



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 48a,5/64

Zgłoszono: 18.09.1970 (P. 143293)

Pierwszeństwo: 25.09.1969 Republika
Federalna
Niemiec

MKP C23b 5/64

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1975

Twórcy wynalazku: Kurt Heymann, Günter Waldt

Uprawniony z patentu tymczasowego: Schering Aktiengesellschaft,
Bergkamen (Republika Federalna
Niemiec i Berlin Zachodni)

**Sposób wstępnej obróbki powierzchni tworzyw sztucznych
przeznaczonych do galwanizacji**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wstępnej obróbki powierzchni tworzyw sztucznych, przeznaczonych do galwanizacji, w szczególności polimerów na bazie akrylonitrylu, butadienu i styrenu (ABS) oraz modyfikowanych polipropylenów do metalizacji drogą chemiczną i galwaniczną.

Znane są różne sposoby wstępnej obróbki powierzchni tworzyw sztucznych. Zawierają one takie czynności, jak wytrawianie oraz aktywowanie powierzchni, jak również następującą po tym chemiczną metalizację celem wytworzenia warstw przewodzących. Trawienie i aktywowanie przeprowadza się przy tym albo oddzielnie albo według ulepszonych sposobów w jednym stadium reakcji.

Patent niemiecki nr 1264.921 opisuje sposób wstępnej obróbki polimerów ABS, w którym powierzchnię traktuje się w jednym stadium reakcyjnym roztworem stężonego kwasu siarkowego, zawierającego sole metali szlachetnych i do którego korzystnie dodaje się środki utleniające, na przykład kwas chromowy. W przykładzie podano, że stosowane stężenie kwasu chromowego wyniosło 6% wagowych.

We francuskim patencie nr 1.493.783 opisano podobny sposób, w którym zastosowano 5,4—18,45-molowy roztwór kwasu siarkowego zawierający jony złota, srebra, platyny lub palladu, do którego dodano CrO_3 w ilości aż do 0,45 mola/litr.

Powyższe sposoby z tak zwaną aktywacją trawienia mają jednakże tę wadę, że izolacje stoja-

2

ków (do których przymocowuje się poddawane obróbce detale z tworzyw sztucznych) zostają również wytrawione i zaktiwowane tak, że podczas chemicznego metalizowania pokrywają się wydzielanym metalem. Aby uniknąć powyższych niedogodności przy tego rodzaju sposobach jest rzeczą niezbędną detale z tworzyw sztucznych po aktywacji trawiącej przekładać na inne stojaki, nie stykające się z kąpielami do obróbki wstępnej, co stanowi operację dość pracochłonną.

Celem wynalazku jest przeprowadzenie aktywacji trawiącej detali z tworzyw sztucznych tak, żeby izolacje stojaków zawierających powyższe detale nie ulegały korozji oraz żeby przy następującym potem chemicznym metalizowaniu nie osadził się na nich wytrącony metal.

Według wynalazku cel ten osiągnięto za pomocą sposobu polegającego na tym, że powierzchnię tworzywa sztucznego poddaje się działaniu roztworu, zawierającego 20—40% wagowych kwasu siarkowego, 15—30% wagowych kwasu chromowego i 0,001—1,0% wagowych metalu szlachetnego w postaci jego związków. Szczególnie korzystny jest roztwór zawierający (w procentach wagowych) 25—35% kwasu siarkowego, 22—28% kwasu chromowego i 0,005—0,05% jonów metalu szlachetnego.

Jako metale szlachetne stosuje się na przykład pallad, platynę, złoto i srebro w postaci związków (na przykład siarczanów, azotanów i octanów lub innych), które dodaje się korzystnie w ilości 0,01—

1 g związku na 1 litr mieszaniny chromowej. Okazało się, że w przypadku stosowania palladu jako metalu szlachetnego aktywacja trawiąca przebiega szczególnie skutecznie dopiero wtedy gdy roztwór nie zawiera chlorków. W przypadku stosowania chlorku metalu musi on być przed użyciem tak długo gotowany z roztworem mieszaniny chromowej dopóki nie zostanie usunięty chlor, powstający wskutek utleniania chlorku.

Obróbkę detali z tworzyw sztucznych przeprowadza się w znany sposób przez umieszczenie detali na stojakach, a następnie przez zanurzenie w oznaczonym roztworze. Obróbkę przeprowadza się w temperaturze powyżej 20°C, korzystnie w temperaturze od około 60°C do 80°C.

Czas zanurzenia w roztworze zależy jest od rodzaju tworzywa i od temperatury i wynosi około 5–10 minut lub więcej (w przypadku gdy tworzywo sztuczne traktowane uprzednio rozpuszczalnikiem organicznym w celu łatwiejszego wytrawiania).

Detale po obróbce płucze się w wodzie, a następnie wraz ze stojakami (bez przekładania) umieszcza w zwykłej stosowanej chemicznej kąpeli redukcyjnej. Następuje wtedy redukcja jonów metalu szlachetnego (które przeniknęły przez powierzchnię tworzywa sztucznego) i tworzenie się zarodków fazy metalicznej nadzwyczaj mocno wczepionych w tworzywo sztuczne. Po tej obróbce detale można w znany sposób chemicznie metalizować oraz galwanicznie pokrywać dowolnymi warstewkami metalu.

Jako chemiczne kąpiele redukcyjne korzystne są na przykład kąpiele do miedziowania i nikłowania, zawierające jako środek redukcyjny formaldehyd, albo podfosforyn lub borowodorek metalu alkalicznego. Sposób będący przedmiotem wynalazku można stosować zwłaszcza do tworzyw sztucznych na bazie polimerów akrylonitrylo-butadieno-styrenowych i modyfikowanych polipropylenów (kopolimer ewentualnie zmieszany z wypełniaczem nieorganicznym).

Przy stosowaniu sposobu, będącego przedmiotem wynalazku, powierzchnia metali z tworzyw sztucznych zostaje wytrawiona w niewielkim stopniu, co jest szczególnie korzystne. Dlatego też dla osiągnięcia efektów wyblyszczających potrzebne są tylko bardzo małe grubości powłoki wydzielonego metalu. Ponadto przyczepność warstewek metalicznych jest nadzwyczaj duża.

Selektywny efekt niniejszego sposobu (według którego zostają wytrawione i zaktywowane tylko detale z tworzyw sztucznych, a nie izolacje stojaków) jest szczególnie niespodziewany, gdyż na podstawie znanych sposobów należało oczekiwać, że aktywacja może nastąpić jedynie w przypadku stosowania wysokich stężeń kwasu siarkowego i niewielkich udziałów kwasu chromowego. Jak wykazuje wynalazek, jest jednak inaczej.

Poniższe przykłady objaśniają sposób, będący przedmiotem wynalazku.

Przykład I. Detale z tworzyw sztucznych, to jest polimerów ABS lub modyfikowanych polipropylenów nakłada się na stojaki, a następnie aktywuje przez trawienie w roztworze o następującym

składzie (po wygotowaniu chloru): 25% wagowych kwasu siarkowego, 25% wagowych kwasu chromowego, 0,05% wagowych chlorku palladu, resztę stanowi woda.

Temperatura roztworu wynosi 65°C. Czas trwania obróbki — 10 minut. Następnie płucze się wodą, po czym detale wraz ze stojakami — bez przekładania — umieszcza się w chemicznej kąpeli do nikłowania o następującym składzie: 30 g/l siarczanu niklu, 10 g/l podfosforynu sodowego i 50 g/l kwasu cytrynowego. Nikłowanie detali odbywa się w temperaturze od 60° do 70°C i przy wartości pH = 5, przy czym wydzielany metal nie pokrywa izolacji stojaków.

Przykład II. Aktywowanie przez trawienie detali z tworzyw sztucznych na bazie polimerów ABS lub modyfikowanych polipropylenów przeprowadza się w roztworze o następującym składzie: 25% wagowych kwasu siarkowego, 25% wagowych kwasu chromowego i 0,5% wagowych chlorku żelazowego.

Temperatura roztworu wynosi 65°C, zaś czas oddziaływania 10 minut. Następnie detale płucze się wodą i wraz ze stojakami umieszcza się we wstępnej kąpeli redukcyjnej, zawierającej 1 g/l wodorotlenku sodowego oraz mającej pH = 13.

Następnie detale płucze się ponownie wodą, a potem miedziuje w chemicznej kąpeli do miedziowania o następującym składzie: 10 g/l CuSO₄ · 5H₂O, 16 g/l winianu sodowo-potasowego, 16 g/l wodorotlenku sodowego, 8 g/l paraformaldehydu i 0,005 g/l rodaniny. Następuje przy tym tylko miedziowanie detali z tworzywa sztucznego nie zaś izolacji stojaków.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wstępnej obróbki powierzchni tworzyw sztucznych, przeznaczonych do galwanizacji, w szczególności polimerów na bazie akrylonitrylu, butadienu i styrenu oraz modyfikowanych polipropylenów, **znamienny tym**, że powierzchnię traktuje się roztworem zawierającym 20–40% wagowych kwasu siarkowego, 15–30% wagowych kwasu chromowego oraz 0,001–1,0% wagowych metalu szlachetnego w postaci jego związków.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosowany roztwór zawiera 25–35% wagowych kwasu siarkowego, 22–28% wagowych kwasu chromowego oraz 0,005–0,05% wagowych jonu metalu szlachetnego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że roztwór zawiera związki palladu, platyny, złota lub srebra.

4. Sposób według zastrz. 1–3, **znamienny tym**, że przy stosowaniu chlorku metylenu stosuje się roztwór, z którego chlorek usuwa się przez utlenienie.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę wstępną przeprowadza się w temperaturze począwszy od około 20°C, a korzystnie w temperaturze około 60°–80°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powierzchnię po obróbce wstępnej metalizuje się chemicznie i pokrywa galwanicznie dowolnymi warstewkami metalu.