

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 7/14

C23C 18/24



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02807841.1

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231527C

[22] 申请日 2002.4.9 [21] 申请号 02807841.1

[30] 优先权

[32] 2001.4.9 [33] FR [31] 01/04781

[86] 国际申请 PCT/FR2002/001226 2002.4.9

[87] 国际公布 WO2002/081554 法 2002.10.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.8

[71] 专利权人 科纹雅公司

地址 法国克利希

[72] 发明人 J·-C·波特纳

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 塑料的预处理

[57] 摘要

本发明涉及用含硫酸和三氧化铬为主的溶液化学蚀刻塑料表面的方法，其特征为(i)硫酸的浓度范围为 500 - 760g/l, (ii)三氧化铬的浓度范围为 30 - 200g/l, (iii)所得的酸度至少等于 13, 至多等于 16。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 使用含硫酸和三氧化铬为主的溶液化学蚀刻塑料表面的方法，其特征在于所述的溶液中：
- 5 (i) 硫酸的浓度范围为 500-760g/l，
(ii) 三氧化铬的浓度范围为 30-200g/l，
(iii) 用 1N NaOH 滴定 1ml 溶液所计算得的酸度至少等于 13，至多等于 16，
(iv) 所述溶液还包含 0.1-100g/l 的氧化催化剂，所述氧化催化剂是五氧化钒或三氧化钼。
- 10 2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述溶液中三氧化铬的浓度范围为 30-150g/l，氧化催化剂的含量为 0.1-1g/l。
3. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于，硫酸浓度为 500-600g/l，三氧化铬浓度为 60-150g/l。
4. 权利要求 1-3 任一项所述的方法，其特征在于，所述五氧化钒或三氧化钼
- 15 是在硫酸溶液中的形式。
5. 权利要求 1-3 任一项所述的方法，其特征在于，所述塑料选自丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚苯醚、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/聚碳酸酯和聚亚苯基醚。
6. 含硫酸和三氧化铬为主的溶液，其特征在于，
- 20 (i) 硫酸的浓度范围为 500-760g/l，
(ii) 三氧化铬的浓度范围为 30-200g/l，
(iii) 用 1N NaOH 滴定 1ml 溶液所计算得的酸度至少等于 13，至多等于 16
(iv) 所述溶液还包含 0.1-100g/l 的氧化催化剂，所述氧化催化剂是五氧化钒或三氧化钼，
- 25 还非必要地包含氟化表面活性剂。
7. 根据权利要求 6 所述的溶液，其特征在于，三氧化铬的浓度范围为 30-150g/l，氧化催化剂的含量为 0.1-1g/l。

塑料的预处理

5 本发明涉及化学刻蚀要用或者不用金属沉积物涂覆的塑料表面的方法。

本发明涉及通常有涂层的由塑料制成的部件，尤其是作为工业或装饰涂层用的金属涂层的领域。

这种类型的镀敷以金属的部件在汽车工业、溶液室附件和卫生设备工业以及在化妆和香料工业中最常见。而且，这种类型的涂层对于利用金属导电性和塑料绝缘性的用途来说最有用，尤其是在远程通讯和电子学领域中。对塑料连续镀敷金属通常是在整体化学调整其表面之后在水性介质中用电解法来进行，所述化学调整通过氧化反应或者化学溶解来进行，使得可以形成微孔亲水表面。表面的这种化学调整通常是用至少包含三氧化铬和硫酸、以及可能还混合有磷酸和氟化表面活性剂的打毛组合物来进行。

15 现今广泛使用的这些组合物，从生态方面、安全性和废物处理的角度来看具有很大的缺点。

这是因为这些组合物包含 380-450g/l 的铬酸，它在各种工业过程中必须除去，因为这种产物对环境和人类健康十分有害。

但是时至今日，这种化合物被认为对于蚀刻塑料来说是不可缺少的，这是因为它可以形成用来将催化剂和以后的金属沉积物锚定所需的微细粗糙度。

已经尝试了几种途径来降低这些打毛组合物中三氧化铬的浓度，但是尚没有一种组合物能提供满意的效果，特别是在经其处理的塑料表面上会形成缺陷。所提出的其它替换组合物存在对塑料溶胶基载体镀敷金属的主要缺陷，所述载体是用来承载被处理的部件的。而用氟化涂层代替这种塑料溶液组合物的可能性却需要制造商提供高额的投资以及研制处理塑料的新方法。

25 因此，可以避免这些缺陷的化学蚀刻方法的开发将是很有利的。

令人惊奇的是，本发明人现在已经发现可以通过降低铬酸浓度来进行塑料表面的化学处理，同时提供没有缺陷因而能为施加于其上的涂层提供良好附着力的表面。

30 因此，本发明的目的是提供使用硫酸和三氧化铬溶液化学蚀刻塑料表面的方法，其特征在于：

- (i) 硫酸的浓度范围为 500-760g/l,
- (ii) 三氧化铬的浓度范围为 30-200g/l, 宜为 30-150g/l,
- (iii) 所得酸度至少等于 13, 至多等于 16.

5 本发明一个方面提供了使用含硫酸和三氧化铬为主的溶液化学蚀刻塑料表面的方法, 其特征在于所述的溶液中:

- (i) 硫酸的浓度范围为 500-760g/l,
- (ii) 三氧化铬的浓度范围为 30-200g/l,
- (iii) 用 1N NaOH 滴定 1ml 溶液所计算得的酸度至少等于 13, 至多等于 16,
- (iv) 所述溶液还包含 0.1-100g/l, 所述氧化催化剂是五氧化钒或三氧化钼。

10 本发明另一方面提供了含硫酸和三氧化铬为主的溶液, 其特征在于,

- (i) 硫酸的浓度范围为 500-760g/l,
- (ii) 三氧化铬的浓度范围为 30-200g/l,
- (iii) 用 1N NaOH 滴定 1ml 溶液所计算得的酸度至少等于 13, 至多等于 16
- (iv) 所述溶液还包含 0.1-100g/l 的氧化催化剂, 所述氧化催化剂是五氧化

15 钒或三氧化钼,

还非必要地包含氟化表面活性剂。

在本发明中, 术语“所得酸度”是指用 1N NaOH 滴定 1ml 溶液所计算的酸度, 即:

- (A) 所确定的铬酸(CrO_3)浓度, 以 g/l 表示,
- (B) 所确定的硫酸(H_2SO_4)浓度, 以 g/l 表示,

所计算的总酸度等于 $(x+y)$, 其中, $x=A \times 0.02$, $y=B/49$ 。所计算的酸度基本上等于所测酸度 ± 0.5 , 所测的酸度随颜色变化点处所选的 pH 而变化。

在本发明一个特定的实施方式中, 硫酸浓度为 500-600g/l, 三氧化铬浓度为 60-150g/l。

25 其中, 能进行本发明方法处理的塑料部件特别是可以注模成形的塑料制成的, 例如 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)、ABS/PC(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/聚碳酸酯)合金、PPE(聚亚苯基醚)、PPO(聚苯醚)、聚丙烯和聚酰胺, 以及所有通常可镀敷金属的塑料。

30 在本发明方法的范围内, 在通常使用的温度下, 尤其是在 65-70°C (对 ABS) 和 69-72°C (对聚丙烯和 ABS/PC) 的温度下进行所述处理。处理时间也是常用的, 宜为 8-12 分钟 (对 ABS) 和 9-15 分钟 (对聚丙烯和 ABS/PC)。

在一个优选的实施方式中, 所用溶液还包含氧化催化剂, 其浓度为 0.1-100g/l, 宜为 0.1-1g/l。

35 本发明一个尤其有利的实施方式中, 可以使用五氧化钒或者三氧化钼作为氧化催化剂。

在一个更加有利的实施方式中, 氧化催化剂以在一强无机酸中溶液的形式加入。当氧化催化剂是五氧化钒或者三氧化钼时, 可以使用硫酸, 尤其是用浓度为 0.1-200g/l 的五氧化钒在硫酸中的溶液。

40 在本发明方法中使用的三氧化铬和硫酸的浓度范围内, 以氢氧化钠 ml 表示数的酸度总滴定度必须为 13-16。酸度限度决定于硫酸浓度的限度。

对于常规的打毛溶液, 硫酸浓度超过 450g/l, 会出现铬酸沉积现象, 这使得这种组合物在生产中很少使用。当硫酸浓度降低时, 塑料尤其是 ABS 的打毛不够, 就不能期望其产品质量, 这是因为这些和塑料接触的打毛组合物中的氧化-还原反应会降低溶液的效率 and 稳定性, 使得整个生产不可预料, 如果不是

不可能的话。

根据本发明的方法，三氧化铬浓度是通常所用值的 1/15 至 1/3 倍，同时，硫酸的浓度仅仅是已有技术方法中常用值的 1.1-2 倍。

本发明中使用的溶液不存在上述常规溶液存在的缺点。

5 本发明的另一目的是对塑料、尤其是 ABS 塑料表面镀敷金属的方法，所述方法包括以下步骤：

1) 清洁所述 ABS 塑料表面，

2) 使用化学蚀刻塑料表面的方法进行打毛或进行硫酸-三氧化铬预处理，所述方法使用以硫酸和三氧化铬为主的溶液来进行，所述方法的特征如下：

- 10 (i) 硫酸的浓度范围为 500-760g/l，
(ii) 三氧化铬的浓度范围为 30-200g/l，
(iii) 所得酸度至少等于 13，至多等于 16；

3) 对氧化残留物进行中和，

4) 预催化，

15 5) 催化，

6) 加速，

7) 沉积化学镍或化学铜，

而且在 1-7 各步之间可以有个清洗步骤。

本发明的目的也是提供一种用于蚀刻塑料表面的组合物，所述组合物包含

- 20 (i) 浓度为 500-760g/l 的硫酸，
(ii) 浓度为 30-200g/l 的三氧化铬，
(iii) 至少为 13 且至多为 16 的所得酸度；

而且，还可以包含氧化催化剂，宜为五氧化钒或三氧化钼，和/或全氟烷基磺酸锂或钾或胺类型的氟化表面活性剂。但是，本发明制得的打毛组合物的
25 粘度可能使得不必要使用这种氟化表面活性剂。

本发明的主题也是由本发明方法处理的 ABS 制得的部件，它具有和通过常规预处理制得的表面不同的特征表面，它具有两种蚀刻模式，即氧化/蚀刻丁二烯部件由于铬酸而导致微孔的产生；以连接微孔的基部网络形式进行蚀刻，所述微孔是因硫酸的腐蚀导致的氧化作用形成的。

30 以下一些实施例将说明本发明但不作限制：

实施例 1：用于处理 ABS、ABS/PC 合金、PPE 和聚酰胺的组合物

三氧化铬 60±20g/l

硫酸 650±30g/l

催化剂(V₂O₅) 0.5-1g/l

5 氟化表面活性剂 2-5ml/l, 即 0.1-0.5g/l

计算酸度如下:

计算平均酸度=14.564

计算最小酸度=13.45

计算最大酸度=15.48

10

实施例 2：用于处理 ABS、ABS/PC 合金、PPE 和聚酰胺的组合物

三氧化铬 100±20g/l

硫酸 650±30g/l

催化剂(V₂O₅) 0.5-1g/l

15 氟化表面活性剂 2-5ml/l, 即 0.1-0.5g/l

计算酸度如下:

计算平均酸度=15.265

计算最小酸度=14.25

计算最大酸度=16.28

20

实施例 3：对要进行镀铬的聚丙烯塑料进行处理的组合物

三氧化铬 150±20g/l

硫酸 650±30g/l

催化剂(V₂O₅) 0.5-1g/l

25 氟化表面活性剂 2-5ml/l, 即 0.1-0.5g/l

计算酸度如下:

计算平均酸度=15.75

计算最小酸度=14.74

计算最大酸度=16.77

30

实施例 4：用于处理 ABS、ABS/PC 合金、PPE 和聚酰胺的组合物

	三氧化铬	40±10g/l
	硫酸	730±30g/l
	催化剂(V ₂ O ₅)	0.5-10g/l
5	或催化剂(MoO ₃)	0.5-10g/l
	氟化表面活性剂	2-5ml/l, 即 0.1-0.5g/l
	计算酸度如下:	
	计算平均酸度=15.70	
	计算最小酸度=14.70	
10	计算最大酸度=16.70	

在塑料上镀敷金属之后，本发明方法获得的产品具有良好的表面外观、耐热冲击、耐老化和耐腐蚀的性能，对并且产品中塑料对金属沉积物的附着性能良好。