



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 469

Int.Cl.³ 3(51) C 25 D 5/56

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 25 D/ 2547 460
(31) P3234363.9

(22) 12.09.83
(32) 8.09.82

(44) 13.06.84
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) GAETZSCHMANN, HORST, DIPL.-CHEM.; BERTELS, HERBERT; HAEFNER, HUBERTUS;
SCHMID, ALFRED, DIPL.-ING.; DE;
(73) CHEMISCHE WERKE HUELS AG, MARL. DE

(54) VERFAHREN ZUR VORBEHANDLUNG VON CARBONAMIDGRUPPENHALTIGEN THERMOPLASTISCHEN KUNSTSTOFFEN ZUR HERSTELLUNG VON FESTHAFTENDEN METALLUEBERZUEGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Vorbehandlung von anorganischen, feinteiligen, Haftfüllstoff enthaltenden, thermoplastischen, carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen zur Herstellung von festhaftenden Metallüberzügen. Ziel der Erfindung ist es, zu glatten, haftfesten Metallüberzügen auf den genannten Kunststoffen zu gelangen. Erfindungsaufgabe ist die vorteilhafte Ausgestaltung des Beizvorganges. Die erfindungsgemäße Lösung besteht in der Kombination folgender Maßnahmen: Der Beizvorgang wird in mindestens zwei Teilschritten unterteilt, wobei der erste Teilschritt das Vortauchen mit einem an sich bekannten Beizmittel (50- bis 96%ige Schwefelsäure) vorgenommen wird, das jedoch eine erniedrigte Oberflächenspannung von höchstens 25 mN/m bei 20°C besitzen muß und der vorbehandelte Kunststoff ist vor der eigentlichen galvanischen Metallabscheidung bei 70 bis 110°C zu trocknen.

Verfahren zur Vorbehandlung von Kunststoffen zur Herstellung von festhaftenden Metallüberzügen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Vorbehandlung von anorganischen feinteiligen Haftfüllstoff enthaltenden carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen mit mindestens 10 aliphatisch gebundenen Kohlenstoffatomen je Carbonamidgruppe, beispielsweise Polyundecansäureamid (10 C-Atome pro Carbonamidgruppe) oder insbesondere Polylaurinlactam (11 C-Atome pro Carbonamidgruppe) zur Herstellung festhaftender Metallüberzüge.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die elektrochemische Beschichtung von thermoplastischen Kunststoffen mit Metallen ist grundsätzlich bekannt. Insbesondere haben sich hier als Thermoplaste sogenannte ABS-Copolymerisate (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisate) oder Polyolefine, insbesondere Polypropylen, bewährt. Polyamide erfordern wegen ihres polaren Charakters und wegen ihrer Wasseraufnahme eine besondere Behandlung. Die bekannten Verfahren konnten daher noch nicht befriedigen.

Vor der eigentlichen galvanischen Metallabscheidung erfolgt bekanntlich eine notwendige Vorbehandlung des Kunststoffs, um die Haftstellen für das Metall vorzubereiten. Dieser Arbeitsablauf erfolgt in entsprechenden Bädern mit spülender Zwischenbehandlung. Allgemein läßt sich etwa folgender Arbeitsablauf darstellen: Nach dem Reinigen und Entfetten

werden an der Oberfläche des zu beschichtenden Formteils zunächst in einem meist sauren Bad zahlreiche Mikrokavernen erzeugt (Beizen oder Aufrauhern). Es wird auch empfohlen, diesen hier als Beizen bezeichneten Schritt in Teilschritten vorzunehmen. Dabei wird in einem ersten Bad die Oberfläche angequollen, was als Vortauchen bezeichnet wird, und in einem zweiten Bad die eigentliche Aufrauhung, das Beizen, durchgeführt. Danach erfolgt ein Aktivieren, z. B. durch Abscheiden von Silber- oder Palladiumkeimen, die dann die Abscheidung einer elektrisch leitfähigen Schicht ermöglichen, beispielsweise durch reduzierendes Abscheiden von Kupfer oder Nickel. Danach erfolgt das galvanische Abscheiden von Metallen. Zwischen den einzelnen Schritten wird in üblicher Weise, wie bereits erwähnt, gespült.

Es ist auch bekannt, daß es vorteilhaft ist, dem Kunststoff feinteilige anorganische Füllstoffe, im Folgenden als Haftfüllstoffe bezeichnet, im Unterschied zu anderen Füllstoffen, zuzumischen. Diese führen einmal zu einer rauheren Oberfläche, die sich in der Metallschicht abzeichnet, und zum anderen, sofern sie von Säuren angreifbar sind, bilden sie bei der Vor- und Zwischenbehandlung zusätzlich Mikrokavernen (DE-PS 1 621 072). Schließlich ist es auch bekannt, dem zu metallisierenden Kunststoff ein Kunststoffkonzentrat zuzumischen, das ein anorganisches Feinpulver enthält, das zumindestens teilweise in Schwefelsäure löslich ist und neben dem Kunststoff Steinkohleteerpech enthält (DE-PS 2 216 330). Abgesehen davon, daß der Zusatz von Steinkohleteerpech in dem Konzentrat wegen seiner kanzerogenen Wirkung

nicht zu vertreten ist, führt auch der Zusatz von den genannten Kohlenwasserstoffpolymeren, wie Polypropylen, zu Unverträglichkeiten in der Mischung und damit zu erheblichen inneren Spannungen und folglich zu verminderter Haftfestigkeit der aufzubringenden Metallschicht. Obwohl in der DE-PS 2 216 330 auch der Zusatz zu Polyamid-12 empfohlen wird, konnten beim Nacharbeiten keine haftfesten Metallüberzüge erhalten werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei thermoplastischen carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen pro Carbonamidgruppe zu glatten, haftfesten Metallüberzügen zu gelangen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Beizvorgang besonders vorteilhaft auszugestalten.

Erfindungsgemäß besteht das Verfahren zur Vorbehandlung von anorganischen, feinteiligen, Haftfüllstoff enthaltenden, thermoplastischen, carbonamidgruppenhaltigen Kunststoffen mit mindestens 10 aliphatisch gebundenen Kohlenstoffatomen pro Carbonamidgruppe zur Herstellung von festhaftenden Metallüberzügen durch Behandeln mit einem Beizmittel und Aufbringen einer elektrisch leitenden Schicht mit nachfolgender galvanischer Abscheidung, darin, daß der Beizvorgang in mindestens zwei getrennten Teilschritten erfolgt, zwischen denen

ein Spülvorgang eingeschaltet wird. Dabei wird der erste Teilschritt, das Vortauchen, in einer 50 bis 96 %igen Schwefelsäure vorgenommen, deren Oberflächenspannung höchstens 25 mN/m beträgt (gemessen bei 20 °C). Nach der Aktivierung oder nach dem Aufbringen der elektrisch leitenden Schicht vor der galvanischen Metallabscheidung wird der vorbehandelte Kunststoff bei Temperaturen von 70 °C bis zur Grenze der Formbeständigkeit getrocknet.

Wesentlich für den Erfolg des Verfahrens ist die Kombination der Maßnahmen.

Als geeignete thermoplastische carbonamidgruppenhaltige Kunststoffe (Formmassen) seien genannt Homopolyamide, wie Polyundecansäureamid, insbesondere Polyamid-12 (Polylaurinlactam). Geeignet sind Spritzgieß- und Extrusionstypen, insbesondere solche mit Viskositätszahlen von 120 bis 260 (DIN 53 727), entsprechend ein η_{rel} -Wert von 1,6 bis 2,3. Copolyamide, welche die genannten monomeren Bausteine in überwiegender Menge enthalten sowie Polyesteramide auf Basis der genannten Polyamidbausteine sind weniger bevorzugt.

Der zu beschichtende Kunststoff wird zweckmäßig als Formmasse zu dem zu beschichtenden Formkörper verarbeitet, die bereits den Haftfüllstoff enthalten. Bevorzugte Haftfüllstoffe sind pulverförmige Zeolithe oder pulverförmiges Kalziumkarbonat.

Die Herstellung der Formmasse geschieht zweckmäßig durch Umschmelzen des Kunststoffgranulates oder -pulvers zusammen

mit dem Füllstoffpulver in einem Schneckenknetzer. Es ist auch möglich, das Haftfüllstoffpulver in die Kunststoffschmelze zu dosieren und anschließend zu granulieren. Falls erforderlich, können die Kunststoffe auch Stabilisatoren, Gleitmittel, Entformungshilfsmittel, Weichmacher, Farbstoffe oder andere Füllstoffe, welche keine sogenannten Haftfüllstoffe sind, wie Titandioxid, Talkum, Wollastonit, Quarzmehl, calciniertes Kaolin, Glimmer, Glasfaser mit Partikelgrößen bis höchstens 10 μm , in üblichen Mengen enthalten.

Die Menge des zugesetzten Haftfüllstoffs beträgt erfindungsgemäß 1 bis 45 Masse-%, bezogen auf den Kunststoff, vorzugsweise 2 bis 20, insbesondere 3 bis 10 Masse-%. Die Teilchengröße des Haftfüllstoffpulvers beträgt 0,05 bis 5 μm , wobei diese bei den Zeolithen 1 bis 5 μm und bei dem Kalziumkarbonat 0,05 bis 1 μm beträgt. Bevorzugt sind die feinteiligen Pulver mit einer Teilchengröße von 0,05 bis 1 μm , d. h. besonders vorteilhaft verwendet man Kalziumkarbonat.

Die Gesamtmenge aus Füllstoff und Haftfüllstoff kann 1 bis 100 Masse-%, bezogen auf den Kunststoff, betragen. Vorzugsweise beträgt die Gesamtmenge 2 bis 75, insbesondere 3 bis 65 Masse-%. Mit anderen Worten beträgt der Anteil des Haftfüllstoffes am Gesamtfüllstoffgehalt 2 bis 100, vorzugsweise 4 bis 100, insbesondere 6 bis 100 Masse-%. Die Zusatzfüllstoffe sollen in Schwefelsäure praktisch nicht löslich sein. Es ist somit möglich, durch den Einsatz relativ geringer Mengen an sogenanntem Haftfüller in Verbindung mit anderen Füllstoffen eine Verbesserung der Haftung der galvanisch aufgetragenen Metallschicht zu erzielen.

Wegen des Wasserrückhaltevermögens, insbesondere bei Anwesenheit von Zeolithen, ist es vorteilhaft, bei der Polymerisation geregelte Kunststoffe zu verwenden, die durch Trocknen bei der Formgebung zu dem gewünschten Polymerisationsgrad nachkondensieren. Der Polymerisationsgrad solcher Kunststoffe liegt ausgedrückt durch den M_{rel} -Wert im Bereich von 1,50 bis 2,00, vorzugsweise 1,6 bis 1,9, insbesondere 1,7 bis 1,8.

Als Vortauchmittel wird 50 bis 96 %ige, vorteilhaft 60 bis 70 %ige Schwefelsäure eingesetzt, die als Zusätze bekannte Netzmittel enthalten, beispielsweise solche, wie Kaliumperfluoralkylsulfonat. Wesentlich für die Arbeitsweise der Erfindung ist, daß die Oberflächenspannung der Vortauchlösung auf mindestens 25 mN/m (gemessen bei 20 °C) herabgesetzt werden muß, mit anderen Worten, es muß mit höheren Netzmittelkonzentrationen als nach dem Stand der Technik gearbeitet werden. Vorteilhaft liegt die Oberflächenspannung bei 16 bis 25, insbesondere bei 19 bis 22 mN/m (gemessen bei 20 °C).

Schließlich ist ein weiterer erfindungswesentlicher Schritt das Zwischentrocknen vor der Metallbeschichtung. Die Zwischentrocknung wird zweckmäßigerweise nach der chemischen Metallabscheidung durchgeführt; es kann jedoch auch schon nach dem Aktivieren getrocknet werden. Dies geschieht nicht wegen der erwähnten Nachkondensation, sondern hat sich bei allen eingesetzten Kunststoffen als notwendig erwiesen.

Diese sogenannte Zwischentrocknung erfolgt bei Temperaturen von 70 bis zur Grenze der Formbeständigkeit, insbesondere

von 90 bis 110 °C. Die Trocknungsdauer hängt naturgemäß von der Höhe der Temperatur ab und liegt im allgemeinen bei 90 °C im Bereich von 30 Minuten und bei 110 °C im Bereich von 10 Minuten.

Die beschichteten Formkörper werden geprüft nach dem Hafttest gemäß DIN 53 494, wobei die Abzugskraft gemessen wird, um einen 25 mm breiten Metallfilm von dem Kunststoff zu trennen. Ferner wird für thermisch beanspruchte Teile die Temperaturwechselprüfung nach DIN 53 496 ausgeführt.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Eine Formmasse aus 100 Masseteilen Polyamid-12, η_{rel} 1,9, und 5 Masseteilen eines Zeolithpulvers mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 2 μ m bzw. 5 Masseteilen Kalziunkarbonat mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,07 μ m wird zunächst 2 bis 5 Minuten in einer 60 %igen Schwefelsäure, deren Oberflächenspannung auf 19 bis 22 mN/m herabgesetzt worden war, bei Raumtemperatur vorgetaucht und anschließend 0,5 bis 2 Minuten in fließendem, vollentsalztem Wasser gespült und dann 0,5 bis 3 Minuten in einer Beizlösung aus Chromschwefelsäure bei Raumtemperatur aufgeraut. Nachdem die Proben 0,5 bis 3 Minuten bei Raumtemperatur in vollentsalztem Wasser gespült und 2 bis 10 Minuten in einer ca. 25 %igen Salzsäurelösung bei Raumtemperatur reduziert wurden, wird die Formmasse zunächst 5 bis 20 Minuten in Wasser bei 40 bis 90 °C und anschließend in vollentsalztem Was-

ser 0,5 bis 2 Minuten bei Raumtemperatur gespült, worauf sie in einem handelsüblichen Aktivatorsystem (Sn/Pd bzw. Sn/Ag) bekeimt wird. Auf die so vorbereiteten Proben wird in einem chemisch arbeitenden Kupferbad 0,2 bis 0,5 μm Kupfer abgeschieden. Nach einer Trocknung bei 90 bis 110 °C von 10 bis 30 Minuten in einem Umlufttrockenschrank werden die Proben elektrolytisch mit Kupfer verstärkt.

Ergebnis:

Die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Kupferschicht lag bei bis zu 80 N/25 mm, wobei ein Mittelwert von 60 N/25 mm ermittelt wurde. Die Temperaturwechselprüfung nach DIN 53 496, Beanspruchungsklasse A wurde bestanden.

Beispiel 2

Verwendet man eine Formmasse bestehend aus 100 Masseteilen Polyamid-12 (η_{rel} 1,9), 45 Masseteilen Glimmer (ggM 300), 4 Masseteilen Kalziunkarbonat (durchschnittlich 0,07 μm), 1 Masseteil eines phenolischen Antioxydans und 0,3 Masseteile Kalziumstearat, werden gleich gute Ergebnisse erzielt (Schältest nach DIN 53 494, 70 N/25 mm).

Vergleichsbeispiel 1

Wird die Formmasse gemäß Beispiel 1 in einer 60 %igen Schwefelsäure, deren Oberflächenspannung jedoch 26 mN/m beträgt, in gleicher Weise vorgetaucht und wie in Beispiel 1 beschrieben weiterbehandelt, so wird eine unvollständige Kupferbeschichtung erhalten.

Vergleichsbeispiel 2

Wird die Formmasse gemäß Beispiel 1 in gleicher Weise wie in Beispiel 1, jedoch ohne Zwischentrocknung, behandelt, so löst sich die Kupferschicht von der Oberfläche ab (sogenannte Blasenbildung).

Vergleichsbeispiel 3

Werden anstelle von Polyamid-12 100 Masseteile Polyamid-6 bzw. 100 Masseteile Polyamid-6,6 mit jeweils 5 Masseteilen Zeolith bzw. 5 Masseteilen Kalziumkarbonat wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt, so werden die Oberflächen trotz kurzer Vortauch- bzw. Beizzeiten zerfressen, so daß keine hinreichende Beschichtung zu erzielen ist.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse weiterer Versuche (E 1 bis E 5) und Vergleichsversuche (V 1 bis V 4) zusammengestellt.

Tabelle 1

	Haftfüllstoff Teilchengröße \varnothing / μm	Haftfüllstoff Menge Teile/100 Tl. Pa	Füllstoff Menge Teile/100 Tl. Pa	Vortau-chen Oberflächen- sp.^{-1} mN/m	Trocknen Temp. $^{\circ}\text{C}$ min	Metall- [#] test DIN 53 494 N/25 mm	Tempera-tur-Wechsel test DIN 53 496 + 80 $^{\circ}\text{C}$ / -50 $^{\circ}\text{C}$	Bemerkun-gen
V1	PA-12 1,8	5	-	25	70 60			bereits n partielle Abscheidung der red. abgesch. Schicht
V2	PA-12 1,8	-	-	19 - 22	120 30	keine Haftung		- 10 -
V3	PA-12 1,8	5	-	19 - 22	-	keine Haftung		
V4	PA-12 1,9	-	Kaolin 30	19 - 22	90 30	keine Haftung		

* Mittel aus 5 Messungen

Tabelle 1 - Fortsetzung

Polyamid (PA) (DIN 53 727) ?rel	Haftfüll- stoff Teilchen- größe Ø / µm	Menge Masse- teile/ 100 Tl. PA	Füll- stoff Menge teile/ 100 Tl. PA	Vortau- chen Ober- flächen- sp. mN/m ⁻¹	Trocknen Temp. Zeit °C min	Metall- schäl- test DIN 53 494 N/25 mm	Tempera- tur- Wechsel- test DIN 53 496 + 80 °C/ - 50 °C	Bemerkung
E1 PA-12 1,8	Zeolith 2	4,8	-	19 - 22	90 30	55	+	Oberfläche gut
E2 PA-12 1,8	Zeolith 2	7,2	-	19 - 22	90 30	55	+	Oberfläche gut
E3 PA-12 1,7	Zeolith 2	4,8	-	19 - 22	90 30	55	+	Oberfläche gut
E4 PA-12 1,8	CaCO ₃ 0,07	4,8	-	19 - 22	90 30	60	+	Oberfläche gut
E5 PA-12 1,9	CaCO ₃ 0,07	3,3	Kaolin	19 - 22	90 30	60	+	Oberfläche gut

* Mittel aus 5 Messungen

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Vorbehandlung von carbonamidgruppenhaltigen thermoplastischen Kunststoffen mit mindestens 10 aliphatisch gebundenen Kohlenstoffatomen pro Carbonamidgruppe, die anorganischen feinteiligen Haftfüllstoff enthalten, zur Herstellung von festhaftenden Metallüberzügen durch Behandeln mit einem Beizmittel und Aufbringen einer elektrisch leitenden Schicht mit nachfolgender galvanischer Abscheidung, gekennzeichnet dadurch, daß der Beizvorgang in mindestens zwei getrennten Teilschritten erfolgt, zwischen denen ein Spülvorgang eingeschaltet wird, wobei der erste Teilschritt, das Vortauchen, in einer 50 bis 96 %igen Schwefelsäure vorgenommen wird, deren Oberflächenspannung höchstens 25 mN/m beträgt (gemessen bei 20 °C) und nach der Aktivierung oder nach dem Aufbringen der elektrisch leitenden Schicht vor der galvanischen Metallabscheidung der vorbehandelte Kunststoff bei Temperaturen von 70 °C bis zur Grenze der Formbeständigkeit getrocknet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der vorbehandelte Kunststoff bei Temperaturen von 70 bis 110 °C getrocknet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Kunststoff als anorganischen Haftfüllstoff, bezogen auf den Kunststoff, 1 bis 45 Masseprozent Kalziumkarbonat und/oder Zeolithe mit einer Teilchengröße von 0,05 bis 5 µm enthält.

4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Haftfüllstoff in Mengen von 2 bis 20 Masseprozent, bezogen auf den Kunststoff, eingesetzt wird.
5. Verfahren nach den Punkten 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Haftfüllstoff Kalziumkarbonatpulver mit einer Teilchengröße von 0,05 bis 1,0 μm eingesetzt wird.