수 있다. 산은 바람직하게 염산이다. 대안적으로, 또한 금속 착물 (complex), 예를 들면 팔라듐-아미노피리딘 착물과 같은 팔라듐 착염을 사용하는 것이 가능하다. 프로세스 단계 B)에서 금속 화합물은 금속에 기초하여 40 mg/l 내지 80 mg/l의 농도로 존재한다. 금속 화합물의 용액은 25°C 내지 70°C, 바람직하게 25°C의 온도에서 사용될 수 있다. 금속 화합물의 용액으로의 처리 시간은 0.5 분 - 10 분, 바람직하게 2 분 - 6 분 및 보다 바람직하게 3 분 - 5 분이다.

[0060] 프로세스 단계 A)와 프로세스 단계 B) 사이에, 다음의 추가의 프로세스 단계가 수행될 수 있다:

[0061] Aii) 산성 수용액으로 플라스틱 표면을 처리하는 단계.

[0062] 프로세스 단계 Aii)는 프로세스 단계 Ai)와 프로세스 단계 B) 사이에서 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 프로세스에서, 프로세스 단계 Ai) 다음에 선반들의 보호가 이어졌다면, 프로세스 단계 Aii)는 보다 바람직하게 선반들의 보호와 프로세스 단계 B) 사이에 수행된다.

[0063] 프로세스 단계 Aii)에서 플라스틱 표면들의 처리는 또한 선행하는 디핑 (dipping)으로서 칭해지고, 산성 수용액은 선행하는 디핑 용액으로서 사용되었다. 선행하는 디핑 용액은 콜로이드 및 그 보호성 콜로이드에서 금속이 존재하지 않는, 프로세스 단계 B)에서의 콜로이드 용액과 동일한 조성을 갖는다. 프로세스 단계 B)에서 팔라듐/주석 콜로이드 용액의 사용의 경우에, 선행하는 디핑 용액은 콜로이드 용액이 마찬가지로 염산을 포함한다면 배타적으로 염산만을 포함한다. 선행하는 디핑에 대해, 주위 온도에서의 선행하는 디핑 용액 내에 단시간의 침지가 충분하다. 플라스틱 표면들을 린스하지 않는다면, 플라스틱 표면들은 선행하는 디핑 용액으로 처리 후에 직접 프로세스 단계 B)의 콜로이드 용액으로 추가로 처리된다.

[0064] 프로세스 단계 Aii)는 바람직하게 프로세스 단계 B)가 금속 콜로이드의 용액으로의 플라스틱 표면의 처리를 포함할 때에 수행된다. 프로세스 단계 Aii)는 또한 프로세스 단계 B)가 금속의 화합물의 용액으로의 플라스틱 표면의 처리를 포함할 때에 수행될 수 있다.

[0065] 프로세스 단계 B)에서 금속 콜로이드 또는 금속 화합물로의 플라스틱 표면들의 처리 후에, 이들은 린스될 수 있다.

[0066] 본 발명의 추가의 실시형태에서, 다음의 추가의 프로세스 단계들은 프로세스 단계 B)와 프로세스 단계 C) 사이

에서 수행된다:

- [0067] Bi) 산성 수용액으로 플라스틱 표면을 처리하는 단계 및
- [0068] Bii) 금속화 용액으로 플라스틱 표면을 무전해 금속화하는 단계.
- [0069] 실시형태는 표 1 에 개략적으로 예시된다.

프로세스 단계	성분들	시간	온도
A) 에칭	표 3	4-6 분	표 3
Ai) 중화	10 g/l NaOH	4 분	20°C
Aii) 선행하는 디핑	염산, 약 10 중량%.	1 분	20°C
B) 활성화	염산 용액에서 팔라듐/주석 콜로이드	3-6 분	20-45°C
Bi) 촉진	황산 (5%)	2-6 분	40-50°C
Bii) 무전해 금속 디포지션	화학적 환원성 니켈-도금 또는 구리-도금	6-20 분	30-50°C
C) 금속 디포지션	예를 들면, 전기화학적 구리-도금 또는 니켈-도금	15-70 분	20-35°C

[0070]
[0071] 표 1: 플라스틱 금속화의 실시형태

[0072] 이들 추가의 프로세스 단계 Bi) 및 프로세스 단계 Bii) 는 제품들이 무전해 금속화 프로세스에 의해 금속화되어야 할 때에, 즉 제 1 금속 층이 무전해 프로세스에 의해 플라스틱 표면들에 적용되어야만 할 때에 사용된다.

[0073] 프로세스 단계 B) 에서 활성화가 금속 콜로이드로써 수행된다면, 플라스틱 표면들은 촉진제 용액으로 프로세스 단계 Bi) 에서 처리되어 플라스틱 표면들로부터 콜로이드 용액에서, 예를 들면 보호성 콜로이드에서 콜로이드의 성분들을 제거한다. 프로세스 단계 B) 에서 콜로이드 용액의 콜로이드가 팔라듐/주석 콜로이드라면, 사용된 촉진제 용액은 바람직하게 산의 수용액이다. 산은, 예를 들면 황산, 염산, 구연산 및 테트라플루오로붕산을 포함하는 그룹으로부터 선택된다. 팔라듐/주석 콜로이드의 경우에, 촉진제 용액은 보호성 콜로이드로서 역할을 하는 주석 화합물들을 제거하는 데 도움을 준다.

[0074] 대안적으로, 프로세스 단계 Bi) 에서, 환원기 처리는 프로세스 단계 B) 에서, 금속 화합물의 용액이 활성화를 위해 금속 콜로이드 대신에 사용될 때에 수행된다. 이때 이러한 목적을 위해 사용된 환원기 용액은 금속 화합물의 용액이 팔라듐 염화물의 염산 용액 또는 은 염, 염산 및 주석(II) 염화물의 산성 용액이었다면 포함된다. 환원기 용액은 또한 또 다른 환원제, 예를 들면 NaH_2PO_2 또는 다른 보레인 (borane) 또는 수소화 붕소, 예를 들면 알칼리 금속 보레인 또는 알칼리성 토류 금속 보레인 또는 디메틸아미노보레인을 포함할 수 있다. 환원기 용액에서는 NaH_2PO_2 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0075] 프로세스 단계 Bi) 에서 환원기 용액으로의 촉진 또는 처리 후에, 플라스틱 표면들은 처음으로 린스된다.

[0076] 프로세스 단계 Bi) 및 선택적으로 하나 이상의 린스 단계들 이후에 플라스틱 표면들이 무전해 금속화되는 프로세스 단계 Bii) 가 이어진다. 무전해 니켈-도금은 예를 들면, 그 중에서도 황산 니켈, 환원제로서 하이포인산염, 예를 들면 하이포아인산나트륨 및 또한 유기 착화제들 및 pH 조정기들 (예를 들면 버퍼) 을 포함하는 종래의 니켈 욕을 사용하여 이행된다. 사용된 환원제는 마찬가지로 디메틸아미노보레인 또는 하이포인산염 및 디메틸아미노보레인의 혼합물일 수 있다.

[0077] 대안적으로, 무전해 구리-도금을 위한 무전해 구리 욕을 사용하는 것이 가능하고, 상기 무전해 구리 욕은 구리 염, 예를 들면 황산 구리 또는 하이포인산 구리, 및 또한 환원제, 예를 들면 포름알데히드 또는 하이포인산염의 염, 예를 들면 알칼리 금속 또는 암모늄 염, 또는 하이포아인산, 및 부가적으로 하나 이상의 착화제들, 예를 들면 주석산, 및 또한 pH 조정기, 예를 들면 수산화 나트륨을 일반적으로 포함한다.

[0078] 따라서 전도성으로 되는 표면은 그 다음에 전해질로 추가로 금속화되어 기능적인 또는 장식적인 표면을 얻을 수 있다.

[0079] 본 발명에 따른 프로세스의 단계 C) 는 금속화 용액으로의 플라스틱 표면의 금속화이다. 프로세스 단계 C) 에서 금속화는 전해질로 실행될 수 있다. 전해질 금속화를 위해, 예를 들면 니켈, 구리, 은, 금, 주석, 아

연, 철, 납 또는 그 합금들의 디포지션을 위해 임의의 원하는 금속 디포지션 욱들을 사용하는 것이 가능하다. 그러한 디포지션 욱들은 본 기술 분야에 숙련된 자에게는 공지되어 있다. 와트 니켈 욱 (Watts nickel bath) 은 광택 니켈 욱 (bright nickel bath) 으로서 일반적으로 사용되고, 이는 첨가제로서 황산 니켈, 염화 니켈 및 붕산, 및 또한 사카린을 포함한다. 광택 구리 욱으로서 사용되는 조성물의 실시예는 첨가제로서 황산 구리, 황산, 염화 나트륨 및 황이 낮은 산화 상태인, 예를 들면 유기 황화물들 또는 2황화물들인 유기 황화합물들을 포함하는 것이다.

- [0080] 프로세스 단계 C) 에서 플라스틱 표면의 금속화 효과는 플라스틱 표면이 금속으로 코팅된다는 것이고, 상기 금속은 디포지션 욱들을 위해 상기 열거된 금속들로부터 선택된다.
- [0081] 본 발명의 추가의 실시형태에서, 프로세스 단계 C) 후에, 다음의 추가의 프로세스 단계가 수행된다:
- [0082] Ci) 상승된 온도에서 금속화된 플라스틱 표면의 저장 단계.
- [0083] 부도체가 금속을 갖는 습식-화학적 수단에 의해 코팅되는 모든 전기 도금 프로세스들에서와 같이, 금속과 플라스틱 기재 사이에 접착 강도는 금속 층의 적용 후에 제 1 기간에서 증가한다. 실온에서, 이러한 프로세스는 약 3 일후에 완료된다. 이는 상승된 온도에서의 저장에 의해 상당히 촉진될 수 있다. 프로세스는 80°C 에서 약 한시간 후에 완료된다. 처음에 낮은 접착 강도는 금속과 비전도성 기재 사이에서의 경계에 놓이고 정전기력들의 형성을 방해하는 수막 (thin water) 층에 의해 생성된다고 여겨진다.
- [0084] 따라서, 본 발명에 따른 프로세스 및 그 기초가 되는 에칭 용액은, 상승된 온도들에서 제품들의 전기적 비전도성 플라스틱 표면들의 금속화를, 양호한 프로세스 신뢰성 및 그 다음에 적용되는 금속 층들의 우수한 접착 강도로 달성하는 것을 가능하게 한다. 플라스틱 표면들에 적용된 금속 층들의 접착 강도는 최대 1.4 N/mm (대략 1.4 kg/cm 에 상응함, 1 kg/cm = 0.98 N/mm) 또는 보다 높은 값들에 이른다.
- [0085] 일반적으로, 0.8 N/mm 보다 큰 접착성 값들이 산업 적용예들에 대해 요구되고 복잡하지 않은 형상의 대상들은 도금될 수 있다. 일반적으로, 접착성이 보다 높을 수록 테포짓의 안정성도 보다 양호해진다.
- [0086] 뿐만 아니라, 평면의 플라스틱 표면들만이 본 발명에 따른 프로세스에 의한 높은 접착 강도로 금속화되는 것이 아니라; 대신에, 비균질한 형상의 플라스틱 표면들, 예를 들면 샤워 헤드들에도 또한 균질하고 그리고 강하게 접착된 금속 코팅이 제공된다.
- [0087] 본 발명에 따른 프로세스에 의한 플라스틱 표면의 처리는 바람직하게 각각의 처리가 행해지는 용기들의 용액들 내에서 연속적으로 제품들을 디핑함으로써 종래의 디핑 프로세스에서 수행된다. 이러한 경우에, 제품들은 선반들에 고정되거나 또는 드럼들에 수용되는 용액 내로 디핑될 수 있다. 선반에 고정하는 것이 바람직하다. 대안적으로, 제품들은 또한 예를 들면, 트레이들 상에 놓이고 수평 방향으로 플랜트들을 통해 연속적으로 운반됨으로써 컨베이어 플랜트들로 불리우는 것에서 처리될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0088] **작업 실시예들**
- [0089] 아래에 설명된 작업 실시예들은 본 발명을 상세하게 예시하도록 의도된다.
- [0090] ABS (아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 코폴리머) 및 PC/ABS (45중량% 의 폴리카보네이트 및 55중량% 의 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌 코폴리머의 혼합물) 은 각각 20°C, 40°C 및 65°C 에서 부가적인 제 2 산화제로서 1-20 g/l 염소산 칼륨 (KClO₃) 및 10 g/l 과옥소산 칼륨 (KIO₄) 을 포함하는 30-70 vol.% 황산 용액에서 또는 0.1-8.0 g/l 가용성 바나듐 화합물이 용액에 첨가된 상기 설명된 조건들 하에서의 유사한 용액에서 5 분 동안 에칭되었다.
- [0091] 에칭 후에, 플라스틱들은 실온에서 10 g/l NaOH 를 포함하는 중화 용액에 2 분 동안 침지한 이후에, 팔라듐 화합물들 (20°C 에서 5 분) 의 용액에서 활성화가 이어졌다. 용액에서 PdCl₂ 농도는 0.1 g/l 이었고, 용액 pH 는 2.7 이었다. Pd 용액에서의 활성화 시에 플라스틱들은 60°C 에서 pH 9 로 20 g/l 의 하이포아인산나트륨을 포함하는 용액에서 5 분 동안 유지되었다.
- [0092] 샘플들은 그 다음에 10 분 동안의 외부의 전류 없이 45°C 에서 니켈-도금되었고 (Atotech 으로부터의 Adhemax LFS, 25, 프로세스 단계 Bi)) 이후에 린스되었다. 무전해 니켈-도금 이후에 부가적으로 70 분 동안의 전

해질 구리-도금이 이어졌다 (Atotech 으로부터의 Cupracid HT, 3.5 A/dm², 실온, 프로세스 단계 C).

[0093] 코팅 품질은 코팅/플라스틱 접착 강도에 의해 평가되었다. 접착성을 평가하도록, Ni 도포는 갈바닉 구리 욕에서 두께가 두꺼워졌고 1 cm 폭의 스트립을 플라스틱으로부터 박리하는 데 필수적인 강도가 측정되었다 (kg/cm). 금속화를 위한 플라스틱들의 제조 조건들 및 금속화 (화학적 니켈-도금) 의 결과들이 아래의 표에 제공된다.

프로세스 단계	화학	시간	온도
A) 에칭	표 2	5 분	표 2
Ai) 중화	10 g/l 수산화 나트륨	2 분	20°C
B) 활성화	0.1 g/l PdCl ₂ , pH 2.7	5 분	20°C
Bi) 환원	20 g/l 하이포아인산나트륨, pH 9	5 분	60°C
Bii) 무전해 금속 디포지션	Adhemax LFS, 25	10 분	45 °C
C) 전해질 금속 디포지션	Cupracid HT, 3.5 A/dm ²	70 분	20 °C

[0094]

[0095] 표 2: 작업 실시예에서 프로세스 단계들의 순서

[0096] 테스트 편 1 및 테스트 편 2 (표 3 을 참조) 은, 어떠한 바나듐 화합물들도 포함하지 않는 에칭 용액은 실온에서만 ABS 플라스틱의 에칭을 위해 사용될 수 있다는 것을 나타낸다. 보다 높은 온도들, 예를 들면 40°C 의 에칭 용액에서, ABS 상에서 Ni 코팅들의 접착성은 결정적으로 악화된다. 에칭 용액이 바나듐 화합물들 (테스트 편들 3 및 4) 을 포함했을 때에, 보다 높은 온도의 용액에서 Ni - ABS 접착성은 바나듐 화합물들이 없는 용액의 경우에서 그리고 실온들에서 에칭의 경우에서보다 약하지 않았다. 테스트 편들 5, 6 및 7 은 에칭 용액에서 바나듐 화합물의 존재와 관련하여 동일한 패턴이 PC/ABS 의 에칭에 또한 적용되었다는 것을 나타내었다. 테스트 편들 8, 9, 10 내지 11 로부터 알 수 있는 바와 같이, 에칭 화합물의 황산 농도는 65°C 의 온도 하에서 30 vol.% 로 감소될 수 있다. 그러나, 플라스틱들과 Ni 코팅의 접착성이 30 vol.% 에서 심지어 현저하게 낮았기 때문에, 30 vol.% 미만으로 황산 농도를 낮출 필요는 없었다. 테스트 편들 12 및 13 은 Ni 코팅 접착성의 최종 값은 보다 낮기 때문에 0.1 g/l 미만으로 에칭 용액의 바나듐 화합물 함량을 감소시키거나 또는 8 g/l 초과로 에칭 용액의 바나듐 화합물 함량을 증가시키는 것은 바람직하지 않다는 것을 나타낸다.

[0097] 모든 13 개의 경우에서, 장치의 플라스틱들로 덮힌 부분들 상에는 어떠한 Ni 도금도 없이, 플라스틱 표면들은 Ni 로써 완전히 도금되었다.

테스트 편 No.	플라스틱	에칭 용액에서 H ₂ SO ₄ 농도, vol.%	에칭 용액에서 KClO ₃ 농도, g/l	에칭 온도, °C	에칭 용액에서 바나듐 화합물 및 그 농도, g/l	얻어진 접착성 값들, kg/cm
1	ABS	66	2	20	-	1.0 - 1.3
2	ABS	66	2	40	-	0.0 - 0.1
3	ABS	66	2	40	V ₂ O ₅ 0.5	1.1 - 1.3
4	ABS	66	2	65	V ₂ O ₅ 0.5	1.3 - 1.4
5	PC/ABS	66	2	20	-	0.7 - 0.9
6	PC/ABS	66	2	65	-	0.0 - 0.1
7	PC/ABS	66	2	65	V ₂ O ₅ 0.5	0.9 - 1.1
8	ABS	40	10	65	NaVO ₃ 1.0	1.0 - 1.2
9	PC/ABS	40	10	65	NaVO ₃ 1.0	0.7 - 0.9
10	ABS	30	10	65	NaVO ₃ 1.0	0.5 - 0.7
11	PC/ABS	30	10	65	NaVO ₃ 1.0	0.3 - 0.5
12	ABS	66	2	65	V ₂ O ₅ 0.1	1.0 - 1.3
13	ABS	66	2	65	V ₂ O ₅ 8.0	0.8 - 1.0

[0098]

[0099] 표 3: 에칭 프로세스의 조건들 및 다양한 ABS 혼합물들 상에 니켈 층의 최종 접착 강도들