

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

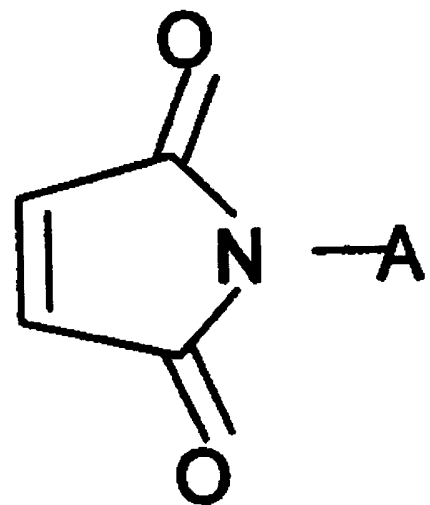
(21) Anmeldenummer: **A 157/2003** (51) Int. Cl.⁸: **C08F 291/00** (2006.01)
(22) Anmeldetag: **31.01.2003**
(43) Veröffentlicht am: **15.07.2006**

(73) Patentanmelder:

ARC SEIBERSDORF RESEARCH GMBH
A-1010 WIEN (AT)

(54) **NEUE POLYMERE BZW. DAR AUS GEFERTIGTE GEGENSTÄNDE, FORMKÖRPER
OD.DGL., VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND ZUR HERSTELLUNG VON
METALLISIERTEN GEGENSTÄNDEN OD.DGL. DAR AUS**

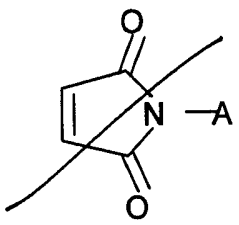
(57) Die Erfindung betrifft ein Polymer bzw. Co-
polymer, welches einer Beschickung mit
einem haftfesten Metall-Überzug durch
stromlose oder galvanische Abscheidung
von Metallen zugänglich gemacht ist und
von Gegenständen daraus, welches da-
durch gekennzeichnet ist, dass es mit zu-
mindest einem - einer Metallabscheidung
als solches nicht zugänglichen Grund-
(Co-)Polymerisat auf Basis mindestens
eines Polyolefins, Polyethylterephthalats,
Polyacetals, Polycarbonats und/oder
Polyamids, gebildet ist, wobei das Grund-
(Co-)Polymerisat mit mindestens einem
Maleinimid-Derivat der allgemeinen Formel I
in der A eine große Zahl von verschiede-
nen aliphatischen und/oder aromatischen
Resten a) bis d) bedeutet, radikalisch ge-
pfropft ist, sowie Verfahren zur Herstellung
der (Co-) Polymerisate und von Gegen-
ständen oder Formkörpern daraus.



002195

Zusammenfassung zur ursprünglichen Anmeldung:

Die Erfindung betrifft ein Polymer bzw. Copolymer, welches einer Beschichtung mit einem haftfesten Metall-Überzug durch stromlose oder galvanische Abscheidung von Metallen zugänglich gemacht ist und von Gegenständen daraus, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mit zumindest einem - einer Metallabscheidung als solches nicht zugänglichen Grund-(Co-)Polymerisat auf Basis mindestens eines Polyolefins, Polyethylenterephthalats, Polyacetals, Polycarbonats und/oder Polyamids, gebildet ist, wobei das Grund-(Co-)Polymerisat mit mindestens einem Maleinimid-Derivat der allgemeinen Formel I



~~(I)~~

in der A eine große Zahl von verschiedenen aliphatischen und/oder aromatischen Resten a) bis d) bedeutet, radikalisch gepfropft ist, sowie Verfahren zur Herstellung der (Co-) Polymerisate und von Gegenständen oder Formkörpern daraus.

FORMEL (I)

NACHGEREICHT

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polymere bzw. Copolymere auf Basis von einer Modifizierung unterworfenen, bisher als nicht oder jedenfalls schwer metallisierbar bekannten Polymeren, und hat das Ziel, eine wesentliche Verbesserung der Haftung von aus Metall-Lösungen erfolgenden Metallbeschichtungen auf der Oberfläche von daraus gefertigten Gegenständen, Formkörpern u.dgl. zu schaffen.

Sie betrifft weiters Verfahren zur Herstellung der neuen Polymere bzw. Copolymere und schließlich die Herstellung von mit einem Metall-Überzug versehenen Gegenständen, Formkörpern od.dgl., aus den neuen (Co-)Polymeren.

Es ist bekannt, dass polymere Werkstoffe vor dem chemischen und dem nachfolgenden galvanischen Metallisieren vorbehandelt werden müssen, wozu auf Kunststoff-Metallisierung, Handbuch für Theorie und Praxis, E.G. Leuze-Verlag, Saulgau (1991) verwiesen sei. Es handelt sich dabei im wesentlichen um Oberflächenbehandlungen, wie z.B. Ätzen der Polymeroberfläche mit starken Säuren, wie z.B. Chromschwefelsäure und/oder starken Oxidationsmitteln, wie z.B. Chromtrioxid-Permanganat, mehrfaches Spülen mit Wasser, Behandlung der Substratoberfläche mit einem geeigneten Aktivierungsbad, wie z.B. mit einer Palladiumsalzlösung mit anschließender chemischer Reduktion des ionogenen Palladiums. Bei diesen Vorbehandlungen sind nicht nur verhältnismäßig viele Verfahrensschritte erforderlich, sondern es werden dabei durchaus aggressive und giftige Chemikalien eingesetzt. Zudem werden bei der anschließenden Metallisierung dennoch nur bei bestimmten Substraten, wie z.B. bei ABS-Kunststoffen ausreichende Haftungen der Metallüberzüge erzielt. Gerade bei den am meisten verbreiteten und billigsten bzw. billigen Massenkunststoffen, wie z.B. Polyethylen und Polypropylen, ist die Herstellung gut haftender Metallüberzüge bis heute problematisch geblieben, wodurch ihre Anwendbarkeit eingeschränkt ist.

In der EP 081 129 ist ein Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen für die stromlose Metallisierung beschrieben, bei dem die zu metallisierenden Oberflächen von Polymeren mit metallorganischen Verbindungen behandelt werden, welche einerseits komplex gebundene Metalle - vorzugsweise Pd(II)-Komplexe - enthalten, andererseits aber auch geeignete Liganden, die eine Affinität zu der jeweiligen Substratoberfläche haben und durch chemische Reaktion und/oder Adsorption die Haftfestigkeit der Metallüberzüge verbessern. Dadurch wird eine Art "Haftbeimung" erzielt. Bei Polyolefinen lässt sich wegen deren unpolarer Oberfläche jedoch höchstens eine unbedeutende Verbesserung der Haftfestigkeit erreichen, da die hierfür eingesetzten Pd-Komplexe mit langkettigen Alkylresten lediglich durch schwache Wechselwirkungskräfte an sie gebunden sind.

In der DE 4332734 und in der DE 4333670 sind mit Monomaleimiden gepfropfte Propylencopolymerisate offenbart, worin neben N-Alkyl- und N-Arylmaleinimiden auch Maleinimide mit funktionellen Gruppen wie Carboxyl- bzw. Aminogruppen beansprucht sind und Pfcopolymerisate mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Weiters wird in der Beschreibung auch eine gute Haftung dieser Pfropfcopolymere auf polaren Substanzen wie Glas oder Metallen erwähnt, jedoch durch kein Beispiel belegt. Es kann zwar angenommen werden, dass speziell bei Pfropfcopolymerisaten mit polaren funktionellen Maleinimiden, wie bspw. 4-Maleinimidbenzoesäure, eine geringfügige Verbesserung der Haftung erreicht wird, jedoch ist diese für praktische Anwendungen in keiner Weise ausreichend, da die Wechselwirkungen der nur monofunktionellen Ankergruppen mit den Metallatomen zu schwach sind, wie später auch in den Vergleichsbeispielen der vorliegenden Erfindung gezeigt ist.

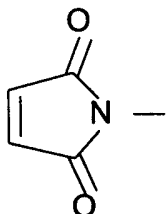
Kurz soll noch die DE 31239946 A1 erwähnt sein, in welcher ein für die stromlose Metallisierung geeigneter Kunststoffgegenstand beschrieben ist, bei dem auf einem Kunststoffsubstrat ein zumindest halbgehärtetes Produkt einer härtbaren Harzmasse aus einem Gemisch und/oder aus einem Vorreaktionsprodukt von (a) mindestens einer Cyanatverbindung in Form eines polyfunktionellen Cyanatesters, eines Vorpolymerisats des Cyanatesters, eines Co-Vorpolymerisats des Cyanatesters und eines Amins sowie Gemischen davon und (b) mindestens einem Kautschuk vom Dien-Typ ausgebildet ist. Die dort beschriebene aufwendige Mischung wird also auf ein geformtes Substrat, konkret genannt sind Glasfasergewebe, Epoxidharzprepregs und Polyphenylensulfidharz aufgetragen und dort gehärtet. Aus den konkreten Beispielen dieser Schrift geht hervor, dass vor der stromlosen Metallisierung dennoch eine Vorbehandlung mit Chromtrioxid und Schwefelsäure, in der bisher üblichen Weise vorgenommen wird.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, modifizierte Polymere sowie ein neues, das Substrat schonendes und verfahrenstechnisch einfaches Verfahren zur Herstellung dieser modifizierten Polymere zu schaffen, welches es ermöglicht, auch bisher schwer bzw. nur unzulänglich metallisierbare Substrate, wie insbesondere Polyolefine mit einem gut haftenden und dauerhaften Metallüberzug zu versehen, wobei ein vorheriges Ätzen oder eine andere, für solche Fälle übliche Oberflächen-Vorbehandlung, bevorzugterweise gänzlich vermieden werden soll.

Diese Aufgabe lässt sich, wie gefunden wurde, dadurch lösen, dass die genannten Polymere mit Maleinimid-Derivaten modifiziert werden, welche zwei oder mehrere salz- bzw. komplexbildende Liganden für die Wechselwirkung mit Metallen enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein modifiziertes Polymer bzw. Copolymer, insbesondere ein solches, welches einer Beschichtung mit einem haftfesten Metall-Überzug durch stromlose und/oder galvanische Abscheidung von Metallen zugänglich gemacht ist, bzw. aus dem genannten (Co-)Polymer, bevorzugt durch Thermoplast-Formgebung, gefertigte Gegenstände, Formkörper, Profile, Folien, Bänder, Fasern, Granulate od.dgl., welches bzw. welche dadurch gekennzeichnet ist bzw. sind,
- dass es bzw. sie mit zumindest einem - einer stromlosen Metallabscheidung und/oder Galvanisierung als solches im Wesentlichen nicht oder nur schwierig zugänglichen Grund-(Co-)Polymerisat auf Basis mindestens eines Polyolefins, vorzugsweise C₁-C₁₇-

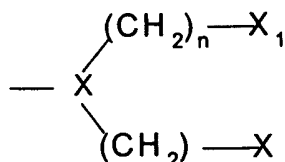
Polyalkylen, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylhalogenid, Poly-C₁-C₁₇-alkyl(meth)acrylat oder Polyacrylnitril sowie weiters mindestens eines Polyethylenterephthalats, Polyacetals, Polycarbonats und/oder Polyamids, gebildet ist bzw. sind, wobei das Grund-(Co-)Polymerisat mit mindestens einem Maleinimid-Derivat der allgemeinen Formel I,



, (I)

in der A die folgenden Bedeutungen hat:

a) einen Rest der allgemeinen Formel



, (Ia)

worin X für ≡CH oder ≡N steht,

X₁ und X₂ gleich oder verschieden die Reste -OH, -COOH, -CONH₂, CO-R₂

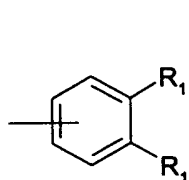
-CO-(CH₂)_p-CO-R₂, -C(=N-OH)-(CH₂)_p-C(=N-OH)-R₂ bedeuten,

wobei entweder X₁ oder X₂ auch für -H stehen kann,

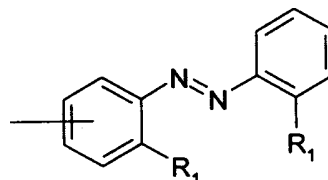
R₂ für einen C₁-C₆-Alkylrest oder einen C₆-C₁₂ Arylrest steht und

n, m, p jeweils für eine Zahl von 0 bis 3 stehen,

b) einen der Reste der allgemeinen Formeln



oder

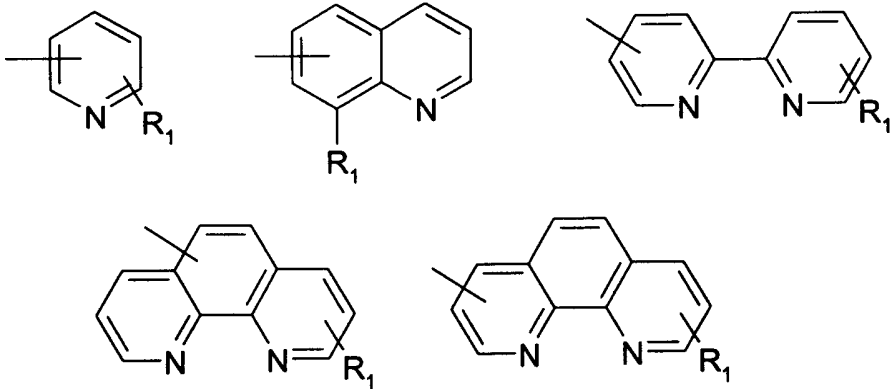


, (Ib)

worin R₁ jeweils für eine der Gruppen -H, -OH, -COOH, CONH₂, -NH₂, und/oder -NO steht,

wobei die beiden R₁ untereinander gleich oder verschieden sein können,

c) einen der Reste der allgemeinen Formeln



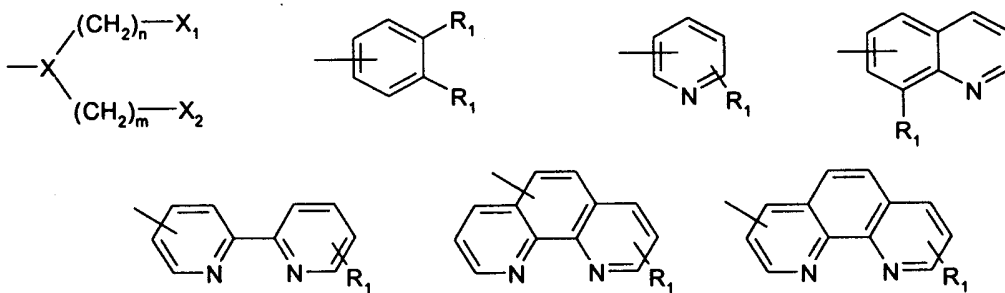
, (lc)

worin R_1 die unter b) angegebene Bedeutung hat,

d) einen Rest der allgemeinen Formel



worin S_1 und S_2 für einen C_0 - C_{10} -Alkylenrest oder einen C_6 - C_{12} Arylenrest und Y für -CO-O-, -OCO-, -NH-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH-, -OCO-NH- oder -O- steht, und Z für einen der Reste



steht, worin X für -CH oder -N steht und die Reste X_1 und X_2 die unter a) und der Rest R_1 die unter b) angegebenen Bedeutungen hat, radikalisch gepfropft ist.

In die beschriebenen - ohne vorherige Oberflächen-Aufschließung mit aggressiven, hochreaktiven Chemikalien - einer stromlosen und/oder galvanischen Metallabscheidung bisher praktisch nicht oder nur höchst unzulänglich zugänglichen Grund-Polymerisate sind als Folge der radikalischen Pfropfung die erfindungsgemäß eingesetzten funktionellen Maleinimid- Derivate kovalent eingebunden und weisen an ihrer Oberfläche metallbindungs-freundliche funktionelle Gruppen auf.

Die neuen, mit den funktionellen, vorzugsweise mehrfunktionellen, Maleinimid-Derivaten modifizierten Polymere ermöglichen auf Grund der ionischen bzw. koordinativen Wechselwirkung der genannten funktionellen Gruppen mit Metallen auf einfache Weise die Herstellung gut haftender Metallüberzüge, ohne dass eine Vorbehandlung mit giftigen oder ätzenden Chemikalien zur Bildung von zur Metallbindung befähigten Gruppen an deren Oberfläche nötig wären.

Was die Menge der in das jeweilige Grundpolymerisat einpolymerisierten Maleinimid- Derivate betrifft, so sind - siehe dazu den Anspruch 2 - 0,25 bis 4,0 Gew-Teile pro 100 Gew-Teile Grundpolymerisat bevorzugt.

Im Rahmen der Erfindung besonders bevorzugt sind metall-beschichtbare Copymere gemäß Anspruch 3, welche mit den verschiedenen Grund-Polymerisaten mit den sie ppropf-copolymerisierten Maleinimid-Derivaten der dort genannten Formeln I/1, I/2, I/3 und/oder I/4 gebildet sind.

Einen weiteren wesentlichen Gegenstand der Erfindung bildet, wie schon eingangs erwähnt, ein neues Verfahren zur Herstellung der neuen modifizierten Polymere, wie es dem Anspruch 4 zu entnehmen ist.

Besonders hohen Ansprüchen bezüglich der Haftfestigkeit von Metallen auf Kunststoffen werden Copolymerisate gerecht, welche gemäß dem Anspruch 5 hergestellt sind und in welche zumindest eines der oben schon erwähnten, im Anspruch 3 im einzelnen genannten Maleinimid-Derivate der Formeln (I/1, I/2 und/oder I/3) einpolymerisiert sind.

Überraschend gute Ergebnisse im Sinne der Zielsetzung der vorliegenden Erfindung lassen sich bei Einhaltung der im Anspruch 6 im einzelnen angegebenen Verfahrensparameter erreichen.

Im soeben genannten Sinn ist einer Verfahrensführung unter Einsatz der im Anspruch 7 genannten Mengenverhältnisse von Grund-(Co-)Polymerisat, Maleinimid- Derivat und Reaktions-Initiator bzw. -Beschleuniger zueinander der Vorzug zu geben.

Günstig ist weiters der Einsatz der im Anspruch 8 genannten Radikalstarter.

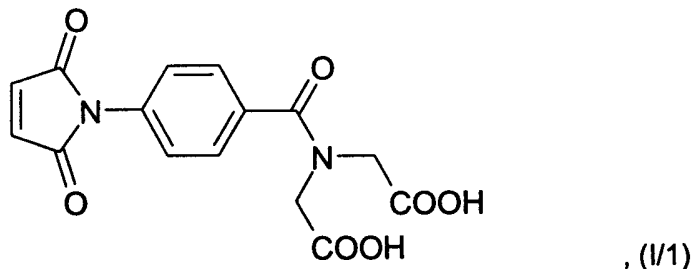
Schließlich bildet - als aktuelle Konsequenz der neuen maleinimid-modifizierten, und dadurch einer problemlosen Metallabscheidung in überraschender Weise zugänglich

gemachten Co-Polymere und der erfindungsgemäß vorgesehenen Herstellung derselben - einen weiteren wichtigen Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von mit einem Metall haftfest oberflächen-beschichteten Gegenständen, Formkörpern, Profilen, Folien, Bändern, Fasern, Granulaten od.dgl., aus einem (Co-)Polymer, wobei eine stromlose dünne Erst-Beschichtung mit einem Metall und danach zumindest eine galvanotechnische Beschichtung mit dem gleichen oder mit einem anderen Metall vorgenommen wird, welches in seinen Einzelheiten im Anspruch 9 geoffenbart ist.

Die folgenden Beispiele illustrieren in den Herstellungsbeispielen 1 bis 5 die erfindungsgemäße Herstellung der einer Metallisierung zugänglichen, maleinimid-gepropften Polymerisate, in den Vergleichsbeispielen A und B die Herstellung von nicht mit Maleinimid- Verbindungen modifizierten Polymerisaten und in den Anwendungsbeispielen 1 und 2 den Vorgang der Metallisierung der neuen modifizierten Polymere sowie die dabei erzielten Ergebnisse.

Herstellungs-Beispiel 1:

a) Herstellung von N-(4-Maleimidobenzoyl)-nitrilo-diessigsäure



Ansatz:	Maleimidobenzoesäurechlorid:	10.00g (42.5 mMol)
	Iminodiessigsäure:	34.0g (255 mMol)
	Triethylamin:	35.4g (340 mMol)
	Dioxan:	240ml
	Wasser:	480ml

Maleimidobenzoesäurechlorid, wird durch Erwärmen in Dioxan gelöst und am Eisbad auf 0°C gekühlt. Dann wird eine Lösung Iminodiessigsäure in Wasser und Triethylamin langsam zugetropft. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird durch Entfernen des Eisbads auf Raumtemperatur gewärmt und noch weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dabei bildet sich eine gelbe Lösung.

Das Dioxan wird abdestilliert und pH3 mit 2n Salzsäure eingestellt, dann dreimal mit jeweils 30 ml Ethylacetat extrahiert. Es wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

Das Rohprodukt wird zur Reinigung in wenig Dioxan (5ml) gelöst und die Lösung mit Diethylether versetzt. Das dabei ausgefallene Nebenprodukt wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und die hellgelben Kristalle in Diethylether digeriert., abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,80 g (65% d. Th.); hellgelbe Kristalle

b) Pfcopolymerisation von N-(4-Maleimidobenzoyl)-nitrilo-diessigsäure mit Polypropylen

100 Gew.-Teile Polypropylen (Fa. Borealis AG) werden in einem Einschneckenextruder (Rheocord 90 der Firma Haake) mit N-(4-Maleimidobenzoyl)-nitrilo-diessigsäure in Gegenwart von 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert.-butylperoxy)-hex-(3)-in (®Luperox 130) als Initiator zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung wird bei einer Temperatur von 200°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 45 bis 90 Sekunden durchgeführt. Die jeweiligen Mengen des verwendeten 4-Maleimidobenzoyl-nitrilo-diessigsäure und Radikalstarters sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

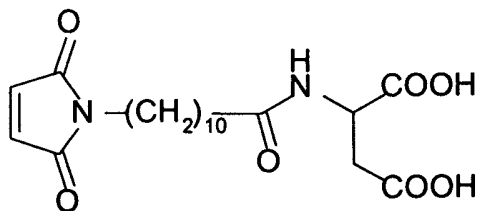
Die dabei erhaltenen gepfropften Polypropylene sind geruchlos und in Abhängigkeit von der aufgefropften Menge Monomer farblos bis leicht rosa und weisen gegenüber dem eingesetzten Polypropylen nahezu unveränderte Fließfähigkeit auf. Die gepfropften Polypropylene werden anschließend in o-Dichlorbenzol gelöst und durch Zugabe von n-Hexan wieder ausgefällt. Die Pfcopausbeute wurde durch Infrarotspektroskopie bestimmt.

Tabelle 1

4-Maleimidobenzoyl-nitrilo-diessigsäure [Gew.-Teile]	®Luperox 130 [Gew.-Teile]	Pfcopausbeute [%]
0,25	0,5	92
0,5	0,5	87
1	0,5	83
2	0,5	78

Herstellungs-Beispiel 2:

a) Herstellung von N-(11-Maleimidoundecanoyl)-asparaginsäure



, (I/2)

Ansatz:	Maleimidoundecansäure:	2.00g (7.04mMol)
	Dicyclohexylcarbodiimid:	1.60g (7.74mMol)
	N-Hydroxysuccinimid:	0.89g (7.74mMol)
	Asparaginsäure:	0.94g (7.04mMol)
	Triethylamin:	1.44g (14.12mMol)
	Wasser:	8ml
	Dioxan:	23ml

Maleimidoundecansäure, Dicyclohexylcarbodiimid und N-Hydroxysuccinimid werden in destilliertem Dioxan gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Die Suspension wird mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und langsam eine Lösung von Asparaginsäure in Wasser und Triethylamin zugetropft.

Dann wird über Nacht gerührt, filtriert, der Filterkuchen gründlich mit Wasser gewaschen und aus dem Filtrat das Dioxan abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser und Ethylacetat (1:1) aufgenommen und die organische Phase verworfen.

Die wässrige Phase wird noch einmal mit Ethylacetat gewaschen, dann mit 2n HCl auf pH3 eingestellt, wobei das Produkt ausfällt. Man extrahiert dreimal mit 50 ml Ethylacetat, trocknet über Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Das ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch (35fache Menge Kieselgel) mit einem Gemisch aus Toluol, Methanol und Eisessig (40:5:2) gereinigt. Man erhält ein hellgelbes Öl, das in kaltem Petrolether zur Kristallisation gebracht werden kann.

Ausbeute: 1.61g (62% d. Th.); hellbeige Kristalle

b) Pfropfcopolymerisation von N-(11-Maleimidoundecanoyl)-asparaginsäure mit Polypropylen

100 Gew.-Teile Polypropylen werden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben mit den entsprechenden Mengen N-(11-Maleimidoundecanoyl)-asparaginsäure (vgl. Tabelle 2) umgesetzt.

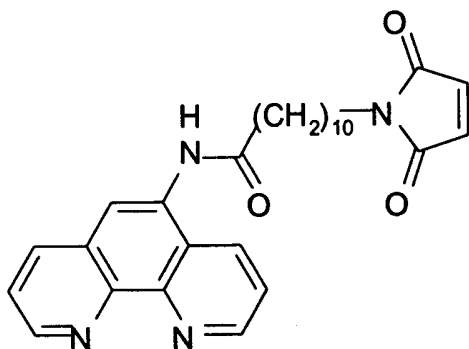
Die dabei erhaltenen gefropften Polypropylene sind geruchlos und in Abhängigkeit von der aufgefropften Menge Monomer farblos bis leicht rosa und weisen gegenüber dem eingesetzten Polypropylen nahezu unveränderte Fließfähigkeit auf. Die gefropften Polypropylene werden analog dem Beispiel 1 aufgearbeitet und charakterisiert.

Tabelle 2

N-(11-Maleimidoundecanoyl)- asparaginsäure [Gew.-Teile]	®Luperox 130 [Gew.-Teile]	Pfropfausbeute [%]
0,25	0,5	95
0,5	0,5	94
1	0,5	91
2	0,5	84
4	0,5	79

Herstellungs-Beispiel 3:

a) Herstellung von N-(11-Maleimidoundecanoyl)- 5-aminophenanthrolin



, (I/3)

Ansatz: Maleimidoundecansäurechlorid: 9.07g (30 mMol)
 5-Amino-o-phenanthrolin 6.03g (30 mMol)
 Triethylamin: 8.85g (85 mMol)
 Dioxan: 120ml

Maleimidoundecansäurechlorid wird in wasserfreiem Dioxan gelöst und unter Eiskühlung 5-Amino-o-phenanthrolin und Triethylamin gelöst in wasserfreiem Dioxan langsam zutropft. Nach kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag aus Triethylaminhydrochlorid. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Das braune Öl wird in 100 ml 2 N HCl aufgenommen und 2 mal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die wäßrige Phase wird vorsichtig mit 1 N NaOH auf pH 8 gestellt und mit Ethylacetat

extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. 9,52 g (68%)

Ausbeute: 9,52 g (68% d. Th.); hellbraunes Öl

- b) Pfcopolymerisation von N-(11-Maleinimidoundecanoyl)- 5-aminophenanthrolin mit Polypropylen

100 Gew.-Teile Polypropylen werden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben mit den entsprechenden Mengen N-(11-Maleinimidoundecanoyl)-5-aminophenanthrolin (vgl. Tabelle 3) umgesetzt.

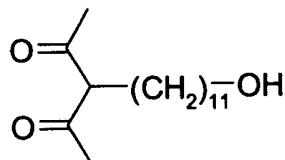
Die dabei erhaltenen gepfropften Polypropylene sind geruchlos und in Abhängigkeit von der aufgefropften Menge Monomer farblos bis rosa und weisen gegenüber dem eingesetzten Polypropylen nahezu unveränderte Fließfähigkeit auf. Die gepfropften Polypropylene werden analog dem Beispiel 1 aufgearbeitet und charakterisiert.

Tabelle 3

N-(11-Maleinimidoundecanoyl)- 5-aminophenanthrolin [Gew.-Teile]	®Luperox 130 [Gew.-Teile]	Pfcopausbeute [%]
0,25	0,5	91
0,5	0,5	86
1	0,5	81
2	0,5	76
4	0,5	72

Herstellungs-Beispiel 4:

- a1) Herstellung von 3-(11-Hydroxy-undecyl)pentan-2,4-dion



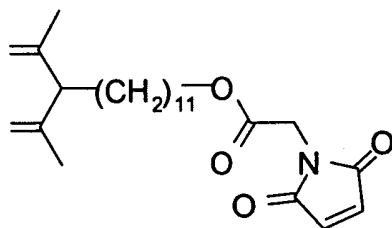
Ansatz:	11-Brom-undecan-1-ol	20.0g (79,6mmol)
	2,4-Pentandion	18.4g (184mmol)
	Kaliumcarbonat	23.3g (168mmol)
	Kaliumiodid	2.56g (20mmol)
	Aceton (abs.)	250 ml

In einem 500 ml Dreihalskolben wird unter N₂-Atmosphäre eine Suspension von Kaliumcarbonat, Kaliumiodid und 11-Bromundecan-1-ol in abs. Aceton hergestellt. Zu

dieser Mischung wird das 2,4-Pentandion zugetropft und die Suspension für sechs Stunden auf Rückfluss gekocht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml eingeeengt und auf 2N Salzsäure gegossen. Die so erhaltene Lösung wird in einem Scheidetrichter drei Mal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zwei Mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vollständig eingedampft. Das so erhaltene gelbe Öl wird durch Kristallisation aus PE gereinigt.

Ausbeute: 11.4 g (53 % d. Th.); weißer kristalliner Feststoff

a2) Herstellung von (2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-essigsäure 12-acetyl-13-oxo-tetradecyl ester



, (1/4)

Ansatz:	3-(11-Hydroxy-undecyl)-pentan-2,4-dion	1.0g	(3.7 mmol)
	Maleimidoessigsäurechlorid	1.3g	(7.4 mmol)
	Pyridin	4ml	
	Diethylether	26ml	

In einem 250 ml Dreihalskolben wird unter N₂-Atmosphäre der Alkohol in dem Gemisch aus Diethylether und Pyridin vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird nun auf 0°C gekühlt und anschließend das Maleimidoessigsäurechlorid zu dieser Reaktionslösung über den Zeitraum von zwei Stunden zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständiger Umsetzung des Alkohols wird die Reaktionsmischung zwei Mal mit 2N Salzsäure und anschließend drei Mal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird nun mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 1.3 g (85 % d. Th.); hellgelber Feststoff

- b) Pfcopolymerisation von (2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-essigsäure 12-acetyl-13-oxo-tetradecyl ester mit Polypropylen

100 Gew.-Teile Polypropylen werden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben mit den entsprechenden Mengen (2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-essigsäure 12-acetyl-13-oxo-tetradecyl ester (vgl. Tabelle 4) umgesetzt.

Die dabei erhaltenen gefropften Polypropylene sind geruchlos und in Abhängigkeit von der aufgefropften Menge Monomer farblos bis rosa und weisen gegenüber dem eingesetzten Polypropylen nahezu unveränderte Fließfähigkeit auf. Die gefropften Polypropylene werden analog dem Beispiel 1 aufgearbeitet und charakterisiert.

Tabelle 4

(2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-essigsäure 12-acetyl-13-oxo-tetradecyl ester [Gew.-Teile]	®Luperox 130 [Gew.-Teile]	Pfcopausbeute [%]
0,25	0,5	97
0,5	0,5	90
1	0,5	87
2	0,5	83
4	0,5	80

Vergleichsbeispiel A

100 Gew.-Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Polypropylens werden unter analogen Bedingungen mit N-Phenylmaleimid gefropft (vgl. Tabelle A). Die gefropften Polypropylene werden analog dem Beispiel 1 aufgearbeitet und charakterisiert.

Tabelle A

N-Phenylmaleimid [Gew.-Teile]	®Luperox 130 [Gew.-Teile]	Pfcopausbeute [%]
0,5	0,5	96
1	0,5	94
2	0,5	88
4	0,5	80

Vergleichsbeispiel B

100 Gew.-Teile des in Beispiel 1 eingesetzten Polypropylens werden unter analogen Bedingungen mit 4-Maleimidobenzoesäure umgesetzt (vgl. Tabelle B). Die gepfropften Polypropylene werden analog dem Beispiel 1 aufgearbeitet und charakterisiert.

Tabelle B

4-Maleimidobenzoesäure [Gew.-Teile]	®Luperox 130 [Gew.-Teile]	Pfropfausbeute [%]
0,5	0,5	92
1	0,5	90
2	0,5	72
4	0,5	68

Anwendungs-Beispiel 1:

Metallisierung der Polymerisate

Die gepfropften Propylenpolymerisate wurden ohne vorangehende chemische Oberflächenvorbehandlung nach einem bspw. für ABS-Kunststoffe bekannten Verfahren (DBP1197720) metallisiert. Die Palladiumbekeimung erfolgte bei 35°C innerhalb von 10 min, die Reduktion zu metallischem Palladium bei 35°C innerhalb von 3 min.

Die anschließende chemische Nickelabscheidung erfolgte bei 65°C innerhalb von 15 min. Danach wurde bei 20°C innerhalb von 30 min verkupfert, wobei Schichtdicken im Bereich von 25 bis 30 µm erhalten wurden.

Als Nutzsicht kann dann z.B. Kupfer, Nickel oder Gold aufgebracht werden.

Prüfung der Haftung der Metallbeschichtungen:

Die Haftung der Kupferbeschichtung auf den nach den bzw. analog zu den Herstellungs-Beispielen 1 bis 4 und den Vergleichs-Beispielen A und B hergestellten Pfropf-(Co-)Polymeren, sowie auf dem unbehandelten Polypropylen wurde mittels Gitterschnitt-Test (DIN EN ISO 2409) geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst:

Tabellle 5

(Co-)Polymer gemäß	Gitterschnitt
Herstellungs-Beispiel 1	1
Herstellungs-Beispiel 2	1
Herstellungs-Beispiel 3	0
Herstellungs-Beispiel 4	0
Vergleichs-Beispiel A	*
Vergleichs-Beispiel B	4
Unbehandeltes Polypropylen	*

* keine Metallisierung möglich bzw. Metallabscheidung nicht wischfest.

Aus dem Vergleich zwischen den erfindungsgemäßen Herstellungs-Beispielen 1 bis 5 und den Vergleichs-Beispielen A und B ist zu erkennen, dass bei den mit N-Phenylmaleinimid bzw. 4-Maleimidbenzoesäure gepfropften Polypropylenen gemäß den Vergleichsbeispielen A und B keine bzw. nur sehr geringe Haftung im Vergleich zu den mit den neuen, die Chelatbildung begünstigenden Maleinimid-Verbindungen der allgemeinen Formel I gepfropften Proben gemäß den Herstellungs-Beispielen 1 bis 4 erzielt wird.

Anwendungs-Beispiel 2:

Unter Einhaltung der in der Kunststofftechnik üblichen Verfahrensparameter wurden Polyethylen, Polyethylenterephthalat, Polystyren, Polymethylmethacrylat, Polyamid 6/6, Polycarbonat, Polyacrylnitril durch Ppropf-Copolymerisation in der Hitze jeweils mit den in den Herstellungs-Beispielen 1 bis 4 genannten Maleinimid-Derivaten modifiziert. Die Verarbeitung erfolgte jeweils unter Zusatz von Luperox 130 als Initiator, wobei die Verweilzeit und die Masstemperatur im Extruder bzw. in der Spritzgussmaschine so aufeinander abgestimmt waren, dass mindestens 90 % des Peroxids zerfielen. Die Zusatzmengen an Maleinimid-Verbindung betrug in allen Fällen 2 Gew-% und jene an Peroxid-Initiator 0,5 %, jeweils bezogen auf 100 % (Co-)Polymer.

Mittels eines Extruders (Rheocord 90/Haake) wurden Bänder mit der Dimension 60x1 mm und mittels einer üblichen Spritzgussmaschine wurden normgemäße Schulterstab-Probekörper produziert.

Danach erfolgte die Metallabscheidung wie im Anwendungs-Beispiel 1 beschrieben.

Die Haftfestigkeit der Metallisierungsschicht wurde mit einem Gitterschnittgerät, PEG-Universal, Typ 3410 (BYK Gardner) geprüft, die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6:

Modifikation gemäß:	PP*	PE*	PET*	PS	PMMA	PA	PC	PAN
Herstellungs-Beispiel 1	2	2	1	1	2	1	0	1
Herstellungs-Beispiel 2	1	2	1	1	0	0	1	1
Herstellungs-Beispiel 3	1	1	0	0	0	0	0	0
Herstellungs-Beispiel 4	2	0	1	1	0	0	0	1
Vergleichs-Beispiel 1	-	-	5	5	4	4	4	5
Vergleichs-Beispiel 2	5	5	3	3	4	3	4	4
unbehandelt	-	-	5	5	5	4	*	5

Anmerkungen:

- keine Metallabscheidung möglich

PP: Polypropylen

PE: Polyethylen

PET: Polyethylenterephthalat

PS: Polystyren

PA: Polyamid-6,6

PC: Polycarbonat

PAN: Polyacrylnitril

*: extrusionsgefertigte Proben (restl. Proben: spritzguss-gefertigt)

Die beiden Anwendungs-Beispiele 1 und 2 zeigen den überraschend hohen Effekt der Steigerung der Haftfestigkeit von galvanisch aufgetragenen Metallüberzügen auf ansonsten dieser Technologie praktisch nicht oder nur nach Einsatz aggressiver Oberflächen-Aufschluss-Chemikalien zugänglichen Polymerisaten nach deren Modifizierung mit den neuen Maleinimid-Derivaten.

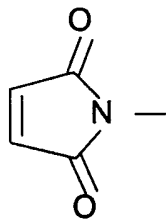
Patentansprüche:

1. Polymer bzw. Copolymer, welches einer Beschichtung mit einem hauffesten Metall-Überzug durch stromlose und/oder galvanische Abscheidung von Metallen zugänglich gemacht ist, bzw. daraus, bevorzugt durch Thermoplast-Formgebung, gefertigte Gegenstände, Formkörper, Profile, Folien, Bänder, Fasern, Granulate od.dgl.,

dadurch gekennzeichnet,

- dass es bzw. sie mit zumindest einem - einer stromlosen Metallabscheidung und/oder Galvanisierung als solches im Wesentlichen nicht oder nur schwierig zugänglichen Grund-(Co-)Polymerisat auf Basis mindestens eines Polyolefins, vorzugsweise C₁-C₁₇-Polyalkylen, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylhalogenid, Poly-C₁-C₁₇-alkyl(meth)acrylat oder Polyacrylnitril sowie weiters mindestens eines Polyethylenterephthalats, Polyacetals, Polycarbonats und/oder Polyamids, gebildet ist bzw. sind, wobei das Grund-(Co-)Polymerisat

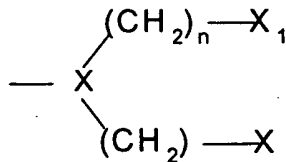
mit mindestens einem Maleinimid-Derivat der allgemeinen Formel I



, (I)

in der A die folgenden Bedeutungen hat:

a) einen Rest der allgemeinen Formel



, (Ia)

worin X für ≡CH oder ≡N steht,

X₁ und X₂ gleich oder verschieden die Reste -OH, -COOH, -CONH₂, CO-R₂

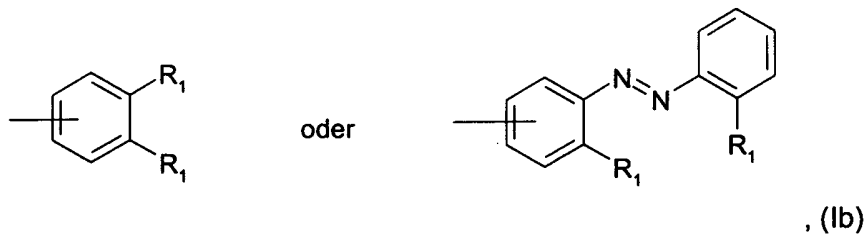
-CO-(CH₂)_p-CO-R₂, -C(=N-OH)-(CH₂)_p-C(=N-OH)-R₂ bedeuten,

wobei entweder X₁ oder X₂ auch für -H stehen kann,

R₂ für einen C₁-C₆-Alkylrest oder einen C₆-C₁₂ Arylrest steht und

n, m, p jeweils für eine Zahl von 0 bis 3 stehen,

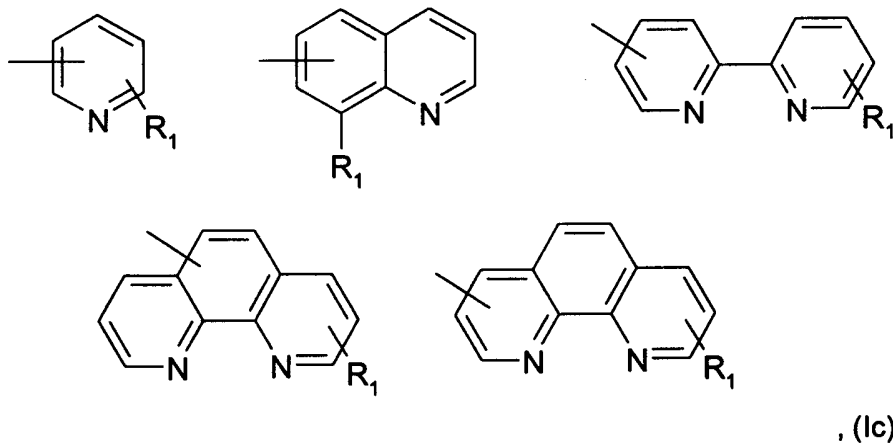
b) einen der Reste der allgemeinen Formeln



worin R₁ jeweils für eine der Gruppen -H, -OH, -COOH, CONH₂, -NH₂, und/oder -NO steht,

wobei die beiden R₁ untereinander gleich oder verschieden sein können,

c) einen der Reste der allgemeinen Formeln

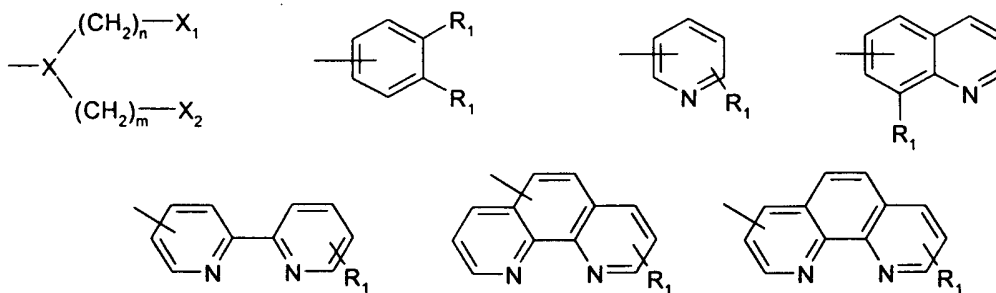


worin R₁ die unter b) angegebene Bedeutung hat,

d) einen Rest der allgemeinen Formel



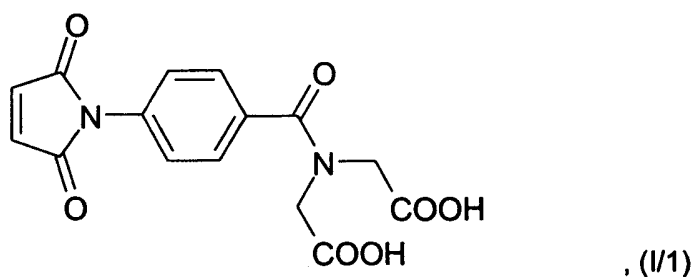
worin S₁ und S₂ für einen C₀-C₁₀-Alkylrest oder einen C₆-C₁₂ Arylenrest und Y für -CO-O-, -OCO-, -NH-CO-, -CO-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CO-NH-, -OCO-NH- oder -O- steht, und Z für einen der Reste



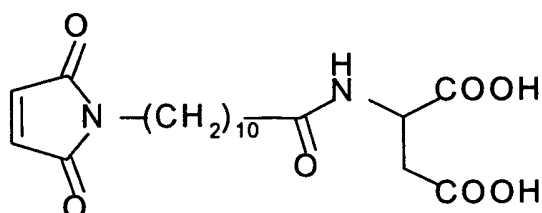
steht, worin
 X für -CH oder -N steht und die Reste
 X₁ und X₂ die unter a) und der Rest
 R₁ die unter b) angegebenen Bedeutungen hat,

radikalisch gepropft ist.

2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mit - jeweils bezogen auf 100 Gew-Teile Grundpolymerisat - einen Gehalt von 0,25 bis 4 Gew-Teilen, bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew-Teilen, insbesondere 1 Gew-Teil, mindestens eines Maleinimid- oder Diketon-Derivats der allgemeinen Formeln I oder II gebildet ist.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einem der im Anspruch 1 genannten Grund-(Co-)Polymerisate gebildet ist, das mit einem Maleinimid-Derivat der Formel

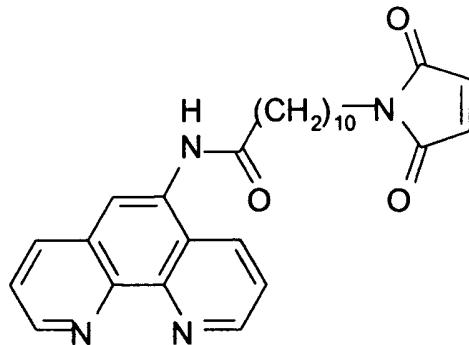


und/oder der Formel



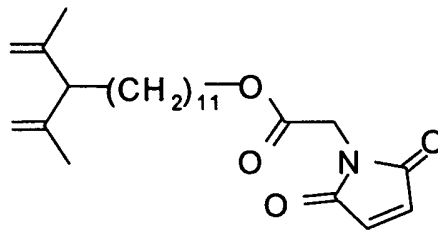
, (I/2)

und/oder der Formel



, (I/3)

und/oder der Formel



, (I/4)

gepfropft ist.

4. Verfahren zur Herstellung von neuen (Co-)Polymeren, welche einer Beschichtung mit einem haftfesten Metall-Überzug durch stromlose und/oder galvanische Abscheidung von Metallen zugänglich gemacht ist bzw. von daraus, bevorzugt durch Thermoplast-Formgebung, gefertigten Gegenständen, Formkörpern, Profilen, Folien, Bändern, Fasern od.dgl., dadurch gekennzeichnet,
- dass ein einer stromlosen Metallabscheidung und/oder Galvanisierung im wesentlichen nicht oder schwierig zugängliches Grund-(Co-)Polymerisat auf Basis von Polyolefinen, vorzugsweise C₁-C₁₇-Polyalkylene, insbesondere Polyethylene, Polypropylene, Polystyrole, Polyvinylhalogenide, Poly-C₁-C₁₇-alkyl(meth)acrylate oder Polyacrylnitrile sowie weiters von Polyethylenterephthalaten, Polycarbonaten und/oder Polyamiden, gebildet ist bzw. sind, wobei das Grund-(Co-)polymerisat einer radikalischen Pfropfung mit mindestens einem Maleinimid-Derivat der im Anspruch 1 genannten allgemeinen Formeln I oder II unterworfen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Maleinimid-Verbindung mindestens eine der im Anspruch 3 genannten Maleinimid-Verbindungen der Formeln I/1, I/2, I/3 und I/4 eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das jeweilige, für eine übliche galvanotechnische Metall-Beschichtung im wesentlichen ungeeignete Grund- (Co-)Polymerisat mit dem funktionellen Maleinimid-Derivat der allgemeinen Formel I in Gegenwart eines radikalischen Initiators bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 240°C, bei Drücken im Bereich von 10 bis 50 bar und bei mittleren Verweilzeiten im Bereich von 30 bis 120 s unter intensivem Vermengen, Mischen, Kneten od.dgl., der genannten Komponenten der Pfropfung unterworfen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass - jeweils pro 100 Gew-Teile Grund-(Co-)Polymerisat - 0,25 bis 4 Gew-Teile, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew-Teile, und besonders bevorzugt 1 Gew-Teil Maleinimid-Derivat und 0,1 bis 1,0 Gew-Teile, bevorzugt 0,25 bis 0,8 Gew-Teile, und besonders bevorzugt 0,5 Gew-Teile eines radikalischen Reaktions-Initiators bzw. Radikalstarters, bevorzugt aus der Gruppe der Peroxid- oder Azo-Radikalstarter, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktions-Initiator mindestens eine Peroxid- und/oder Azo-Verbindung eingesetzt wird, deren Temperatur der Zehnstunden-Halbwertszeit im Bereich von 60 bis 150°C liegt, wie insbesondere 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert.-butylperoxy)-hex-(3)-in ("Luperox 130") und/oder Di-tert-butylperoxid.
9. Verfahren zur Herstellung von mit einem Metall haftfest oberflächen-beschichteten Gegenständen, Formkörpern, Profilen, Folien, Bändern, Fasern od.dgl., aus einem (Co-)Polymer, wobei eine stromlose dünne Erst-Beschichtung mit einem Metall und danach zumindest eine galvanotechnische Beschichtung mit dem gleichen oder mit einem anderen Metall vorgenommen wird, dadurch gekennzeichnet,
 - dass ein Gegenstand, Formkörper od.dgl., aus einem Polymer auf Basis eines der genannten Arten der Abscheidung eines Metalls nicht oder nur unzulänglich zugänglichen Grund-Polymerisats und mindestens eines Maleinimid-Derivats der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 bzw. ein aus einem gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8 hergestellten derartigen Polymer, bevorzugt durch Thermoplast-Formgebung, insbesondere durch Extrusion oder Spritzguss



gefertigter, Gegenstand, Formkörper od.dgl. - unter Weglassung jeglicher, für eine stromlose Metallabscheidung und/oder Galvanisierung von schwierig zu metallisierenden Polymeren üblicher Vorbehandlung der Oberfläche des genannten Gegenstandes, Formkörpers od.dgl. mit funktionelle Gruppen schaffenden Chemikalien

- direkt mit einer eine Metall-(Komplex-)Verbindung, bevorzugt eine Pd-Metall-Komplex-Verbindung, enthaltenden Metallabscheidungs-Aktivierungslösung in Kontakt gebracht wird,
- wonach die Reduktion zum Metall, insbesondere zu metallischem Pd, unter dessen Bindung an die Oberfläche, erfolgt,
- und der Gegenstand od.dgl. schließlich einem üblichen Galvanik-Metallabscheidungsprozess unterworfen wird.

~~Wien, am 31. Jänner 2003~~

~~ARC Seibersdorf research GmbH~~

~~durch:~~

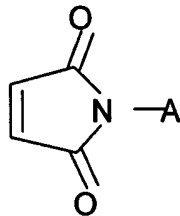
~~PATENTANWÄLTE~~

~~Dipl.-Ing. Dr. Helmut WILDHACK~~

~~Dipl.-Ing. Dr. Gerhard JELLINEK~~

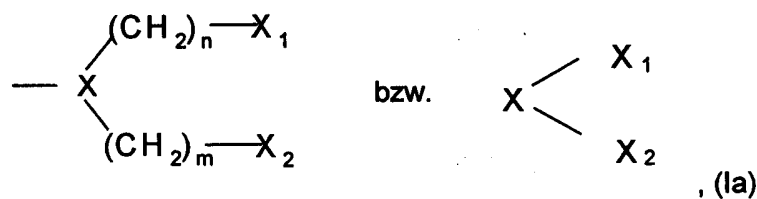
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen, für eine Beschichtung mit einem haftfesten Metall-Überzug durch stromlose und/oder galvanische Metall-Abscheidung geeigneten (Co-)Polymeren, dadurch gekennzeichnet,
- dass mindestens ein Grund-(Co-)Polymerisat aus der Gruppe der Polyolefine, vorzugsweise Poly-C₂-C₁₇-alkylene, wie Polyethylene oder Polypropylene, der Polystyrole, Polyvinylhalogenide, Poly-C₁-C₁₇-alkyl(meth)acrylate, Polyacrylnitrile Polyethylenterephthalate, Polycarbonate und/oder Polyamide, einer radikalischen Pfropfung mit mindestens einem funktionellen Maleinimid-Derivat-Monomer der allgemeinen Formel



in der A die folgenden Bedeutungen hat:

- a) einen Rest der allgemeinen Formel



worin X für ≡CH oder ≡N steht,

X₁ und X₂ gleich oder verschieden die Reste -OH, -COOH, -CONH₂, CO-R₂

-CO-CO-R₂ bzw. -CO-(CH₂)_p-CO-R₂, -C(=N-OH)-C(=N-OH)-R₂ bzw.

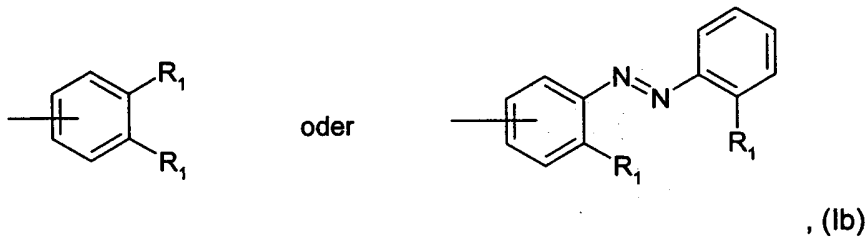
-C(=N-OH)-(CH₂)_p-C(=N-OH)-R₂ bedeuten,

wobei entweder X₁ oder X₂ auch für -H stehen kann,

R₂ für einen C₁-C₆-Alkylrest oder einen C₆-C₁₂ Arylrest steht und

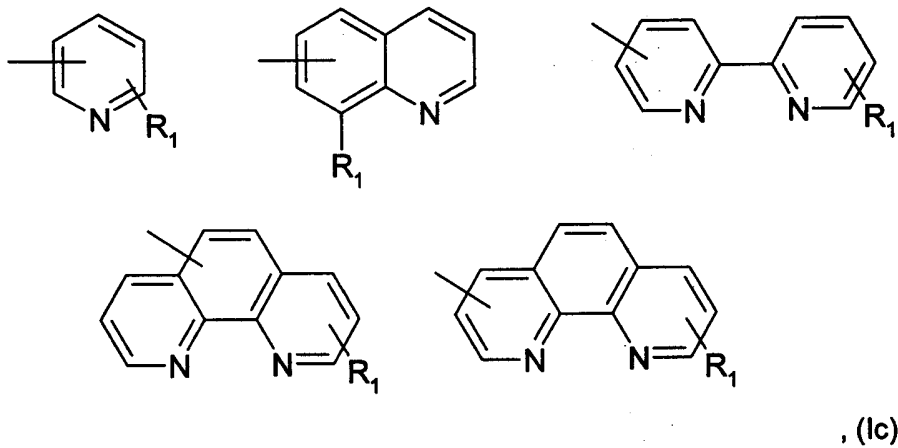
n, m, p jeweils für eine Zahl von 1 bis 3 stehen,

b) einen der Reste der allgemeinen Formeln



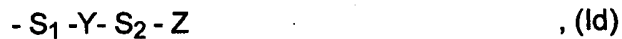
worin R_1 jeweils für eine der Gruppen $-H$, $-OH$, $-COOH$, $CONH_2$, $-NH_2$, und/oder $-NO_2$ steht,
wobei die beiden R_1 untereinander gleich oder verschieden sein können,

c) einen der Reste der allgemeinen Formeln

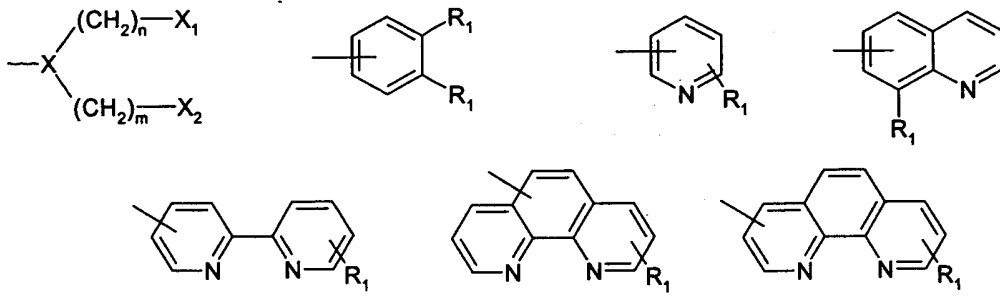


worin R_1 die unter b) angegebene Bedeutung hat,

d) einen Rest der allgemeinen Formel



worin S_1 und S_2 für einfache Bindung, einen C_1 - C_{10} -Alkylenrest oder einen C_6 - C_{12} -Arylenrest und
 Y für $-CO-O-$, $-OCO-$, $-NH-CO-$, $-CO-NH-$, $-NH-CO-O-$, $-NH-CO-NH-$, $-OCO-NH-$
oder $-O-$ stehen, und
 Z für einen der Reste

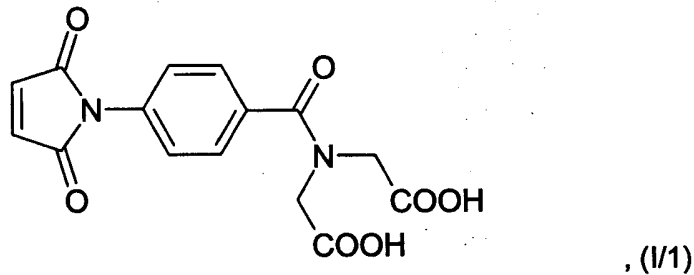


steht, worin
X für -CH oder -N steht
X₁ und X₂ die unter a) und
R₁ die unter b) angegebenen Bedeutungen haben,

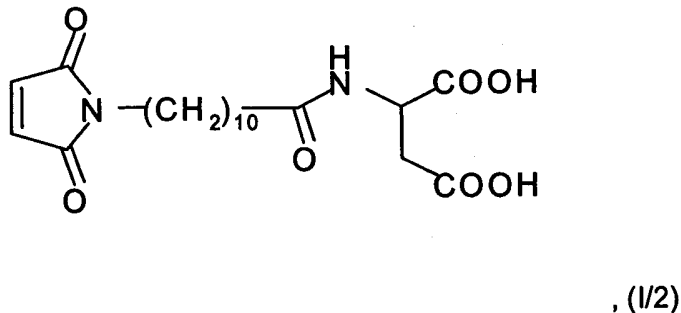
unterworfen wird,

- wonach bevorzugterweise ein Thermoplast-Formgebungsprozess zum Erhalt von Gegenständen oder Formkörpern erfolgt.

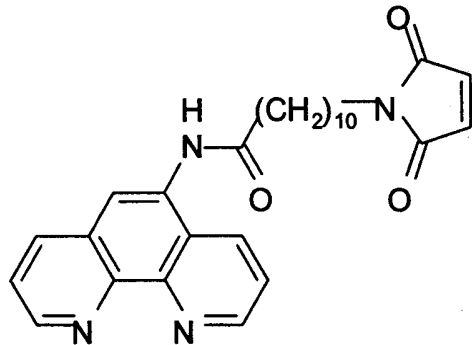
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als funktionelles Maleinimid-Derivat-Monomer mindestens eines der folgenden Maleinimid-Derivate der Formel



und/oder der Formel

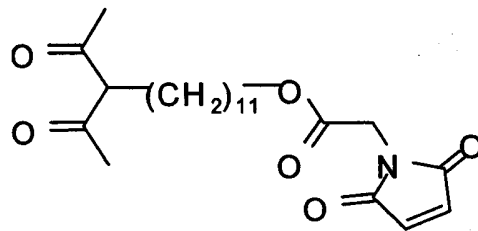


und/oder der Formel



, (I/3)

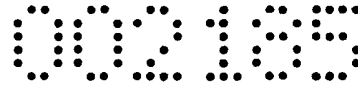
und/oder der Formel



, (I/4)

eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Grund-(Co-)Polymerisat mit dem monomeren Maleinimid-Derivat der allgemeinen Formel I bzw. der Formel I/1 bis I/4 in Gegenwart eines radikalischen Initiators bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 240°C, bei Drücken im Bereich von 10 bis 50 bar und bei mittleren Verweilzeiten im Bereich von 30 bis 120 s unter intensivem Vermengen, Mischen oder Kneten der genannten Komponenten der Pfropfung unterworfen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass - jeweils pro 100 Gew-Teile Grund-(Co-)Polymerisat - 0,25 bis 4 Gew-Teile, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew-Teile, und besonders bevorzugt 1 Gew-Teil monomeres Maleinimid-Derivat der allgemeinen Formel I bzw. der Formeln I/1 bis I/4 und 0,1 bis 1,0 Gew-Teile, bevorzugt 0,25 bis 0,8 Gew-Teile, und besonders bevorzugt 0,5 Gew-Teile eines radikalischen Reaktions-Initiators bzw. Radikalstarters, bevorzugt aus der Gruppe der Peroxid- oder Azo-Radikalstarter, eingesetzt werden.



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktions-Initiator mindestens eine Peroxid- und/oder Azo-Verbindung eingesetzt wird, deren Temperatur der Zehnstunden-Halbwertszeit im Bereich von 60 bis 150°C liegt, wie insbesondere 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(tert.-butylperoxy)-hex-(3)-in und/oder Di-tert-butylperoxid.
6. Verfahren zur Herstellung von mit einem Metall haftfest oberflächen-beschichteten Gegenständen oder Formkörpern aus einem (Co-)Polymer, wobei eine stromlose dünne Erst-Beschichtung mit einem Metall und danach zumindest eine galvanotechnische Beschichtung mit dem gleichen oder mit einem anderen Metall vorgenommen wird,
dadurch gekennzeichnet,
- dass ein gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestelltes (Co-) Polymer durch Thermoplast-Formgebung weiterbehandelt wird, und zwar unter Weglassung jeglicher Vorbehandlung der Oberfläche desselben mit funktionelle Gruppen schaffenden Chemikalien - in an sich bekannter Weise
- direkt mit einer eine Metall-(Komplex-)Verbindung, bevorzugt eine Pd-Metall-Komplex-Verbindung, enthaltenden Metallabscheidungs-Aktivierungslösung in Kontakt gebracht wird,
- wonach die Reduktion zum Metall, insbesondere zu metallischem Pd, unter dessen Bindung an die Oberfläche des Gegenstandes oder Formkörpers, erfolgt,
- und der auf diese Weise erst-beschichtete Gegenstand oder Formkörper schließlich einem üblichen Galvanik-Metallabscheidungsprozess unterworfen wird.

~~Wien, am 2. März 2000~~

NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC ⁸ : C08F 291/00		
Recherchiertes Prüfverfahren (Klassifikation): C 08 F		
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI, PAJ		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 31. Jänner 2003 eingereichten Ansprüchen 1-9 erstellt.		
Kategorie ⁷	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	EP 370264 A1 (MITUBISHI RAYON CO ., LTD.) 30. Mai 1990 (30.05.1990) <i>Anspruch 1; Seite 3, Zeilen 25 bis 52; Seite 7; Zeilen 11 bis 13; Beispiele.</i>	1-9
	--	
X	JP 02284941 A (TOSOH CORP.) 22. November 1990 (22.11.1990) (Zusammenfassung). World Patent Index [online]. London, U.K.: Derwent Publication, Ltd. [aufgefunden am 2003-02-10]. Aufgefunden durch Questel/Orbit, France. DW 9102, Zusammenfassungsnr.: 91-011587.	1-9

Datum der Beendigung der Recherche: 10. Februar 2003		<input type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt
		Prüfer(in): Dr. PUSTERER
⁷ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		