

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C25D 5/54

[12] 发明专利申请公开说明书

C25D 5/56 C25D 5/34

C25D 7/00 B05D 3/04

B05D 3/10

[21] 申请号 99814415.0

[43] 公开日 2002 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 1330734A

[22] 申请日 1999.12.14 [21] 申请号 99814415.0

[30] 优先权

[32] 1998.12.14 [33] DE [31] 19857290.5

[86] 国际申请 PCT/US99/30124 1999.12.14

[87] 国际公布 WO00/36189 英 2000.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.13

[71] 申请人 恩索恩 - OMI 公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 P·派斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

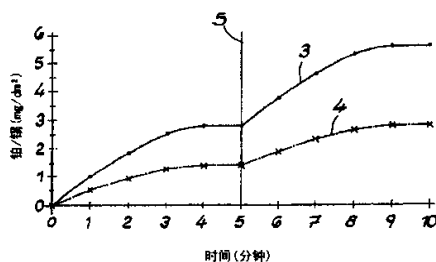
代理人 刘元金 邵红

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 双浸渍钯/锡交联剂

[57] 摘要

塑料物品表面的直接金属涂敷工艺。通过酸浸使该塑料物品的表面糙化。借助于一种第一贵金属的胶体或离子源水溶液使该表面活化,而该胶体或离子源水溶液也含有一种第二贱金属。这在该表面上形成一个含有第一贵金属和第二贱金属的活化涂层。该活化涂层的电子电导率是借助于一种处理溶液提供的,利用该溶液,使该第二贱金属至少部分地从该活化涂层中溶出而且使电子传导物质吸附在该活化涂层中。然后,使该电子传导性活化涂层涂敷金属。在使该电子传导性活化涂层涂敷金属之前,“表面活化和电子电导率建立”这一连串步骤重复至少一次。



权 利 要 求 书

1. 塑料物品表面上直接金属涂敷的工艺，包含下列步骤：

1.1) 通过酸浸使塑料物品表面糙化；

5 1.2) 借助于一种贵金属的胶体或离子源水溶液使该表面活化，该胶体或离子源溶液还含有一种第二贱金属，从而在该表面上形成一个含有第一贵金属和第二贱金属的活化涂层；和

1.3) 借助于一种较好碱性处理液给该活化涂层提供电子传导性，利用该处理液使该第二贱金属至少部分地从该活化涂层中溶出，并把一种电子传导物质吸附在该活化涂层中；

10 从而，随后对该电子传导性活化涂层进行金属涂敷，其特征在于，在该电子传导性活化涂层金属涂敷之前，“按照步骤 1.2) 的表面活化和按照步骤 1.3) 的电子传导性提供”这一连串步骤重复至少一次。

2. 权利要求 1 的工艺，其特征在于通过用铬硫酸或铬酸或一种高锰酸盐溶液酸浸使该塑料物品糙化，或通过等离子体酸浸糙化。

15 3. 权利要求 2 的工艺，其特征在于在用铬-硫酸或铬酸酸浸之后使铬(VI)还原成铬(III)。

4. 权利要求 1~3 之一的工艺，其特征在于，在按照步骤 1.2) 的表面活化之前，通过用一种酸浸渍，对该塑料物品的表面进行预处理。

20 5. 权利要求 4 的工艺，其特征在于在该电子传导性活化涂层金属涂敷之前，“通过用一种酸浸渍的预处理，按照步骤 1.2) 的表面活化和按照步骤 1.3) 的电子传导性提供”这一连串步骤重复至少一次。

6. 权利要求 1~5 之一的工艺，其特征在于使用一种胶体或离子源水溶液使该表面活化，其中含有钯作为第一贵金属和锡作为第二贱金属。

25 7. 权利要求 1~6 之一的工艺，其特征在于该第二贱金属的至少一部分由一种第三金属置换，以给该活化涂层提供电子传导性。

8. 权利要求 1~7 之一的工艺，其特征在于该电子传导性物质是通过化学反应、较好与该第二贱金属的化学反应生成的，以提供电子传导性。

30 9. 权利要求 1~8 之一的工艺，其特征在于通过电解金属涂敷给该电子传导性活化涂层施涂一个铜涂层。

10. 权利要求 1~9 之一的工艺，其特征在于通过电解金属涂敷给该电子传导性活化涂层施涂一个镍涂层。

说明书

双浸渍钚/锡交联剂

本发明涉及用下列步骤进行塑料物品表面直接金属涂敷的工艺：

5 通过酸浸使该塑料物品的表面糙化；

借助于一种第一贵金属的胶体或离子源水溶液使该表面活化，该胶体或离子源溶液也含有一种第二贱金属，从而在该表面上形成一个含有该第一贵金属和该第二贱金属的活化涂层；和

10 借助于一种较好为碱性处理溶液在该活化涂层上提供电子电导率，利用该溶液，使该第二贱金属至少部分地从该活化涂层中溶出并使一种电子导电性物质吸附在该活化涂层中；

从而，随后对该电子传导性活化层进行金属涂敷。

15 因此，本发明涉及一种塑料表面的金属直接电镀工艺。当然，作为本发明的一部分，可以利用本发明的工艺同时对若干个塑料物品进行金属涂敷。以这种方式涂敷金属的塑料可在卫生部门或汽车制造中用于装修目的。塑料的金属涂敷也作为电子器件涂布的一部分来执行，以达到电磁屏蔽的目的。原则上，可以对不同的塑料进行金属电镀。例如，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 和必要时 ABS 与聚碳酸酯 (PC) 的掺合物等塑料的表面可以进行金属涂敷而用于装修目的。

20 本发明从其出发的、一开始提到的那种类型的已知工艺 (DE 195 10 855 C2)，是为了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物基材表面的部分或选择性电解金属涂敷而使用的。在该塑料的表面用铬-硫酸酸浸而糙化之后，作为该过程的一部分，铬 (VI) 被还原成铬 (III)。此后，用一种含有附加锡化合物的钚的胶体酸溶液活化。在所创造的活化涂层的基础上，为随后的金属涂敷产生了足够的电子电导率。为此，进
25 行了锡/铜交换。为此使用的处理溶液含有铜离子，后者被一种生物可降解的络合物生成物质所结合。锡/铜交换是以电荷交换为基础的，其中锡 (II) 被铜离子氧化成锡 (IV)，因而铜离子本身被还原成金属铜并沉积在该塑料表面上的钚簇上。作为这种铜沉积的结果，在用该胶
30 体溶液活化期间生成的钚簇变得能传导电子。这种已知工艺的特征在于有很多缺点。首先，用这种工艺，只能使数量有限的钚/锡施用到糙化的塑料表面上。这些塑料表面的金属涂敷存在着相应的极限。此外，

用这种工艺，通常只能以某种可接受性程度对 ABS 或 ABS 掺合物进行金属涂敷。具体地说，ABS 掺合物的金属涂敷远未尽如人意。金属涂敷经常无法以任何可再现性程度执行，而且要涂敷金属的塑料物品表面上的某些区域往往没有覆盖足够的金属涂层。如果由不同塑料组成的塑料物品要用该已知工艺进行金属涂敷，则通常只有 ABS 或 ABS 掺合物涂敷了金属。

成鲜明对照的是，本发明依据的是描述一开始提到的那种类型的工艺的技术问题，用该工艺能安全地和可重现地对不同塑料进行金属涂敷，且其中给这些塑料以一种符合所有要求的金属涂层。

为了解决这个技术问题，本发明定义了一种如以上所述的工艺，其特征在于在该电子传导性活化涂层金属涂敷之前，使“按照步骤 1.2) 的表面活化和按照步骤 1.3) 使该活化层变得能传导电子”这一连串步骤重复至少一次。本发明的一个组成部分是，在该电子传导性活化涂层金属涂敷之前，步骤 1.2) 和 1.3) 重复若干次。

本发明依据的是如下发现：如果能实现按照专利权利要求 1 的理论，则能达到特别安全和有效的塑料物品的金属涂敷。通过重复执行步骤 1.2) 和 1.3)，该塑料表面上吸附的贵金属/贱金属数量就会有实质性增加—令人惊讶地成为该活化的一部分。意外的是，作为一个结果，可以对塑料物品施用有优异质量的金属涂层。令惊讶的是，用本发明的工艺，可以有效地和安全地对许多不同塑料进行金属涂敷。除 ABS 外，ABS 掺合物尤其 ABS/PC 掺合物也能可再现地进行金属涂敷，所得到的金属涂层符合所有要求。作为本发明的一部分，大塑料物品，例如汽车散热器格栅等大型 ABS/PC 零部件可以无困难地进行金属涂敷。由许多不同塑料组成的塑料物品的表面可以毫无困难地，而且如果愿意可以完全地进行金属涂敷。

在本发明的另一种实施类型中，塑料物品表面的糙化是通过用铬—硫酸酸浸来进行的。在实用上，使用的是一种含有 400g/l 铬酸和 400g/l 硫酸的溶液。酸浸可以只用铬酸进行。本发明的一个组成部分是，在用铬—硫酸或铬酸酸浸之后，尽可能完全地从糙化或刻蚀表面的表面上脱除铬 (VI)。较好的是，在表面糙化之后，先执行集约型漂洗。按照本发明的一种较好实施类型，在用铬—硫酸或铬酸酸浸之后，使铬 (VI) 还原成铬 (III)。在本发明的范围内的是，这种铬还原在上

述漂洗之后进行。例如，可以使用硫化钾或次亚硫酸钾使铬（VI）还原成铬（III）。较好的是，在铬还原之后进行至少一次漂洗。在本发明的另一种方案中，塑料表面的糙化是通过用一种高锰酸盐溶液酸浸进行的。在又另一种方案中，糙化是通过等离子体酸浸实现的。

5 在本发明范围内的是，塑料物品的表面在按照步骤 1.2) 的表面活化之前用酸以浸没方式预处理。该酸较好是一种无机酸，最好的是盐酸。为了实用目的，该预处理是通过浸没于一种盐酸浓缩液、较好 30 %（体积）盐酸中进行的。

10 按照本发明范围内作为本发明的一部分特别重要的、非常优选的实施类型，在电子传导性活化涂层金属涂敷之前，“通过浸没于酸中的预处理、按照步骤 1.2) 的表面活化和按照步骤 1.3) 的电子传导性提供”这些步骤重复至少一次。换言之，在按照步骤 1.1) 的表面糙化之后，相继执行“浸没-活化-电子传导性提供”这些步骤，然后将“浸没-活化-电子传导性提供”这一连串步骤重复至少一次。作为
15 本发明工艺的一部分，这一连串步骤可以重复若干次，即两次以上，然后进行电子传导性活化涂层的金属涂敷。在按照步骤 1.1) 的糙化之后，就可以执行“浸没-活化-电子传导性提供”步骤，随后只将“活化-电子传导性提供”这一连串步骤重复至少一次。

20 在本发明范围内的是，在该胶体或离子源水溶液中使用两种不同金属元素，即一种贵金属和一种不同于该第一金属的第二贱金属。在本发明的一种方案中，该贵金属是钯，而该贱金属是锡。为实用起见，使用锡（II）稳定的钯胶体溶液进行活化。钯和锡是从这种溶液中吸附到该塑料物品的预处理表面上的。较好的是，使用一种盐酸钯-锡溶液使该表面活化。按照以上所述的方案，该活化涂层由一种钯-锡涂
25 层组成。较好的是，在本发明工艺中使用一种酸性的、最好盐酸的胶体水溶液。在本发明范围内的是，漂洗是在该表面活化之后执行的。

30 作为本发明的一部分，在该活化涂层上提供电子传导性，意味着该活化涂层的电子传导性足以进行随后的金属涂敷。按照步骤 1.3) 使第二贱金属至少部分地从该活化涂层中溶出并使电子传导性物质吸附在该活化涂层中，这意味着，按照本发明的一种方案，该第二贱金属例如锡部分地或完全地从该活化涂层中溶出并由一种电子传导性物质例如另一种金属代替。一种电子传导性物质吸附在该活化涂层中，这

也意味着，按照本发明的另一种方案，第二贱金属至少部分地从该活化涂层中溶出，而且在该活化涂层中生成一种电子传导性物质。因此，在本发明的范围内的是，作为用较好碱性溶液处理的结果，与该第二贱金属的反应发生了，而且在该活化涂层中生成了一种电子传导性物质，尤其一种电子传导性化合物。通过该电子传导性物质的吸附，该活化涂层与该电子传导性物质的一种交联类型发生了。在本发明的一种方案中，第二贱金属用第三种金属置换以建立该活化涂层的电子传导性。在本发明范围内的是，该活化涂层中的第二贱金属的氧化水平 >0 。这种以“氧化形式”存在的第二金属实际上被第三种金属置换，较好呈单质金属形式的后者确保了该活化涂层的电子传导性。为实用起见，该第二贱金属被一种比该第二贱金属贵重的第三金属置换。该第三金属较好是铜。在这种方案中，该处理溶液含有铜离子，后者较好与一种络合物生成物质相结合。这种与该塑料表面相结合的贱金属（较好是锡）交换成该处理溶液中的铜。为实用起见，锡（II）离子被铜离子氧化成锡（IV）。该铜离子本身被还原成金属铜并结合到该塑料表面上。这给该表面以足够的导电性，因此，往后能进行该塑料的直接金属涂敷。部分地或完全地置换了该活化涂层中的第二贱金属的电子传导性物质，作为本发明的一部分确实必须是一种金属，但并非绝对如此。为了建立该活化涂层的电子传导性之目的，在本发明的另一种实施类型中，使用了元素周期系第6和/或第7主族元素的电子传导性化合物或其混合物的一种较好碱性处理溶液。在本发明范围内的是，在这一方案中，该活化涂层中的电子传导性物质是通过诸如与一种第二贱金属的化学反应生成的。

当在该活化涂层中建立了足够的电子传导性时，该塑料物品表面的直接金属涂敷就可以进行。在本发明范围内的是，进行直接电解金属涂敷。在本发明的一种方案中，一个铜涂层是借助于电解金属涂敷施用到该电子传导性活化涂层上的。在本发明的另一种类型中，一个镍涂层是借助于电解金属涂敷施用到该电子传导性活化涂层上的。本发明的一个组成部分是，作为金属涂敷的一部分，可以把其它金属涂层例如铬涂层施用到该电子传导性活化涂层上。显而易见，不仅能施用一种金属涂层，而且也能相继施用许多种金属涂层。

作为在金属涂敷之前重复本发明的步骤 1.2) 和 1.3) 的结果，或

较好通过重复“用一种酸浸没-表面活化-电子传导性提供”这些步骤，达到了实质性的和令人惊讶的效益。如同以上已经示范的，同一开始所解释的已知工艺相比，可以-令人惊讶地-把颇为大量的贵金属和贱金属例如钯/锡沉积到作为活化涂层的一部分的塑料物品表面上。令人惊讶的是，这对于很多不同的塑料，尤其甚至对于 ABS 掺合物，都是可能的。本发明的工艺也使得有可能节省颇为大量的贵金属例如钯。如果像本发明中所述那样把以上提到的步骤重复 2 次，则可以使用一种胶体或离子源水溶液，这与一开始所解释的已知工艺相比只含有该贵金属例如钯的浓度的一半。能以很大效益节省如此大量的通常非常昂贵的贵金属。不过，能把等量或空前大量的金属例如钯和锡施用到作为活化层的表面上。另一方面，本发明显示，如果像本发明中所述那样把该工艺中的适当步骤重复 2 次并把与已知工艺中相同数量的贵金属施用到该表面上，则以该贵金属在该胶体或离子源水溶液中的相同浓度只需该活化时间的一半。利用本发明工艺，在金属涂敷之后，达到了有最佳表面质量的金属涂层。几乎不存在覆盖方面的任何不足。较大的塑料表面可以容易地进行金属涂敷。甚至有可能有效地和安全地对 ABS 掺合物进行金属涂敷。

以下用附图更详细地解释本发明。这些图示表述显示：

图 1 说明利用已知先进技术工艺时钯/锡在塑料物品表面上的时间依赖性吸附，其中，x 轴代表用分钟表示的时间，y 轴代表用 mg/dm^2 表示的钯/锡吸附；和

图 2 说明利用本发明工艺时钯/锡在塑料物品表面上的时间依赖性吸附，其中，x 轴代表用分钟表示的时间，y 轴代表用 mg/dm^2 表示的钯/锡吸附。

图 1 显示利用一开始所解释的已知工艺在塑料物品表面上实现的钯/锡的吸附。曲线 1 显示在 ABS 塑料物品表面上的吸附，曲线 2 显示在 ABS/PC 塑料物品表面上的吸附。这些塑料物品先在一种有 400g/l 铬酸和 400g/l 硫酸的溶液中酸浸，然后进行铬(VI)→铬(III)的还原。然后，在一种 300ml/l 浓度的盐酸中预浸渍。随后用一种锡(II)稳定的钯胶体溶液中活化。在图 1 中可以看到，钯/锡吸附在头 3 分钟中以最大速率增加。5 分钟后，就没有额外的钯/锡沉积到塑料物品表面上。甚至当选择更高浓度的胶体水溶液时，也无法达到更大的钯/锡

吸附。在图 1 中也可以看到，在 ABS/PC 物品的表面上，只有轻微的不令人满意的钚/锡吸附发生。活化之后，塑料物品的表面按照步骤 1.3) 用一种溶液处理。然后，进行电解镀铜或电解镀镍。

图 2 显示利用本发明工艺时钚/锡在塑料物品表面上的吸附。曲线 3 显示钚/锡在 ABS 物品上的吸附，曲线 4 显示在 ABS/PC 物品上的吸附。利用本发明工艺，该程序初期基本上与前面描述的已知工艺相同。然而，在第一次按照步骤 1.3) 进行处理之后，将“在盐酸中预浸渍 - 在钚溶液中活化 - 按照 1.3) 处理”这些步骤重复一次。图 2 中的分割线 5 显示第一连串步骤的结束和第二连串步骤的开始。在图 2 中，可以清楚地看到，本发明工艺的结果，与已知工艺相比，吸附了大约 2 倍量的钚/锡，在 ABS 制物品上和 ABS/PC 制物品上均如此。这一定会让专家感到惊讶。利用本发明的工艺，也能把意外大量的钚/锡吸附到 ABS/PC 掺合物及其它 ABS 掺合物上，使得随后能令人惊讶地进行有效和安全的金属涂敷。如果使上述步骤重复 2 次以上，则所吸附钚/锡的含量还会进一步增加。就本发明工艺的结果而言，达到了意外的效益。

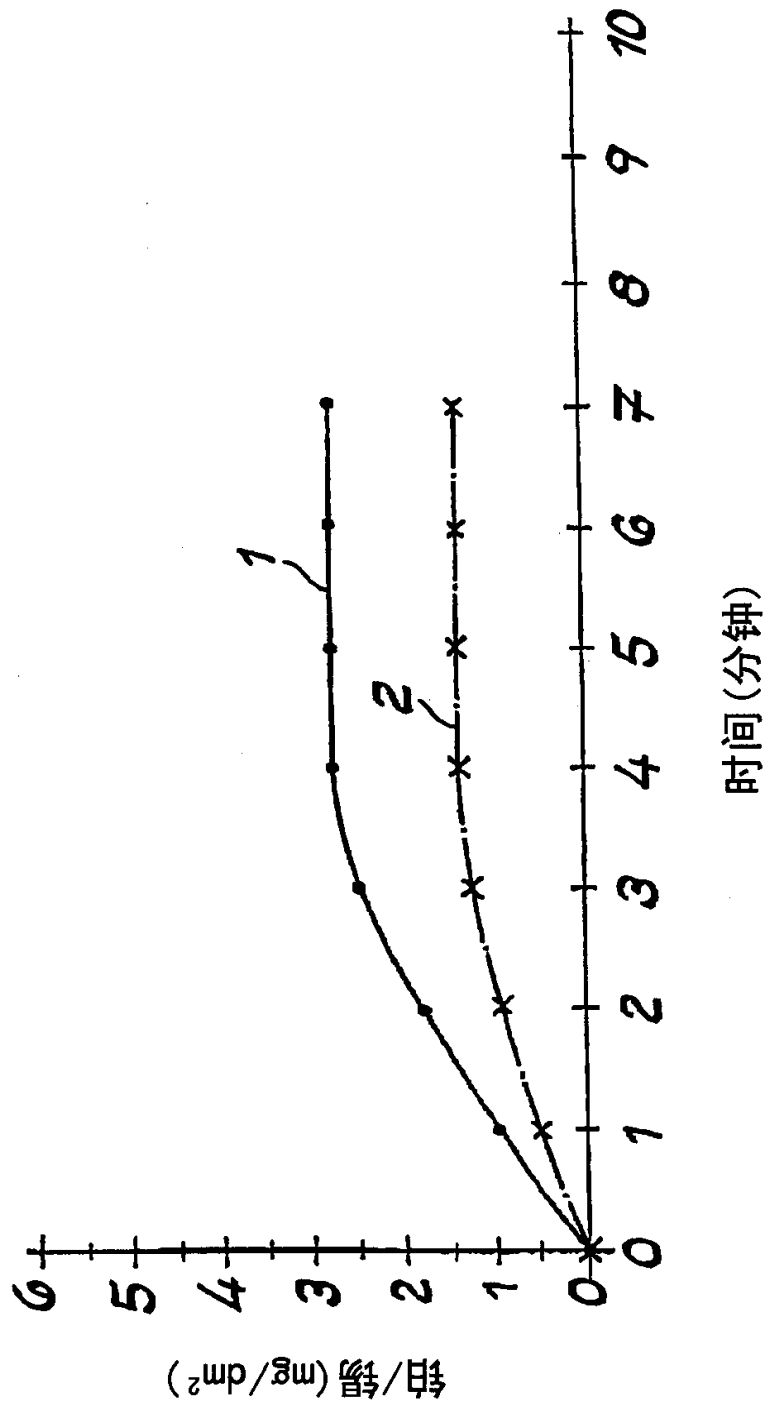


图 1

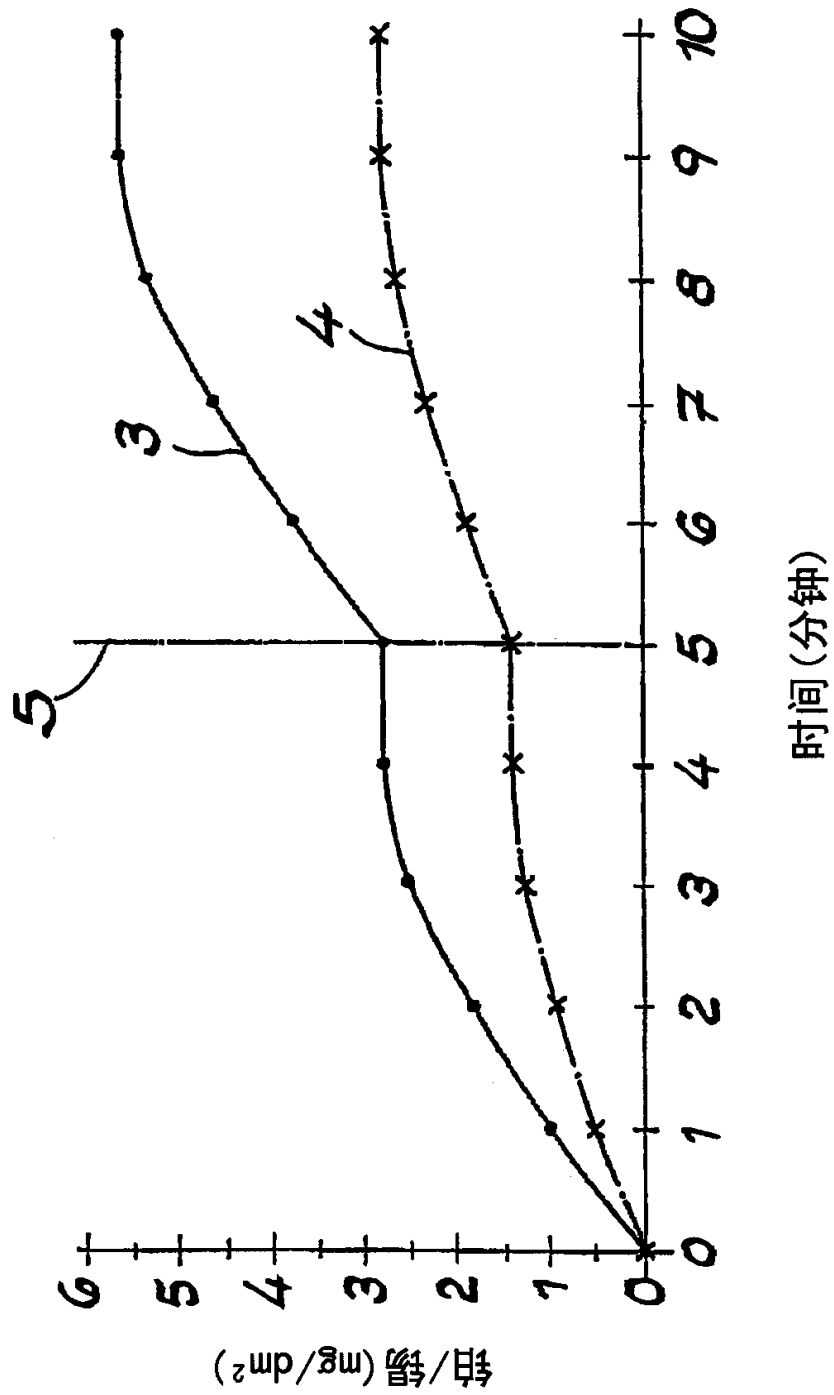


图 2