

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3959352号  
(P3959352)

(45) 発行日 平成19年8月15日(2007.8.15)

(24) 登録日 平成19年5月18日(2007.5.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 7/00 (2006.01)

C O 8 J 7/00 C E R A

C O 9 K 13/04 (2006.01)

C O 8 J 7/00 C E Z

C O 9 K 13/04 1 O 2

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-579930 (P2002-579930)  
 (86) (22) 出願日 平成14年4月9日(2002.4.9)  
 (65) 公表番号 特表2004-530011 (P2004-530011A)  
 (43) 公表日 平成16年9月30日(2004.9.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2002/001226  
 (87) 国際公開番号 W02002/081554  
 (87) 国際公開日 平成14年10月17日(2002.10.17)  
 審査請求日 平成17年3月15日(2005.3.15)  
 (31) 優先権主張番号 01/04781  
 (32) 優先日 平成13年4月9日(2001.4.9)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 503371557  
 コヴェンティア  
 フランス 9 2 1 1 1 クリシー リュー  
 ピエール 5 1  
 (74) 代理人 100064724  
 弁理士 長谷 照一  
 (74) 代理人 100073302  
 弁理士 神谷 牧  
 (72) 発明者 ポルトネ, ジャンクロード  
 フランス 9 1 2 6 0 ジュビジシュルオ  
 ルジュ リューフロマンター 8

審査官 芦原 ゆりか

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック材料の前処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫酸と無水クロム酸をベースとする溶液を使用してプラスチック表面を化学的にエッチングする方法であって、

( i ) 硫酸濃度が 5 0 0 ~ 7 6 0 g / l の範囲であり、

( i i ) 無水クロム酸濃度が 3 0 ~ 2 0 0 g / l の範囲であり、

( i i i ) 結果として生じる酸性度が少なくとも 1 3、多くとも 1 6 であり、そして前記溶液が、 0 . 1 ~ 1 0 0 g / l の範囲の濃度で酸化触媒としての五酸化バナジウム又は無水モリブデン酸を含む

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、

前記硫酸濃度が 5 0 0 ~ 6 0 0 g / l の範囲であり、前記無水クロム酸濃度が 6 0 ~ 1 5 0 g / l の範囲である

ことを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法において、

前記酸化触媒としての五酸化バナジウム又は無水モリブデン酸が 0 . 1 ~ 1 g / l の範囲の量で存在する

ことを特徴とする方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法において、  
前記酸化触媒としての五酸化バナジウム又は無水モリブデン酸が溶液の形態で強硫酸に添加される  
ことを特徴とする方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法において、  
前記酸化触媒としての五酸化バナジウム又は無水モリブデン酸が硫酸に溶解した状態である  
ことを特徴とする方法。

10

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載のプラスチックの表面を化学的にエッチングする方法において、  
前記プラスチックが、ABS、ポリプロピレン類、ポリアミド類、PPO、ABS / PC および PPE からなる群から選択される  
ことを特徴とする方法。

## 【請求項 7】

硫酸と無水クロム酸をベースとする溶液であって、  
( i ) 硫酸の濃度が 500 ~ 760 g / l の範囲であり、  
( i i ) 無水クロム酸の濃度が 30 ~ 200 g / l の範囲であり、  
( i i i ) 結果として生じる酸性度が少なくとも 13、多くとも 16 であり、前記溶液が、0.1 ~ 100 g / l の範囲の濃度で酸化触媒としての五酸化バナジウム又は無水モリブデン酸を含み  
随意にフッ素界面活性剤を含む  
ことを特徴とするプラスチック表面のエッチング溶液。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明の主題は、後で堆積金属で被覆すべき又はしないプラスチック表面を化学的にエッチングする方法である。

## 【0002】

この発明は、主にプラスチックで出来ている部品を被覆することの分野に関し、特に、技術的又は装飾的な被覆に使用される金属被覆に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0003】

この種の金属化部品は、自動車産業、浴室用付属品及び衛生設備産業および化粧品香水産業において特に需要が多い。さらに、この種類の被覆は、特に電気通信産業および電子機器産業の分野において、金属の伝導性とプラスチックの絶縁性を活かす用途に最も有用である。プラスチックの連続金属被覆法は、一般的には、微小多孔性で親水性の表面を作りだすことができる酸化又は化学溶解による表面全体の化学的調整の後、水溶媒質の中で電気分解により実施される。一般に、表面の化学的調整は、少なくとも無水クロム酸と硫酸を含む、場合によっては燐酸とフッ素界面活性剤とを併用した、サテン処理用調合物により実施される。

40

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

これらの調合物は、今日、非常に広範に用いられているが、生態系、安全性及び廃棄物処理の観点から大きな欠点がある。

## 【0005】

それは、それら調合物が 380 g / l ~ 450 g / l の濃度のクロム酸を含み、そしてこの製造物が環境と人体の健康にとって特に危険なため、これを様々な製造プロセスにお

50

いて取り除かなければならないからである。

【0006】

しかしながら、この化合物は、触媒作用とそれに続く金属堆積をしっかりと固定するのに必要な微小粗面を作り出すことができるので、今日まで、プラスチックをエッチングするために不可欠であると考えられてきた。

【0007】

これらのサテン処理用調合物における無水クロム酸の濃度を低下させる試みが数例なされてきたが、特に処理したプラスチック表面に欠陥が生じるため、いずれの調合物も満足のできる結果を出すことができなかった。他に提案された代替調合物には、処理する部品を担持するプラスチックベースの支持体を金属化してしまうという大きな欠点がある。これらのプラスチックをフッ素被覆に置き換えることも考えられるが、それはプラスチックの新しい処理方法を開発することと同様に、製造者にとって非常に多額の投資が必要となる。

10

【0008】

したがって、これらの欠点を回避できる化学エッチング法を開発することは、非常に有益である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

そこで、クロム酸濃度を低減すると同時に被着させる被覆を良好に定着させて欠陥のない表面を得ることにより、表面の化学的処理を行うことができることを、この発明者は、非常に驚くべきことに、発見したのである。

20

【0010】

したがって、この発明の主題は、硫酸と無水クロム酸との溶液を使用してプラスチックの表面を化学的にエッチングする方法であって、

(i) 硫酸濃度が、500 g/l ~ 760 g/l の間であり、

(ii) 無水クロム酸濃度が、30 g/l ~ 200 g/l の間、好適には30 g/l ~ 150 g/l の間であり、そして

(iii) 結果として生じる酸性度が、少なくとも13、多くとも16であることを特徴とする。

【0011】

30

この発明の文脈において、「結果として生じる酸性度」という語句は、1Nの水酸化ナトリウムで滴定された溶液1mlに対して算出された酸性度を意味する。すなわち、

(A) g/l で表した測定クロム酸 ( $\text{CrO}_3$ ) 濃度

(B) g/l で表した測定硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 濃度

そして、算出合計酸性度は、 $(x + y)$  に等しく、ここに、 $x = A \times 0.02$ 、 $y = B / 49$  である。算出酸性度は、測定された酸性度  $\pm 0.5$  にほぼ等しい。ただし、測定された酸性度は、色変化の点に選択された pH によって変動する。

【0012】

この発明の特定の一実施形態では、硫酸濃度は、500 ~ 600 g/l の間で、無水クロム酸濃度は、60 ~ 150 g/l の間である。

40

【0013】

この発明による処理方法を施すことができるプラスチックの中では、特に、射出成形により変形するプラスチック、例えば、通常金属化できる全てのプラスチックのみならず、ABS (アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)、ABS/PC (アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン/ポリカーボネート) 合金、PPE (ポリフェニレン・エーテル)、PPO (ポリフェニレンオキシド)、ポリプロピレン類及びポリアミド類について、言及することにする。

【0014】

この発明の方法の範囲内において、処理は、従来使われている温度で行なわれ、特に、ABS に対しては65 ~ 70、ポリプロピレン類とABS/PC に対しては、69 ~ 7

50

2 である。処理時間についても従来同様であり、好適には、ABSに対しては8～12分の間、ポリプロピレン類とABS/PCに対しては、9～15分の間である。

【発明の効果】

【0015】

この発明による方法は、金属化後に、製造物の良好な表面仕上りと、堆積金属の定着、優れた熱衝撃耐性、耐老化性および耐食性を実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

この発明の好適な実施形態では、使用する溶液には、さらに0.1～100g/lの間、好適には0.1～1g/lの間の濃度で存在する酸化触媒が含まれる。

10

【0017】

この発明の特により利な実施形態によれば、酸化触媒として、五酸化バナジウムや無水モリブデン酸を使用することができる。

【0018】

さらにより一層利な方法では、酸化触媒を溶液の形態で強い鉱酸に加える。酸化触媒が、五酸化バナジウムや無水モリブデン酸である場合、硫酸を使用できるが、特に、硫酸中に五酸化バナジウムを0.1g/l～200g/l含む溶液を使用できる。

【0019】

この発明による方法で使用される無水クロム酸と硫酸の濃度の範囲内で、水酸化ナトリウムのmlで表される酸性度の全滴定は、13から16の間でなければならない。酸性度の限界は、硫酸濃度の限界により決定される。

20

【0020】

従来法の処理浴では、硫酸濃度が450g/lを超えると、サテン処理浴中にクロム酸の析出現象が発生するため、製造では殆ど使用されないことになっている。さらに低い濃度では、プラスチック、特にABSのサテン仕上げ（梨地仕上げ）処理は不適切であり、良品の製造を期待することはできない。これは、プラスチックと接触するこれらのサテン処理用調合物の内部での酸化還元反応が、処理浴の効率と安全性を低下させ、製造全体が不可能でないにしても、予測できなくなるからである。

【0021】

この発明の方法によれば、無水クロム酸濃度が、従来使用されている値の15倍～3倍より低いのにに対して、硫酸濃度は、従来法で一般的に使用される濃度の僅か1.1倍～2倍ですむ。

30

【0022】

この発明によれば、処理浴には、従来の処理浴のような上記の欠点はない。

【0023】

この発明のもう一つの主題は、プラスチック、特に、ABSプラスチックを金属化する方法であって、下記のステップ：

- 1) 表面の洗浄、
- 2) 硫酸と無水クロム酸ベースの溶液を使用して、プラスチックの表面を化学的にエッチングする方法を用いたサテン処理又は硫酸クロム酸の前処理で、その方法は、
  - i) 硫酸の濃度が、500～760g/lの間で、
  - ii) 無水クロム酸の濃度が、30～200g/lの間、好適には、30～150g/lの間で、そして
  - iii) 結果的に生じる酸性度が、少なくとも13で、かつ、多くとも16であることを特徴とし、
- 3) 酸化残留物の中和、
- 4) 前触媒作用、
- 5) 触媒作用、
- 6) 促進、
- 7) 化学ニッケル又は化学銅の堆積、

40

50

そして、場合により、１から７までの各ステップの間に洗浄ステップを含む。

#### 【００２４】

この発明の主題は、また、プラスチックの表面のエッチングに使用できる調合物であって、その調合物は、

(i) ５００～７６０ｇ／ｌの間の濃度の硫酸、

(ii) ３０～２００ｇ／ｌの間、理想的には、３０～１５０ｇ／ｌの間の濃度の無水クロム酸、そして

(iii) 結果的に生じる、少なくとも１３、多くとも１６の酸性度を有し、さらに、場合により、酸化触媒、好適には、五酸化バナジウム若しくは無水モリブデン酸、及び／又は、リチウム若しくはカリウム若しくはアミン・ペルフルオロアルキル・スルホン酸塩タイプのフッ素界面活性剤を含んでなる。しかしながら、この方法によって得られるサテン処理用調合物の粘度は、そのようなフッ素界面活性剤の使用を不要にする。

10

#### 【００２５】

この発明の主題は、また、この発明による方法で処理されたＡＢＳ製の部品であり、従来の前処理によって得られる表面とは異なる独特の表面を有するが、それは二つのエッチングモード、すなわち、クロム酸によって生じる微細孔の発生でブタジエン部分を酸化／エッチングするモードと、硫酸の腐食作用によって生じる酸化による微細孔をつなぐ小根網の形態にエッチングをするモードを有する。

#### 【００２６】

下記の実施例は、この発明を、決して制限的でなく、例証するものである。

20

#### 【実施例１】

#### 【００２７】

ＡＢＳ、ＡＢＳ／ＰＣ合金、ＰＰＥ及びポリアミド類を処理するための調合物

無水クロム酸 ６０±２０ｇ／ｌ

硫酸 ６５０±３０ｇ／ｌ

触媒（ $V_2O_5$ ） ０．５～１ｇ／ｌ

フッ素界面活性剤 ２～５ｍｌ／ｌ、すなわち、０．１～０．５ｇ／ｌ

算出された酸性度は、次のとおりである。

#### 【００２８】

算出平均酸性度 = １４．４６５

30

算出最小酸性度 = １３．４５

算出最大酸性度 = １５．４８

#### 【実施例２】

#### 【００２９】

ＡＢＳ、ＡＢＳ／ＰＣ合金、ＰＰＥ及びポリアミド類を処理するための調合物

無水クロム酸 １００±２０ｇ／ｌ

硫酸 ６５０±３０ｇ／ｌ

触媒（ $V_2O_5$ ） ０．５～１ｇ／ｌ

フッ素界面活性剤 ２～５ｍｌ／ｌ、すなわち、０．１～０．５ｇ／ｌ

算出された酸性度は、次のとおりである。

40

#### 【００３０】

算出平均酸性度 = １５．２６５

算出最小酸性度 = １４．２５

算出最大酸性度 = １６．２８

#### 【実施例３】

#### 【００３１】

クロムメッキをすべきポリプロピレン類を処理するための調合物

無水クロム酸 １５０±２０ｇ／ｌ

硫酸 ６２５±３０ｇ／ｌ

触媒（ $V_2O_5$ ） ０．５～１ｇ／ｌ

50

フッ素界面活性剤 2 ~ 5 ml / l、すなわち、0 . 1 ~ 0 . 5 g / l  
算出された酸性度は、次のとおりである。

## 【 0 0 3 2 】

算出平均酸性度 = 1 5 . 7 5

算出最小酸性度 = 1 4 . 7 4

算出最大酸性度 = 1 6 . 7 7

## 【 実施例 4 】

## 【 0 0 3 3 】

A B S、A B S / P C 合金、P P E 及びポリアミド類を処理するための調合物

無水クロム酸 4 0 ± 1 0 g / l

硫酸 7 3 0 ± 3 0 g / l

触媒 ( V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) 0 . 5 ~ 1 0 g / l

又は

触媒 ( M o O<sub>3</sub> ) 0 . 5 ~ 1 0 g / l

フッ素界面活性剤 2 ~ 5 ml / l、すなわち、0 . 1 ~ 5 . 0 g / l

算出された酸性度は、次のとおりである。

## 【 0 0 3 4 】

算出平均酸性度 = 1 5 . 7 0

算出最小酸性度 = 1 4 . 7 0

算出最大酸性度 = 1 6 . 7 0

10

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭45-020396(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08J 7/00-02,12-18

C09K 13/04

C23C 18/00-20/08

C25D 5/00-7/12

D06P 1/00-7/00