


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08J 7/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67321 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Dezember 1999 (29.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT99/00160 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1999 (18.06.99) (30) Prioritätsdaten: A 1059/98 19. Juni 1998 (19.06.98) AT (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MIBA GLEITLAGER AKTIENGESELLSCHAFT [AT/AT]; Dr. Mitterbauer-Strasse 3, A-4663 Laakirchen (AT). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUMPF, Thomas [AT/AT]; Rustonstrasse 6, A-4810 Gmunden (AT). (74) Anwälte: HÜBSCHER, Gerhard usw.; Spittelwiese 7, A-4020 Linz (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A METALLIC LAYER ON A POLYMER SURFACE OF A WORKPIECE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER METALLISCHEN SCHICHT AUF EINE POLYMEROBERFLÄCHE EINES WERKSTÜCKES (57) Abstract <p>The invention relates to a method for depositing a metallic layer on a polymer surface of a workpiece. After seeding with a catalytically active platinum metal or a platinum metal compound, a coating metal is autocatalytically separated from an aqueous solution onto said surface, without external current input. Next, at least one further layer is deposited on the preliminary layer, preferably electrolytically and with external current input. According to the invention, to obtain advantageous construction conditions centres of a Lewis acid or Lewis base are enriched on the polymer surface to be coated by means of vacuum plasma processing with a plasma gas suitable for the polymer used, after which the polymer surface is seeded under vacuum with the platinum metal or platinum metal compound, using a further plasma gas which contains an evaporated platinum metal or platinum metal compound designed for nucleophilic or electrophilic reaction with the Lewis acids or Lewis bases.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zum Aufbringen einer metallischen Schicht auf eine Polymeroberfläche eines Werkstückes beschrieben, auf die nach einer Bekeimung mit einem katalytisch wirksamen Platinmetall bzw. einer Platinmetallverbindung ein Beschichtungsmetall autokatalytisch aus einer wäßrigen Lösung ohne äußere Stromzufuhr abgeschieden wird, bevor auf diese Vorbeschichtung wenigstens eine weitere Schicht, vorzugsweise elektrolytisch unter äußerer Stromzufuhr, aufgebracht wird. Um vorteilhafte Konstruktionsbedingungen zu schaffen, wird vorgeschlagen, daß zunächst auf der zu beschichtenden Polymeroberfläche Zentren einer Lewis-Säure oder Lewis-Base durch eine Unterdruck-Plasmabehandlung mit einem auf das eingesetzte Polymer abgestimmten Plasmagas angereichert werden, bevor die Polymeroberfläche mit Hilfe eines weiteren Plasmagases, das ein verdampftes Platinmetall bzw. eine Platinmetallverbindung zur nucleophilen bzw. elektrophilen Reaktion mit den Lewis-Säuren bzw. Lewis-Basen enthält, unter Unterdruck mit dem Platinmetall bzw. der Platinmetallverbindung bekeimt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Aufbringen einer metallischen Schicht
auf eine Polymeroberfläche eines Werkstückes

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Aufbringen einer metallischen Schicht auf eine Polymeroberfläche eines Werkstückes, auf die nach einer Bekeimung mit einem katalytisch wirksamen Platinmetall bzw. einer Platinmetall-
5 ohne äußere Stromzufuhr abgeschieden wird, bevor auf diese Vorbeschichtung wenigstens eine weitere Schicht, vorzugsweise elektrolytisch unter äußerer Stromzufuhr, aufgebracht wird.

Stand der Technik

10

Kunststoffbauteile, die hinsichtlich ihres spezifischen Gewichtes und bezüglich der einfachen Formgebung im Vergleich zu metallischen Bauteilen Vorteile mit sich bringen, werden einerseits wegen ihres äußeren Erscheinungsbildes und andererseits zur Beeinflussung ihrer Oberflächeneigenschaften, insbesondere
15 bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit, der mechanischen Eigenschaften oder der chemischen Beständigkeit, metallisiert. Dies bereitet jedoch insbesondere bei Werkstücken mit einer Polymeroberfläche Schwierigkeiten, weil die zu beschichtende Oberfläche eines Werkstückes aus einem Polymer aufwendig vor-
20 elektrolytisch aufgebracht werden kann. Die zu beschichtende Polymerober-

- 2 -

fläche wird nämlich zunächst mit Edelmetallen, im allgemeinen Platinmetallen, also Elementen der 8. Nebengruppe des Periodensystems (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), bzw. deren Verbindungen bekeimt, um dann eine Vormetallisierung durch ein autokatalytisches Abscheiden eines Beschichtungsmetall

5 rigen Lösung ohne äußere Stromzufuhr durchführen zu können. Die Bekeimung der Polymeroberfläche mit einem Platinmetall erfordert eine naßchemische Vorbehandlung in Beiz- und Aktivierungsbädern, die aus Lösungen starker, häufig konzentrierter Säuren und Laugen sowie giftiger Verbindungen bestehen. So wird beispielsweise die Polymeroberfläche bei einem herkömmlichen Verfah-

10 rensablauf nach einer Reinigung mit Alkohol bzw. einem organischen Lösungsmittel in einem Bad aus Chromschwefelsäure bei erhöhter Temperatur vorgebeizt, um dann dem eigentlichen Beizvorgang in Chromschwefelsäure bei erhöhter Temperatur unterworfen zu werden. Nach einer Neutralisation der gebeizten Polymeroberfläche kann nach einer Vorbehandlung mit einer Säure

15 die Polymeroberfläche mit einem Platinmetall aus einer geeigneten Platinmetall-Lösung bekeimt werden. Durch die geschilderte mehrstufige Vorbehandlung der Polymeroberfläche soll eine gute Haftung der Platinmetallkeime an der Polymeroberfläche als Voraussetzung für eine entsprechende Haftung der Vormetallisierung sichergestellt werden, auf die dann eine dickere metallische Beschichtung

20 in üblicher Weise durch ein elektrolytisches Abscheiden des Beschichtungsmetall unter äußerer Stromzufuhr erfolgen kann. Nachteilig bei dieser bekannten Metallisierung von Polymeroberflächen ist nicht nur der vergleichsweise große Verfahrensaufwand, sondern auch der Umstand, daß bei der Vorbehandlung der Polymeroberfläche schwermetallhaltige Abwässer anfallen. Außerdem

25 ist im Bereich der Beiz- und Aktivierungsbäder mit giftigen Dämpfen zu rechnen. Darüber hinaus muß mit einem erheblichen Bedarf an Chemikalien, Wasser und Energie gerechnet werden.

Darstellung der Erfindung

30

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, diese Mängel zu vermeiden und ein Verfahren zum Aufbringen einer metallischen Schicht auf eine Polymer-

oberfläche eines Werkstückes der eingangs geschilderten Art so auszugestalten, daß eine Bekeimung der Polymeroberfläche mit Platinmetallen bzw. deren Verbindungen unter Vermeidung von Beiz- und Aktivierungsbädern mit Lösungen starker Säuren und Laugen gewährleistet werden kann, ohne eine Einbuße an Haftfestigkeit zwischen den Platinmetallkeimen und der Polymeroberfläche in Kauf nehmen zu müssen.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, daß zunächst auf der zu beschichtenden Polymeroberfläche Zentren einer Lewis-Säure oder Lewis-Base durch eine Unterdruck-Plasmabehandlung mit einem auf das eingesetzte Polymer abgestimmten Plasmagas angereichert werden, bevor die Polymeroberfläche mit Hilfe eines weiteren Plasmagases, das ein verdampftes Platinmetall bzw. eine Platinmetallverbindung zur nucleophilen bzw. elektrophilen Reaktion mit den Lewis-Säuren bzw. Lewis-Basen enthält, unter Unterdruck mit dem Platinmetall bzw. der Platinmetallverbindung bekeimt wird.

Durch die vorgeschlagene Plasmabehandlung der Polymeroberfläche wird nicht nur in an sich bekannter Weise die Oberflächenspannung des Polymers herabgesetzt und eine gute Benetzbarkeit der zu beschichtenden Werkstückoberfläche erreicht, sondern auch eine chemische Reaktion im Oberflächenbereich ausgelöst, indem sich je nach eingesetztem Plasmagas Zentren von Lewis-Säuren oder Lewis-Basen bilden. Die damit verbundene Polarisierung der Polymeroberfläche ist eine wesentliche Voraussetzung für eine haftfeste Verbindung zwischen der Polymeroberfläche und den Metallionen. Da in ihrer Stärke aneinander entsprechende Lewis-Säuren und Lewis-Basen bevorzugt miteinander reagieren, wird die mit Zentren einer Lewis-Säure oder Lewis-Base überzogene Polymeroberfläche in einem weiteren Behandlungsschritt einer Plasmabehandlung mit einem verdampften Platinmetall bzw. einer Platinmetallverbindung unterworfen, wobei dieses Plasmagas eine entsprechende Lewis-Base bzw. Lewis-Säure darstellt, so daß sich nucleophile bzw. elektrophile Reaktionen mit der Wirkung ergeben, daß die Platinmetallatome bzw. die Moleküle der Platinmetallverbindung fest an die Polymeroberfläche gebunden

werden, ohne ihre katalytische Wirksamkeit für die anschließende stromlose, elektrolytische Vormetallisierung zu verlieren.

Zur Bildung der Lewis-Säuren oder Lewis-Basen auf der Polymeroberfläche
5 können unter Berücksichtigung des jeweils zu beschichtenden Polymers unterschiedliche Gase eingesetzt werden. Um in vorteilhafter Weise Zentren von Lewis-Basen bzw. Lewis-Säuren auf der Polymeroberfläche zu erhalten, kann das eingesetzte Plasmagas Sauerstoff oder eine sauerstoffhaltige Verbindung enthalten, wie z. B. Kohlenoxide (CO , CO_2) oder Wasserdampf. Durch den
10 Sauerstoff des Plasmagases werden die Polymermoleküle an der Oberfläche teilweise so anoxidiert, daß neue Hydroxi-, Carbonyl- und Carboxygruppen gebildet werden, die durch ihre Polarität eine starke Affinität zu den Metallionen der nachfolgenden Plasmabehandlung aufweisen.

15 Eine andere vorteilhafte Möglichkeit, die Polymeroberfläche zu polarisieren, besteht darin, ein Plasmagas mit einer schwefelhaltigen Verbindung zur Bildung der Lewis-Säuren oder Lewis-Basen einzusetzen. Solche schwefelhaltigen Verbindungen, wie Schwefeloxide (SO_2 , SO_3), Schwefelfluoride (SF_6) oder Schwefelwasserstoff (H_2S), führen bei der Plasmaanregung je nach Art des
20 Polymers zu einer Sulfonierung von z. B. Aromaten und damit zur gewünschten Polarisierung der Polymeroberfläche. Ebenso können andere Gase eingesetzt werden, die mit der Polymeroberfläche reagieren, nämlich stickstoffhaltige Verbindungen, wie Stickstoffoxide (NO , NO_2 , N_2O) oder Ammoniak (NH_3), oder Halogene oder Halogenwasserstoffe.

25

Durch die zweistufige Plasmabehandlung, die nacheinander im selben Behandlungsgefäß, aber auch in voneinander getrennten Behandlungsgefäßen durchgeführt werden kann, entfallen somit die aufwendigen naßchemischen Vorbehandlungen in Beiz- und Aktivierungsbädern, so daß auch die mit diesen
30 naßchemischen Vorbehandlungen verbundenen Nachteile entfallen. Trotzdem wird eine gute Haftfestigkeit zwischen den Platinmetallen und der Polymeroberfläche als Voraussetzung dafür erreicht, daß eine dauerhafte Metallisierung der

Polymeroberfläche gewährleistet werden kann. Die Vormetallisierung kann in herkömmlicher Weise durchgeführt werden, indem das zur Vorbeschichtung vorgesehene Metall aus einem wäßrigen Elektrolyten autokatalytisch ohne äußere Stromzufuhr auf der mit Platinmetallen bekeimten Polymeroberfläche
5 abgeschieden wird. Die Schichtdicke dieser autokatalytischen Schicht wird so gewählt, daß sie möglichst dünn, aber ausreichend porenfrei ausfällt, so daß es bei der nachfolgenden galvanischen Abscheidung der eigentlichen Metallschicht zu keinen Störungen kommt. Die Schichtdicke der autokatalytisch abgeschiedenen Metallschicht beträgt ca. 0,2 - 2 μ , vorzugsweise 1 μ . Auf diese Vorbe-
10 schichtung kann dann eine dickere Metallbeschichtung in der jeweils geforderten Stärke galvanisch unter äußerer Stromzufuhr abgeschieden werden. Es ist aber auch möglich, auf die Vorbeschichtung Schichten mit anderen Beschichtungsverfahren aufzubringen, wenn diese Schichten beispielsweise eine galvanische Abscheidung nicht zulassen bzw. diese nicht erwünscht ist.

15

Bester Weg zur Ausführung der Erfindung

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wurde jeweils ein quadratisches Polymerplättchen mit einer Seitenlänge von 80 mm und einer Dicke von 5 mm
20 nach einer üblichen Vorreinigung in einen an eine Vakuumpumpe angeschlossenen Behandlungsbehälter eingebracht, aus dem die Luft bis zu einem Unterdruck von 0,1 mbar abgesaugt wurde, bevor zur Polarisierung der Polymeroberfläche in den Behandlungsbehälter ein Plasmagas eingeleitet wurde, das bei einem Behandlungsdruck zwischen 5 und 10 mbar zur Zündung des Plasmas
25 mit Hochfrequenz angeregt wurde. Während einer vorgegebenen Behandlungszeit wurde die Polymeroberfläche durch entsprechende Reaktionen mit dem Plasmagas partiell chemisch umgesetzt, so daß Zentren von Lewis-Säuren bzw. -Basen entstanden. Nach dieser Behandlung der Polymerplättchen wurde das Plasmagas bei einem Unterdruck von 0,1 mbar abgezogen, bevor ein weiteres
30 Plasmagas unter Verdampfung einer Platinmetallverbindung bei einem Druck von 1 mbar zugeführt wurde. Bei einem zwischen 1 und 5 mbar eingestellten Behandlungsdruck wurde das Plasma wieder durch äußere Anregung mit

- 6 -

Radiofrequenz gezündet, so daß die Zentren von Lewis-Säuren bzw. -Basen auf der Polymeroberfläche mit den Platinmetallverbindungen während der nachfolgenden Behandlungszeit reagieren konnten, die ja Eigenschaften von Lewis-Basen bzw. -Säuren aufweisen. Nach einer Belüftung des Behandlungsbehälters
5 wurde das an seiner Oberfläche mit einer Platinmetallverbindung bekeimte Polymerplättchen aus dem Behandlungsbehälter entnommen und in einen autokatalytisch arbeitenden Elektrolyten ohne äußere Stromzufuhr mit einer metallischen Vorbeschichtung versehen, die eine Schichtdicke von ca. 1 µm aufwies. Auf diese metallische Vorbeschichtung konnten dann in herkömmlicher
10 Weise unterschiedliche Schichten aufgebracht werden, wobei zufolge der guten Haftung der Platinmetallverbindungen auf der Polymeroberfläche eine insgesamt hervorragende Haftung aller Schichten erzielt werden konnte.

Ausführungsbeispiel 1

15

Das zu beschichtende Kunststoffplättchen bestand aus einem Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer, dessen Oberfläche mit Stickstoffoxid (N_2O) als Plasma-
gas zur Bildung von starken Lewis-Basen behandelt wurde, und zwar während einer Behandlungszeit von 60 s. Als Platinmetallverbindung wurde Palladiumni-
20 trat eingesetzt. Als Trägergas diente Argon. Nach einer Behandlungszeit von 30 s zur Bekeimung mit dem Palladiumnitrat wurde eine Vorbeschichtung in einem nickelhaltigen, autokatalytischen Elektrolyten durchgeführt, wobei Nickel mit 5 Gew.% Phosphor ohne äußere Stromzufuhr abgeschieden wurde. Auf diese Vorbeschichtung wurde eine Glanzkupferschicht in einer Dicke von 50 µm
25 galvanisch unter äußerer Stromzufuhr in an sich bekannter Weise aufgetragen.

Ausführungsbeispiel 2

Anstelle des Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymers aus dem vorstehenden Aus-
30 führungsbeispiel wurde ein Kunststoffplättchen aus Polybutylenterephthalat eingesetzt, das zunächst einer Plasmabehandlung mit einem je zur Hälfte aus Sauerstoff und Schwefeldioxid zusammengesetzten Plasmagas zur Bildung von

- 7 -

Zentren starker Lewis-Säuren auf der Plättchenoberfläche während einer Behandlungszeit von 480 s unterworfen wurde. Als Platinmetallverbindung, die eine starke Lewis-Base bildet, wurde Tetrakis-(Triphenylphosphin)-Palladium gewählt, und zwar in Verbindung mit einem Trägergas aus Argon mit 5 Vol.% Wasserstoff. Die Bekeimzeit betrug 480 s. Ähnlich dem Ausführungsbeispiel 1 wurde auf die mit der gewählten Platinmetallverbindung bekeimten Polymeroberflächen eine Nickelschicht mit 2 Gew.% Phosphor stromlos aus einem Elektrolyten abgeschieden. Die galvanische Endbeschichtung wurde allerdings durch eine Lackierung mit einem Zweikomponenten-Klarsichtlack ersetzt, dessen Schichtdicke 5 μm betrug.

Ausführungsbeispiel 3

Schließlich wurde ein Kunststoffplättchen aus Polyetherimid unter entsprechenden Bedingungen einer Behandlung mit einem Plasmagas aus Stickstoff mit 20 Vol.% Schwefelwasserstoff ausgesetzt, was zu Zentren schwacher Lewis-Basen auf der Polymeroberfläche führte (Behandlungszeit 180 s). Zur Bildung schwacher Lewis-Säuren wurde Allylpalladiumchlorid in einem Trägergas aus Argon, dem Ammoniak zudosiert wurde, verdampft und zur weiteren Plasmabehandlung des Kunststoffplättchens während einer Behandlungszeit von 120 s eingesetzt. Die Vorbeschichtung erfolgte diesmal stromlos mit Kupfer. Die eigentliche Metallisierung wurde durch ein galvanisches Abscheiden von Glanzkupfer unter äußerer Stromzufuhr in einer Schichtdicke von 50 μm erreicht. Statt einer solchen galvanisch abgeschiedenen Schicht könnte aber auch eine Schicht physikalisch im Vakuum aufgetragen werden, beispielsweise eine Hartstoffschicht aus Titanitrid (Schichtdicke z. B. 1 μm).

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zum Aufbringen einer metallischen Schicht auf eine Polymeroberfläche eines Werkstückes, auf die nach einer Bekeimung mit einem katalytisch wirksamen Platinmetall bzw. einer Platinmetallverbindung ein Beschichtungsmetall autokatalytisch aus einer wäßrigen Lösung ohne äußere Stromzufuhr abgeschieden wird, bevor auf diese Vorbeschichtung wenigstens eine weitere Schicht, vorzugsweise elektrolytisch unter äußerer Stromzufuhr, aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst auf der zu beschichtenden Polymeroberfläche Zentren einer Lewis-Säure oder Lewis-Base durch eine Unterdruck-Plasmabehandlung mit einem auf das eingesetzte Polymer abgestimmten Plasmagas angereichert werden, bevor die Polymeroberfläche mit Hilfe eines weiteren Plasmagases, das ein verdampftes Platinmetall bzw. eine Platinmetallverbindung zur nucleophilen bzw. elektrophilen Reaktion mit den Lewis-Säuren bzw. Lewis-Basen enthält, unter Unterdruck mit dem Platinmetall bzw. der Platinmetallverbindung bekeimt wird.
5
10
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bildung der Lewis-Säuren oder Lewis-Basen auf der Polymeroberfläche eingesetzte Plasmagas Sauerstoff oder eine sauerstoffhaltige Verbindung enthält.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bildung der Lewis-Säuren oder Lewis-Basen auf der Polymeroberfläche eingesetzte Plasmagas eine schwefelhaltige Verbindung enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bildung der Lewis-Säuren oder Lewis-Basen auf der Polymeroberfläche eingesetzte Plasmagas eine stickstoffhaltige Verbindung enthält.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bildung der Lewis-Säuren oder Lewis-Basen auf der Polymeroberfläche eingesetzte Plasmagas ein Halogen oder einen Halogenwasserstoff enthält.