



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900000990
Data Deposito	09/12/1982
Data Pubblicazione	09/06/1984

Priorità	P 31 49 919.8
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	11-DEC-81

Titolo

PROCEDIMENTO DI METALLIZZAZIONE FORTEMENTE ADESIVA DI POLIIMMIDE

**DOCUMENTAZIONE
RILEGATA**

12082
Descrizione definitiva
dep. il 16.12.1982

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"PROCEDIMENTO DI METALLIZZAZIONE FORTEMENTE ADESIVA DI POLIIMMIDI"

della SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, di nazionalità tedesca,
con sede a Berlino e Bergkamen (Rep. Fed. di Germania)

Inventori designati: Hans-Joachim Grapentin, Hartmut Mahlkow
e Jürgen Skupsch.

Depositata il 9.12.82 Doc. N° 24646 A/82

RIASSUNTO

L'invenzione riguarda un procedimento per la metallizzazione resistente alla separazione di poliimmide mediante pre-trattamento della poliimmide e susseguente attivazione nonché deposizione metallica chimica ed eventualmente galvanica, caratterizzato dal fatto che la poliimmide viene pre-trattata con una soluzione acquosa di idrossido alcalino e/o una soluzione acquosa di idrossido alcalino e di un composto organico d'azoto.

Le materie plastiche metallizzate secondo l'invenzione trovano impiego come pezzi stampati preferibilmente nel settore dell'elettrotecnica e dell'elettronica.

TESTO DELLA DESCRIZIONE

L'invenzione riguarda un procedimento per la metallizzazione resistente alla separazione di poliimmide mediante pre-trattamento della poliimmide e susseguente attivazione nonché deposizione metallica chimica ed, eventualmente, galvanica.

E' noto che per metallizzare oggetti che non conducono l'elettricità si impiegano processi di metallizzazione chimica.

Per ottenere una adesività sufficientemente grande è necessario irruvidire meccanicamente o chimicamente la superficie di questi oggetti. Ciò avviene, per alcune materie plastiche, essenzialmente per decomposizione ossidativa acida della superficie, ma questo metodo non è impiegabile per materie plastiche a base di poliimide.

Ciò costituisce un grosso svantaggio in quanto le lamine di poliimide trovano vantaggiosamente impiego, in misura crescente, nel settore della elettronica in luogo dei feltri di fibre di vetro impregnati di resina epossidica. Si tratta, cioè, di lamine di poliimide rivestite di rame su entrambi i lati per circuiti a più piani, per esempio i cosiddetti multistrati, poichè queste dispongono di valori di isolamento notevolmente migliori e quindi, a parità di spessore totale di un multistrato, possono venire pressate in misura sensibilmente maggiore di uno strato con resina epossidica.

L'applicazione del rame deve però avvenire per mezzo di un collante adatto poichè la poliimide, a differenza delle materie plastiche a base di resina epossidica, non è in grado di legare adesivamente rame laminato il che determina caratteristiche di lavorazione svantaggiose. Così, nella foratura di siffatti multistrati si formano degli spazi cavi che, dopo avvenuta la metallizzazione, alla temperatura del processo di

-3-

brasatura (ca. 250°C) possono distruggere il contatto, oppure devono venire rimossi residui di collante, il che avviene in maniera costosa per mezzo di acido cromatico altamente concentrato.

Scopo della presente invenzione è, quindi, sviluppare un procedimento che permette una metallizzazione adesiva della poliimmide senza l'impiego di un collante.

Questo scopo è raggiunto secondo l'invenzione per mezzo di un procedimento che è caratterizzato dal fatto che si tratta preliminarmente la poliimmide con una soluzione acquosa di idrossido alcalino e/o una soluzione acquosa di idrossido alcalino e di un composto organico d'azoto.

Forme particolari di realizzazione del procedimento consistono in questo:

- la soluzione contiene, come idrossido alcalino, idrossido di litio, idrossido di sodio e/o idrossido potassico;
- la soluzione contiene da 5 a 600 g/l di idrossido alcalino, preferibilmente 50 g/l di idrossido alcalino;
- la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una ammina primaria, secondaria o terziaria;
- la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una mono-, di- o poli-ammina alifatica o ciclo alifatica o suoi derivati idrossi, carbossi, solfo e/o fosforile, una mono-, di- o poli-ammina aromatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-, di- o poli-ammina ete

-4-

rociclica o suoi idrossi-, carbossi - e/o solfo-derivati, un composto eterociclico contenente N mono- o poli-nucleare o suoi idrossi - carbossi- e/o solfo-derivati che, eventualmente possono essere sostituiti, preferibilmente col gruppo alchile o nitrilo,

- la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossipropil)-etilendiammina, acido etilendiamminotetracetico o acido nitrilotriacetico;

- la soluzione contiene da 5 a 30 g/l, meglio 20 g/l, di un composto organico d'azoto;

- il trattamento è condotto a temperatura da 15 a 30°C, preferibilmente a 20°C;

- la polimide, dopo avvenuto il pre-trattamento, è attivata in maniera usuale, opportunamente per mezzo di un attivatore contenente palladio;

- la polimide, dopo avvenuti il pre-trattamento e l'attivazione, è metallizzata chimicamente in maniera usuale, preferibilmente è ramata o michelata; e

- la polimide, dopo avvenuti il pre-trattamento e la metallizzazione, è scaldata a 70-140°C, preferibilmente a 130°C.

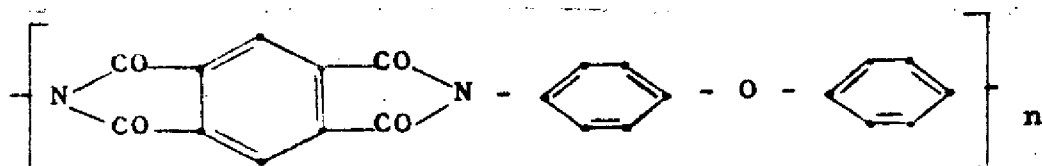
Il procedimento secondo l'invenzione permetta di produrre in maniera estremamente vantaggiosa un materiale composito di polimide-metallo, preferibilmente un materiale composito di polimide - rame, che può essere impiegato per pezzi stam-

pati, preferibilmente nel settore dell'elettronica e dell'elettrotecnica.

Gli altri vantaggi connessi alla possibilità di preparare un siffatto materiale composito risiedono nel fatto che si evitano tutte le fonti di errore che sussistono quando si impiega un collante. Inoltre si offre la possibilità di utilizzare la poliimmide come ultimo strato per la preparazione di materiale di base per la tecnica semiadditiva per poter rinunciare anche qui all'acido cronico come materiale di decomposizione. Si aggiungono a ciò i dati caratteristici elettrici notevolmente migliori che permettono la progettazione di schemi elettrici di gran lunga più spessi di quanto non sia possibile su usuali intermediari di adesione.

Nel termine poliimmide si devono comprendere tutte le materie plastiche che sono descritte, per es., nella Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 1970, supplemento pagg. 266 - 268 e pagg. 318 - 319, Ed. Urban & Schwarzenberg, Monaco, Berlino, Vienna. La loro produzione può avvenire in maniera di per sé nota, per es. per reazione di anidridi di acidi carbossilici con diammine aromatiche.

Si tratta di materie plastiche perfettamente lineari, altamente stabili al calore della formula generale



Per il processo secondo l'invenzione la poliimmide è

vantaggiosamente impiegata in forma di lamine.

S'intende che si possono trattare secondo l'invenzione non solo materie plastiche di poliimmide pura, ma anche, per es., quelle che sono rivestite su un lato con altre materie plastiche.

Come composti organici di azoto che si possono impiegare secondo l'invenzione si citano per es. i seguenti:

metilammina, etilammina, propilammina, butilammina, etilendiammina, propilendiammina, isopropilendiammina, tetrametilendiammina, octametilendiammina, piperidina, piperazina, pirrolidina, benzilammina, dietilendiammina, acido etilendiamminotetraacetico, acido butilendiamminotetraacetico, acido esametilendiamminotetraacetico, acido octametilendiamminotetraacetico, acido nitrilotriacetico, acido imminodiacetico, acido etilendiammino -N,N'-dipropionico, acido esametilendiammino-N,N'-dipropionico, etilendiammino-tetrakis -isopropanolo, etilendiammino-tetrakis-etanolo, N,N,N'-tetrakis -(2-idrossipropil)-etilendiammina, trietanolammina, etanolammina, O-fenildiammina, anilina, toluidina, trietilammina, tributilammina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiammina, N,N'-dimetil-etilendiammina, N,N-dimetil-etilendiammina, N-metil-etilendiammina-dietilammina, dibutilammina;

immidazolo, 1-metil-immidazolo, 1-propil-immidazolo, 2,4-dimetil-immidazolo, 4-metil-immidazolo, 2-isopropil-immidazolo, 2-fenil-immidazolo, 1-benzil-immidazolo, acido β -immidazolpro

pionico, 1,2-dimetil-immidazolo, 1-metil-2-idrossimetil-immidazolo, 4-solfo-immidazolo, 2-metil-4-solfo-immidazolo, 2-(solfofenil)-immidazolo, 2-isopropil-4-solfo-immidazolo, 1-n-propil-5-solfo-immidazolo, 1-n-propil-4-solfo-immidazolo, 1,2-bis-(1'-immidazolil)-etano, 1-(p-solfofenil)-immidazolo, istidina, 2-(immidazolo-etil)-piridina, 1-(2'-amminoetil)-immidazolo-cloridrato, 1-(3'-amminopropil)-immidazolo-cloridrato, 1-metil-2-carbossimetil-immidazolo, 2-(p-solfofenil)-4-solfo-immidazolo, 1-metil-2-solfo-immidazolo, 2-solfoimmidazolo, 1,2-bis-(1'-metil-5'-immidazolil)-etano, 5-solfo-benzimidazolo, 5,7-disolfobenzimidazolo, 1,2-bis-(5'-solfobenzimidazolil-(2'))-etano, 1,4-bis-(5'-solfo-benzimidazolil-(2'))-butano, polivinilimmidazolo (grado di polimerizzazione da 2 a 500), poliallilimmidazolo (grado di polimerizzazione = da 2 a 500), 3,5-dimetilpirazolo, 4-solfopirazolo, 1-metilpirazolo, 3-metilpirazolo, 1,3-dimetilpirazolo, 1-fenilpirazolo, 1-carbossimetil-pirazolo, 1-carbossietil-pirazolo, 1-amminoetil-pirazolo-cloridrato, 1-amminopropil-pirazolo-cloridrato, 3-3-dipirazolile, 1,3-dimetil-5-idrossipirazolo, 1-fenil-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-solfofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(m-solfofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-amminofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-clorofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-solfofenil)-3-carbossi-5-idrossipirazolo, 1,2-bis-(1'-pirazolil)-etano, 7-solfo-benzopirazolo, 1-carbossietil-benzopirazolo, 1,2-bis-(3'-

pirazolil)- etano, di-(3-pirazolil)-metano;
piridina, 2-amminopiridina, 3-amminopiridina, 4-amminopiridina,
2-idrossipiridina, 3-idrossipiridina, 4-idrossipiridina, 2,6-
diamminopiridina, 2,3 diamminopiridina, 3,4-diamminopiridina,
2-ammino-metil-piridina, 3-ammino metil-piridina, 4-amminometil
piridina, 4-, 3- e 2- picolina, 2,6-lutidina, 2,4-lutidina,
acido 3-piridinsolfonico, 2,2'-dipiridile, 1,2-di(2'-piridile)
2,2'-dipiridilmetano, 2,2'-dipiridilammina, 1,2-diidrossi-1,2-
di-(2' piridil)- etano, 2,2'- dipiridil-etilene, 4,4'-dipiri-
dil-etilene, 3-solfo-3,3'-dipiridile, 1,2-di-(4'-piridil)-etano;
2-ammino-pirimidina, 2,4,6-triammino-pirimidina 1,4-dimetil-pi-
rimidina 1,5-dimetil-pirimidina, 4,5-dimetil-pirimidina, 4,6-
dimetil-pirimidina, 2,4-bis-(diethylamino)-pirimidina, 3,6-
bis-(dimethylamino)-pirimidina, 3,6-bis-(ethylamino)-pirimidi-
na, 2-idrossipirimidina, 4-idrossipirimidina, 4,6-diidrossi-
pirimidina, acido barbiturico, citosina, pirimidina, bis-(2-
metil-4-pirimidile), 2,2'-dipirimidile, 4,4'-dipirimidile,
uracile, 5-metil-citosina, 2-metil-pirimidina, 2-etil-pirimi-
dina, 2-fenil-pirimidina, 2-ammino-6-etil-pirimidina, 2-ammino
-6-metil-pirimidina, 2-ammino-5-metossi-pirimidina, 2-ammino-
4-idrossi-pirimidina, 2-carbossi-pirimidina, 5-carbossimetil-
pirimidina, 2-carbossimetil-5,6-dimetil-piridina, 2-metil-5-
carbossimetil-piridina, piridazina, 3-metil-piridazina, pira-
zina, 2,3,5,6-tetrametil-pirazina, 2,5-dimetil-6-idrossi-pira-
zina, 2-idrossi-pirazina, 2-ammino-pirazina;

-9-

urotropina, 2,6-diammino-4-metil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-etil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-propil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-carbossimetil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-carbossietil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-solfopropil-triazina-(1,3,5), melammina, acido cianurico, 2,4,6-tris-metilammino-triazina-(1,3,5), 2,4,6-tris-etilammino-triazina-(1,3,5), 2,4,6-tris-dietilammino-triazina-(1,3,5), bis-(4,6-diammino-2-triazinil-(1,3,5))-metano, 1,2-bis-(4',6'-diammino-triazinil-(1',3',5'))-etano, 1,3-bis-(4',6'-diammino-2'-triazinil-(1',3',5'))-propano, 1-2-bis-(4',6'-diammino-triazinil-2'-ammino)-etano, 2,4-diammino-triazina-(1,3,5), 2,4-diammino-6-(p-solfofenil)-triazina-(1,3,5), 2,4-diammino-6-etil-triazina-(1,3,5), 2,4-diidrossi-6-metil-triazina-(1,3,5), estere idrossietilico dell'acido cianurico, 2,4-diidrossi-6-carbossimetil-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossimetil-6-n-butilammino-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossi-6-n-butilammino-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossietil-6-n-butilammino-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-idrossi-triazina-(1,3,5), 3-ammino-triazina-(1,2,4), 3-ammino-5,6-dimetil-triazina-(1,2,4), 4-idrossi-5,6-dimetil-triazina-(1,2,4), 4-idrossi-5-fenil-triazina-(1,2,4), triazina-(1,2,4), 3,3'-bis-(5,6-dimetil-triazina-(1,2,4)), 3,5-diidrossi-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-metil-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-butyl-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-fenil-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-carbossipropil-triazina-(1,2,4);

triazolo-(1,2,4), 4-etil-triazolo-(1,2,4), 4-metil-triazolo-
 (1,2,4), 4-fenil-triazolo-(1,2,4), 3,4,5-trimetil-triazolo-
 (1,2,4), 4-(p-solfofenil)-triazolo-(1,2,4), 3-metil-triazolo-
 (1,2,4), 3-etil-triazolo-(1,2,4), 3,5-dimetil-triazolo-(1,2,
 4), 3-fenil-triazolo-(1,2,4), 1-metil-triazolo-(1,2,4), 1-
 etil-triazolo-(1,2,4), 1-fenil-triazolo-(1,2,4), 3-solfo-
 triazolo-(1,2,4), 3-ammino-triazolo-(1,2,4), 3,5-diammino-
 triazolo-(1,2,4), 1,2-bis-(5'-solfo-3'-triazolil)-etano, 1,2-
 bis-(5'-ammino-3'-triazolil)-etano, 1,2-bis-(3'-triazolil)-
 etano, 1,2-bis-(4'-metil-3'-triazolil)-etano, bis-(3-triazolil)
 -metano, bis-(5-solfo-3-triazolil)-metano, bis-(5-ammino-3-
 triazolil)-metano, bis-(3-triazolil)-metano, bis-(5-solfo-3-
 triazolile), bis-(5-ammino-3-triazolile), 3,3'-bis-triazolile,
 1,2-(1'-triazolil)-etano, 3-(2'-amminoetil)-triazolo-(1,2,4),
 acido β -(1-triazolil)-propionico, 1,4-bis-(5'-solfo-3'-triazolo-
 lil)-butano, 1,4-bis-(5'-ammino-3'-triazolil)-butano, 1-(3-sol-
 fopropil)-triazolo-(1,2,4), 1,2-bis-(4'-triazolil)-etano, 1-
 metil-triazolo-(1,2,3), 1-etil-triazolo-(1,2,3), 2-etil-triazo-
 lo-(1,2,3), 2-propil-triazolo-(1,2,3), 1-(2'-carbossietil)-tria-
 zolo-(1,2,3), 5-solfobenzotriazolo, 5,7-disolfo-benzotriazolo,
 benzotriazolo, 4-metil-triazolo-(1,2,3), 4,5-dimetil-triazolo-
 (1,2,3), 4-butil-triazolo-(1,2,3), 4-fenil-triazolo-(1,2,3), 1-
 (3'-amminopropil)-triazolo-(1,2,3), 1-(2'-amminoetil)-triazolo
 -(1,2,3), 1,2-bis-(1'-triazolil)-etano;
 pirrolo, 1-metil-pirrolo-1-etilpirrolo, 1-(2'-carbossietil)-

pirrolo, 2-metil-pirrolo, 2,5-dimetil-pirrolo, di-(2-pirrolil)-metano, di-(1-metil-2-pirrolil)-metano, 2-etil-pirrolo, triptofano;

polietilenimmina, N,N-dimetil-polivinilammina, polivinilimidazolo, poliallilimidazolo, polivinilpiridina, polivinilpirrolidone, polivinilmorfolina, polivinilmorfolinone, polivinil-5-alchil-ossazolidone, N-polivinil-N,N'-etilenurea, proteine di soia, albumine, etilendiammintetra-(acido metilfosfonico), triammide esametilfosfonica.

S'intende che i composti possono essere impiegati, di volta in volta, soli o anche in miscela fra loro.

Come idrossidi alcalini, infine, trovano impiego quelli di usuale provenienza.

La conduzione del procedimento secondo l'invenzione avviene per immersione, lavaggio o bagnatura degli articoli di poliimmide da metallizzare colla soluzione impiegabile secondo l'invenzione. La temperatura e la durata del trattamento sono conformi alla qualità della poliimmide e per una temperatura che ammonta a ca. 15-30°C, preferibilmente 20, sono necessari da circa 5 a 10 minuti.

La soluzione impiegabile secondo l'invenzione può essere approntata nella composizione e concentrazione richieste poco prima del trattamento. Tuttavia si possono impiegare anche, collo stesso risultato, soluzioni immagazzinate. Se necessario, alla soluzione si possono aggiungere addizionalmente solventi

organici miscibili con acqua, come per es. alcoli o esteri, il che fa parimenti parte dell'oggetto della presente invenzione.

Le parti pre-trattate secondo l'invenzione sono lavate dopo il trattamento, opportunamente con acqua, e sono poi pronte per l'attivazione nonchè per la metallizzazione chimica ed, eventualmente, il rinforzo galvanico.

Per questo si possono impiegare gli usuali attivatori, opportunamente a base di un attivatore contenente palladio, e gli usuali bagni, preferibilmente bagni chimici di rame o nichel. Per il rinforzo galvanico si fa uso, parimenti, degli usuali bagni, per es. di un bagno di rame.

Si è rivelato particolarmente vantaggioso ai fini della adesione del metallo depositato riscaldare i materiali fra 70 e 140°C, preferibilmente a 130°C, per il riscaldamento essendo sufficienti da circa 12 minuti a 2 ore.

I materiali compositi preparati secondo l'invenzione hanno, sorprendentemente, una stabilità finora non raggiunta e si possono rompere per trazione solo distruggendo l'intera struttura composita, ma non si possono separare, il che è di straordinaria importanza tecnica.

I seguenti esempi servono a illustrare l'invenzione:

Esempio 1

Si sono trattate per 30 minuti le lamine di poliimide usate nell'industria elettrica in una soluzione di 100 g di idrossido potassico in 1 litro d'acqua e poi si sono lavate.

- 13 -

Nello stadio successivo si sono attivate le lamine in maniera nota con ioni palladio. Dopo il lavaggio in acqua, avveniva la riduzione degli ioni palladio adsorbiti ancora rimasti a palladio metallico per mezzo di una soluzione acquosa all'1% di dimetilamminoborano. Con una preparazione siffatta riusciva in maniera perfetta la metallizzazione in un bagno chimico di rame noto, con formaldeide come riducente. Per fissare il rame chimico applicato si faceva ora seguire un trattamento termico a 100°C. Dopo il trattamento termico, si disossidava lo strato di rame estremamente sottile (0,5 μ m) con acido solforico al 10% in volume per un breve tempo e poi, in maniera usuale si rinforzava, in un bagno galvanico di rame acido per acido solforico fino a uno spessore di 40 μ m. Una prova di adesività dava risultati estremamente buoni.

Esempio 2

Si trattava una lamina di poliimmide in una soluzione acquosa di 100 g/l di idrossido di sodio e 20 g/l di N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossi-propil)-etilendiammina, il tempo di trattamento potendo essere ridotto, in confronto all'Esempio 1, a 5 minuti. Le lamine di poliimmide trattate in questa soluzione venivano lavate, dopo un tempo d'esposizione di 5 minuti, venivano attivate con palladio in maniera usuale, ridotte in modo di per sè noto dopo un altro lavaggio in acqua, e poi si ramava chimicamente la superficie. Dopo il susseguente trattamento a temperatura della durata di 30 minuti a una tem

peratura di 80°C, si rinforzava in maniera nota il sottile strato chimico di rame galvanicamente, con rame, in un elettrolita acido per acido solforico. La lamina di poliimmide presentava un'eccellente stabilità ed era inseparabile dal rame unito.

Esempio 3

Una lamina di poliimmide era pre-trattata in una soluzione acquosa di 20 g/l di etilendiammintetra (acido metilfosfonico) e 50 g/l di idrossido di litio per 5 minuti. Poi la lamina era trattata in maniera nota con un attivatore alcalino contenente palladio, era lavata in acqua, e poi si riduceva il palladio a metallo in una soluzione acquosa all'1% di dimetilamminoborano. Dopo un nuovo lavaggio in acqua, la lamina attivata era nichelata in maniera nota ad uno spessore di 0,2 μ m con un bagno chimico di nichel e poi era trattata termicamente a 110°C per 30 minuti. Per la susseguente disossidazione della superficie, si trattava questa per diversi minuti in acido cloridrico al 10% in volume, si lavava, e poi si rinforzava in maniera nota in un elettrolita di rame acido per acido solforico con 40 μ m di rame. L'adesione del nichel alla poliimmide era straordinaria.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimenti di metallizzazione fortemente adesiva di poliimmide mediante pre-trattamento della poliimmide e susseguente attivazione nonché separazione metallica chimica ed,

eventualmente, galvanica, caratterizzato dal fatto che si tratta preliminarmente la poliimmide con una soluzione acquosa di idrossido alcalino e/o una soluzione acquosa di idrossido alcalino e di un composto organico di azoto.

2. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come idrossido alcalino, idrossido di litio, idrossido sodico e/o idrossido potassico.

3. Procedimento secondo le riv. 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene da 5 a 600 g/l, preferibilmente 50 g/l, di idrossido alcalino.

4. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una ammina primaria, secondaria o terziaria.

5. Procedimento secondo le riv. 1 e 4, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto una mono-, di- o poli-ammina alifatica o cicloalifatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-, di- o poli-ammina aromatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-di- o poli-ammina eterociclica o suoi idrossi-, carbossi- e/o solfo-derivati, un composto eterociclico contenente N, mono- o poli-nucleare, o suoi idrossi, carbossi e/o solfo- derivati che eventualmente possono essere sostituiti, preferibilmente col gruppo alchile o nitrilo.

6. Procedimento secondo le riv. 4 e 5, caratterizzato

dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossipropil)-etilendiammina, acido etilendiammino-tetraacetico o acido nitrilo-triacetico.

7. Procedimento secondo le riv. 1, 4, 5 e 6, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene da 5 a 30 g/l, preferibilmente 20 g/l, di un composto organico d'azoto.

8. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che il trattamento è condotto a temperature da 15 a 30°C, preferibilmente di 20°C.

9. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimmide, dopo avvenuto il pre-trattamento, è attivata in maniera usuale, opportunamente per mezzo di un'attivatore contenente palladio.

10. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimmide, dopo avvenuti il pre-trattamento e l'attivazione, è metallizzata chimicamente in maniera usuale, preferibilmente ramata o nichelata.

11. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimmide, dopo avvenuti pre-trattamento e metallizzazione, è scaldata a 70 - 140°C, preferibilmente a 130°C.

12. Procedimento secondo le riv. da 1 a 11 per la preparazione di un materiale composito di poliimmide-metallo, preferibilmente un materiale composito di poliimmide-rame.

13. Materiale composito di poliimmide-metallo, preferi-

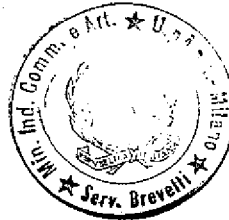
-17-

bilmente materiale composito di polimide-rame, preparato conformemente al procedimento secondo le riv. da 1 a 11.

14. Impiego del materiale composito preparato secondo le riv. da 1 a 11 per pezzi stampati, preferibilmente nel settore dell'elettrotecnica e dell'elettronica.

p. SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT

UFFICIO TECNICO INTERNAZIONALE BREVETTI
ING. ALESSANDRO ZINI



l'Ufficiale Segante
(ditta Russo)

[Handwritten signature]

ATTI

COPIA PROVVISORIA
DI ORIGINARIO DEPOSITO

UFFICIO TECNICO INTERNAZIONALE BREVETTI
ING. ALESSANDRO ZINI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"PROCEDIMENTO DI METALLIZZAZIONE FORTEMENTE ADESIVA DI POLIIMMIDE"

della SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, di nazionalità tedesca,
con sede a Berlino e Bergkamen (Rep. Fed. di Germania)

Inventori designati: Hans-Joachim Grapentin, Hartmut Mahlkow
e Jürgen Skupsch.

Depositata il - 9 DIC. 1982

24646A/82

RIASSUNTO

L'invenzione riguarda un procedimento per la metallizzazione resistente alla separazione di polimide mediante pre-trattamento della polimide e susseguente attivazione nonché deposizione metallica chimica ed eventualmente galvanica, caratterizzato dal fatto che la polimide viene pre-trattata con una soluzione acquosa di idrossido alcalino e/o una soluzione acquosa di idrossido alcalino e di un composto organico d'azoto.

Le materie plastiche metallizzate secondo l'invenzione trovano impiego come pezzi stampati preferibilmente nel settore dell'elettrotecnica e dell'elettronica.

TESTO DELLA DESCRIZIONE

L'invenzione riguarda un procedimento per la metallizzazione resistente alla separazione di polimide mediante pre-trattamento della polimide e susseguente attivazione nonché deposizione metallica chimica ed, eventualmente, galvanica.

COPIA PROVVISORIA
DI ORIGINARIO DEPOSITO

E' noto che per metallizzare oggetti che non conducono l'elettricità si impiegano processi di metallizzazione chimica.

Per ottenere una adesività sufficientemente grande è necessario irruvidire meccanicamente o chimicamente la superficie di questi oggetti. Ciò avviene, per alcune materie plastiche, essenzialmente per decomposizione ossidativa acida della superficie, ma questo metodo non è impiegabile per materie plastiche a base di poliimmide.

Ciò costituisce un grosso svantaggio in quanto le lamine di poliimmide trovano vantaggiosamente impiego, in misura crescente, nel settore della elettronica in luogo dei feltri di fibre di vetro impregnati di resina epossidica. Si tratta, cioè, di lamine di poliimmide rivestite di rame su entrambi i lati per circuiti a più piani, per esempio i cosiddetti multistrati, poichè queste dispongono di valori di isolamento notevolmente migliori e quindi, a parità di spessore totale di un multistrato, possono venire pressate in misura sensibilmente maggiore di uno strato con resina epossidica.

L'applicazione del rame deve però avvenire per mezzo di un collante adatto poichè la poliimmide, a differenza delle materie plastiche a base di resina epossidica, non è in grado di legare adesivamente rame laminato il che determina caratteristiche di lavorazione svantaggiose. Così, nella foratura di siffatti multistrati si formano degli spazi cavi che, dopo avvenuta la metallizzazione, alla temperatura del processo di

brasatura (ca. 250°C) possono distruggere il contatto, oppure devono venire rimossi residui di collante, il che avviene in maniera costosa per mezzo di acido cromatico altamente concentrato.

Scopo della presente invenzione è, quindi, sviluppare un procedimento che permette una metallizzazione adesiva della poliimmide senza l'impiego di un collante.

Questo scopo è raggiunto secondo l'invenzione per mezzo di un procedimento che è caratterizzato dal fatto che si tratta preliminarmente la poliimmide con una soluzione acquosa di idrossido alcalino e/o una soluzione acquosa di idrossido alcalino e di un composto organico d'azoto.

Forme particolari di realizzazione del procedimento consistono in questo:

- la soluzione contiene, come idrossido alcalino, idrossido di litio, idrossido di sodio e/o idrossido potassico;
- la soluzione contiene da 5 a 600 g/l di idrossido alcalino, preferibilmente 50 g/l di idrossido alcalino;
- la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una ammina primaria, secondaria o terziaria;
- la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una mono-, di- o poli-ammina alifatica o ciclo alifatica o suoi derivati idrossi, carbossi, solfo e/o fosforile, una mono-, di- o poli-ammina aromatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-, di- o poli-ammina ete

rociclica o suoi idrossi-, carbossi - e/o solfo-derivati, un composto eterociclico contenente N mono- o poli-nucleare o suoi idrossi - carbossi- e/o solfo-derivati che, eventualmente possono essere sostituiti, preferibilmente col gruppo alchile o nitrilo,

- la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossipropil)-etilendiammina, acido etilendiamminotetracetico o acido nitrilotriacetico;

- la soluzione contiene da 5 a 30 g/l, meglio 20 g/l, di un composto organico d'azoto;

- il trattamento è condotto a temperatura da 15 a 30°C, preferibilmente a 20°C;

- la poliimmide, dopo avvenuto il pre-trattamento, è attivata in maniera usuale, opportunamente per mezzo di un attivatore contenente palladio;

- la poliimmide, dopo avvenuti il pre-trattamento e l'attivazione, è metallizzata chimicamente in maniera usuale, preferibilmente è ramata o michelata; e

- la poliimmide, dopo avvenuti il pre-trattamento e la metallizzazione, è scaldata a 70-140°C, preferibilmente a 130°C.

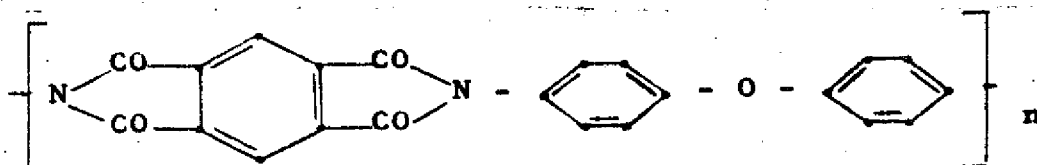
Il procedimento secondo l'invenzione permetta di produrre in maniera estremamente vantaggiosa un materiale composito di poliimmide-metallo, preferibilmente un materiale composito di poliimmide - rame, che può essere impiegato per pezzi stam-

pati, preferibilmente nel settore dell'elettronica e dell'eletrotecnica.

Gli altri vantaggi connessi alla possibilità di preparare un siffatto materiale composito risiedono nel fatto che si evitano tutte le fonti di errore che sussistono quando si impiega un collante. Inoltre si offre la possibilità di utilizzare la poliimide come ultimo strato per la preparazione di materiale di base per la tecnica semiadditiva per poter rinunciare anche qui all'acido cronico come materiale di decomposizione. Si aggiungono a ciò i dati caratteristici elettrici notevolmente migliori che permettono la progettazione di schemi elettrici di gran lunga più spessi di quanto non sia possibile su usuali intermediari di adesione.

Nel termine poliimide si devono comprendere tutte le materie plastiche che sono descritte, per es., nella Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 1970, supplemento pagg. 266 - 268 e pagg. 318 - 319, Ed. Urban & Schwarzenberg, Monaco, Berlino, Vienna. La loro produzione può avvenire in maniera di per sé nota, per es. per reazione di anidridi di acidi carbossilici con diammine aromatiche.

Si tratta di materie plastiche perfettamente lineari, altamente stabili al calore della formula generale



Per il processo secondo l'invenzione la poliimide è

vantaggiosamente impiegata in forma di lamine.

S'intende che si possono trattare secondo l'invenzione non solo materie plastiche di poliimide pura, ma anche, per es., quelle che sono rivestite su un lato con altre materie plastiche.

Come composti organici di azoto che si possono impiegare secondo l'invenzione si citano per es. i seguenti:

metilammina, etilammina, propilammina, butilammina, etilendiammina, propilendiammina, isopropilendiammina, tetrametilendiammina, octametilendiammina, piperidina, piperazina, pirrolidina, benzilammina, dietilendiammina, acido etilendiamminotetraacetico, acido butilendiamminotetraacetico, acido esametilendiamminotetraacetico, acido octametilendiamminotetraacetico, acido nitrilotriacetico, acido imminodiacetico, acido etilendiammino -N,N'-dipropionico, acido esametilendiammino-N,N'-dipropionico, etilendiammino-tetrakis-isopropanolo, etilendiammino-tetrakis-etanolo, N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossipropil)-etilendiammina, trietanolammina, etanolammina, O-fenildiammina, anilina, toluidina, trietilammina, tributilammina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiammina, N,N'-dimetil-etilendiammina, N,N-dimetil-etilendiammina, N-metil-etilendiammina-dietilammina, dibutilammina;

immidazolo, 1-metil-immidazolo, 1-propil-immidazolo, 2,4-dimetil-immidazolo, 4-metil-immidazolo, 2-isopropil-immidazolo, 2-fenil-immidazolo, 1-benzil-immidazolo, acido β -immidazolpro

pionico, 1,2-dimetil-immidazolo, 1-metil-2-idrossimetil-immidazolo, 4-solfo-immidazolo, 2-metil-4-solfo-immidazolo, 2-(solfofenil)-immidazolo, 2-isopropil-4-solfo-immidazolo, 1-n-propil-5-solfo-immidazolo, 1-n-propil-4-solfo-immidazolo, 1,2-bis-(1'-immidazolil)-etano, 1-(p-solfofenil)-immidazolo, istidina, 2-(immidazolo-etil)-piridina, 1-(2'-amminoetil)-immidazolo-cloridrato, 1-(3'-amminopropil)-immidazolo-cloridrato, 1-metil-2-carbossimetil-immidazolo, 2-(p-solfofenil)-4-solfo-immidazolo, 1-metil-2-solfo-immidazolo, 2-solfoimmidazolo, 1,2-bis-(1'-metil-5'-immidazolil)-etano, 5-solfo-benzimidazolo, 5,7-disolfobenzimidazolo, 1,2-bis-(5'-solfobenzimidazolil-(2'))-etano, 1,4-bis-(5'-solfo-benzimidazolil-(2'))-butano, polivinilimmidazolo (grado di polimerizzazione da 2 a 500), poliallilimmidazolo (grado di polimerizzazione da 2 a 500), 3,5-dimetilpirazolo, 4-solfopirazolo, 1-metilpirazolo, 3-metilpirazolo, 1,3-dimetilpirazolo, 1-fenilpirazolo, 1-carbossimetil-pirazolo, 1-carbossietil-pirazolo, 1-amminoetil-pirazolo-cloridrato, 1-amminopropil-pirazolo-cloridrato, 3-3-dipirazolile, 1,3-dimetil-5-idrossipirazolo, 1-fenil-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-solfofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(m-solfofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-amminofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-clorofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-solfofenil)-3-carbossi-5-idrossipirazolo, 1,2-bis-(1'-pirazolil)-etano, 7-solfo-benzopirazolo, 1-carbossietil-benzopirazolo, 1,2-bis-(3'-

pirazolil)- etano, di-(3-pirazolil)-metano;
 piridina, 2-amminopiridina, 3-amminopiridina, 4-amminopiridina,
 2-idrossipiridina, 3-idrossipiridina, 4-idrossipiridina, 2,6-
 diamminopiridina, 2,3 diamminopiridina, 3,4-diamminopiridina,
 2-ammino-metil-piridina, 3-ammino metil-piridina, 4-amminometil
 piridina, 4-, 3- e 2- picolina, 2,6-lutidina, 2,4-lutidina,
 acido 3-piridinsolfonico, 2,2'-dipiridile, 1,2-di(2'-piridile)
 2,2'-dipiridilmetano, 2,2'-dipiridilammina, 1,2-diidrossi-1,2-
 di-(2' piridil)- etano, 2,2'- dipiridil-etilene, 4,4'-dipiri-
 dil-etilene, 3-solfo-3,3'-dipiridile, 1,2-di-(4'-piridil)-etano;
 2-ammino-pirimidina, 2,4,6-triammino-pirimidina 1,4-dimetil-pi-
 rimidina 1,5-dimetil-pirimidina, 4,5-dimetil-pirimidina, 4,6-
 dimetil-pirimidina, 2,4-bis-(diethylammino)-pirimidina, 3,6-
 bis-(dimethylammino)-pirimidina, 3,6-bis-(ethylammino)-pirimidi-
 na, 2-idrossipirimidina, 4-idrossipirimidina, 4,6-diidrossi-
 pirimidina, acido barbiturico, citosina, pirimidina, bis-(2-
 metil-4-pirimidile), 2,2'-dipirimidile, 4,4'-dipirimidile,
 uracile, 5-metil-citosina, 2-metil-pirimidina, 2-etil-pirimi-
 dina, 2-fenil-pirimidina, 2-ammino-6-etil-pirimidina, 2-ammino-
 -6-metil-pirimidina, 2-ammino-5-metossi-pirimidina, 2-ammino-
 4-idrossi-pirimidina, 2-carbossi-pirimidina, 5-carbossimetil-
 pirimidina, 2-carbossimetil-5,6-dimetil-piridina, 2-metil-5-
 carbossimetil-piridina, piridazina, 3-metil-piridazina, pira-
 zina, 2,3,5,6-tetrametil-pirazina, 2,5-dimetil-6-idrossi-pira-
 zina, 2-idrossi-pirazina, 2-ammino-pirazina;

urotropina, 2,6-diammino-4-metil-triazina -(1,3,5), 2,6-diammi
no-4-etil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino -4-propil-triazina-
(1,3,5), 2,6-diammino-4-carbossimetil-triazina-(1,3,5), 2,6-
diammino-4-carbossietil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-solfo
propil-triazina-(1,3,5), melammina, acido cianurico, 2,4,6-
tris-metilammino-triazina-(1,3,5), 2,4,6-tris-etilammino-tria
zina-(1,3,5), 2,4,6-tris-dietilammino-triazina-(1,3,5), bis-
(4,6-diammino-2-triazinil-(1,3,5))-metano, 1,2-bis-(4',6'-
diammino-triazinil-(1',3',5'))-etano, 1,3-bis-(4',6'-diammino-
2'-triazinil-(1',3',5'))-propano, 1-2-bis-(4',6'-diammino-tria-
zinil-2'-ammino)-etano, 2,4-diammino-triazina-(1,3,5), 2,4-
diammino-6-(p-solfofenil)-triazina-(1,3,5), 2,4-diammino-6-
etil-triazina-(1,3,5), 2,4-diidrossi-6-metil-triazina-(1,3,5),
estere idrossietilico dell'acido cianurico, 2,4-diidrossi-6-
carbossimetil-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossimetil-6-
n-butilammino-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossi-6-n-butilam
mino-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossietil-6-n-butilammi
no-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-idrossi-triazina-(1,3,5), 3-
ammino-triazina-(1,2,4), 3-ammino-5,6-dimetil-triazina-(1,2,4),
4-idrossi-5,6-dimetil-triazina-(1,2,4), 4-idrossi-5-fenil-tria
zina-(1,2,4), triazina-(1,2,4), 3,3'-bis-(5,6-dimetil-triazina
-(1,2,4)), 3,5-diidrossi-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-
metil-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-butyl-triazina-(1,2,4),
3,5-diidrossi-6-fenil-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-carbos
sipropil-triazina-(1,2,4);

triazolo-(1,2,4), 4-etil-triazolo-(1,2,4), 4-metil-triazolo-
 (1,2,4), 4-fenil-triazolo-(1,2,4), 3,4,5-trimetil-triazolo-
 (1,2,4), 4-(p-solfofenil)-triazolo-(1,2,4), 3-metil-triazolo-
 (1,2,4), 3-etil-triazolo-(1,2,4), 3,5-dimetil-triazolo-(1,2,
 4), 3-fenil-triazolo-(1,2,4), 1-metil-triazolo-(1,2,4), 1-
 etil-triazolo-(1,2,4), 1-fenil-triazolo-(1,2,4), 3-solfo-
 triazolo-(1,2,4), 3-ammino-triazolo-(1,2,4), 3,5-diammino-
 triazolo-(1,2,4), 1,2-bis-(5'-solfo-3'-triazolil)-etano, 1,2-
 bis-(5'-ammino-3'-triazolil)-etano, 1,2-bis-(3'-triazolil)-
 etano, 1,2-bis-(4'-metil-3'-triazolil)-etano, bis-(3-triazolil)-
 metano, bis-(5-solfo-3-triazolil)-metano, bis-(5-ammino-3-
 triazolil)-metano, bis-(3-triazolil)-metano, bis-(5-solfo-3-
 triazolile), bis-(5-ammino-3-triazolile), 3,3'-bis-triazolile,
 1,2-(1'-triazolil)-etano, 3-(2'-amminoetil)-triazolo-(1,2,4),
 acido β -(1-triazolil)-propionico, 1,4-bis-(5'-solfo-3'-triazolo-
 lil)-butano, 1,4-bis-(5'-ammino-3'-triazolil)-butano, 1-(3-sol-
 fopropil)-triazolo-(1,2,4), 1,2-bis-(4'-triazolil)-etano, 1-
 metil-triazolo-(1,2,3), 1-etil-triazolo-(1,2,3), 2-etil-triazo-
 lo-(1,2,3), 2-propil-triazolo-(1,2,3), 1-(2'-carbossietil)-tria-
 zolo-(1,2,3), 5-solfobenzotriazolo, 5,7-disolfo-benzotriazolo,
 benzotriazolo, 4-metil-triazolo-(1,2,3), 4,5-dimetil-triazolo-
 (1,2,3), 4-butil-triazolo-(1,2,3), 4-fenil-triazolo-(1,2,3), 1-
 (3'-amminopropil)-triazolo-(1,2,3), 1-(2'-amminoetil)-triazolo-
 -(1,2,3), 1,2-bis-(1'-triazolil)-etano;
 pirrolo, 1-metil-pirrolo-1-etilpirrolo, 1-(2'-carbossietil)-

pirrolo, 2-metil-pirrolo, 2,5-dimetil-pirrolo, di-(2-pirrolil)-metano, di-(1-metil-2-pirrolil)-metano, 2-etil-pirrolo, triptofano;

polietilenimina, N,N-dimetil-polivinilamina, polivinilimidazolo, poliallilimidazolo, polivinilpiridina, polivinilpirrolidone, polivinilmorfolina, polivinilmorfolinone, polivinil-5-alchil-ossazolidone, N-polivinil-N,N'-etilenurea, proteine di soia, albumine, etilendiammintetra-(acido metilfosfonico), triammide esametilfosfonica.

S'intende che i composti possono essere impiegati, di volta in volta, soli o anche in miscela fra loro.

Come idrossidi alcalini, infine, trovano impiego quelli di usuale provenienza.

La conduzione del procedimento secondo l'invenzione avviene per immersione, lavaggio o bagnatura degli articoli di poliimmide da metallizzare colla soluzione impiegabile secondo l'invenzione. La temperatura e la durata del trattamento sono conformi alla qualità della poliimmide e per una temperatura che ammonta a ca. 15-30°C, preferibilmente 20, sono necessari da circa 5 a 10 minuti.

La soluzione impiegabile secondo l'invenzione può essere approntata nella composizione e concentrazione richieste poco prima del trattamento. Tuttavia si possono impiegare anche, collo stesso risultato, soluzioni immagazzinate. Se necessario, alla soluzione si possono aggiungere addizionalmente solventi

organici miscibili con acqua, come per es. alcoli o esteri, il che fa parimenti parte dell'oggetto della presente invenzione.

Le parti pre-trattate secondo l'invenzione sono lavate dopo il trattamento, opportunamente con acqua, e sono poi pronte per l'attivazione nonché per la metallizzazione chimica ed, eventualmente, il rinforzo galvanico.

Per questo si possono impiegare gli usuali attivatori, opportunamente a base di un attivatore contenente palladio, e gli usuali bagni, preferibilmente bagni chimici di rame o nichel. Per il rinforzo galvanico si fa uso, parimenti, degli usuali bagni, per es. di un bagno di rame.

Si è rivelato particolarmente vantaggioso ai fini della adesione del metallo depositato riscaldare i materiali fra 70 e 140°C, preferibilmente a 130°C, per il riscaldamento essendo sufficienti da circa 12 minuti a 2 ore.

I materiali compositi preparati secondo l'invenzione hanno, sorprendentemente, una stabilità finora non raggiunta e si possono rompere per trazione solo distruggendo l'intera struttura composita, ma non si possono separare, il che è di straordinaria importanza tecnica.

I seguenti esempi servono a illustrare l'invenzione:

Esempio 1

Si sono trattate per 30 minuti le lamine di poliimmide usate nell'industria elettrica in una soluzione di 100 g di idrossido potassico in 1 litro d'acqua e poi si sono lavate.

Nello stadio successivo si sono attivate le lamine in maniera nota con ioni palladio. Dopo il lavaggio in acqua, avveniva la riduzione degli ioni palladio adsorbiti ancora rimasti a palladio metallico per mezzo di una soluzione acquosa all'1% di dimetilamminoborano. Con una preparazione siffatta riusciva in maniera perfetta la metallizzazione in un bagno chimico di rame noto, con formaldeide come riducente. Per fissare il rame chimico applicato si faceva ora seguire un trattamento termico a 100°C. Dopo il trattamento termico, si disossidava lo strato di rame estremamente sottile (0,5 μ m) con acido solforico al 10% in volume per un breve tempo e poi, in maniera usuale si rinforzava, in un bagno galvanico di rame acido per acido solforico fino a uno spessore di 40 μ m. Una prova di adesività dava risultati estremamente buoni.

Esempio 2

Si trattava una lamina di poliimmide in una soluzione acquosa di 100 g/l di idrossido di sodio e 20 g/l di N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossi-propil)-etilendiammina, il tempo di trattamento potendo essere ridotto, in confronto all'Esempio 1, a 5 minuti. Le lamine di poliimmide trattate in questa soluzione venivano lavate, dopo un tempo d'esposizione di 5 minuti, venivano attivate con palladio in maniera usuale, ridotte in modo di per sè noto dopo un altro lavaggio in acqua, e poi si ramava chimicamente la superficie. Dopo il susseguente trattamento a temperatura della durata di 30 minuti a una tem

peratura di 80°C, si rinforzava in maniera nota il sottile strato chimico di rame galvanicamente, con rame, in un elettrolita acido per acido solforico. La lamina di poliimide presentava un'eccellente stabilità ed era inseparabile dal rame unito.

Esempio 3

Una lamina di poliimide era pre-trattata in una soluzione acquosa di 20 g/l di etilendiamminotetra (acido metilfosfonico) e 50 g/l di idrossido di litio per 5 minuti. Poi la lamina era trattata in maniera nota con un attivatore alcalino contenente palladio, era lavata in acqua, e poi si riduceva il palladio a metallo in una soluzione acquosa all'1% di dimetilamminoborano. Dopo un nuovo lavaggio in acqua, la lamina attivata era nichelata in maniera nota ad uno spessore di 0,2 μ m con un bagno chimico di nichel e poi era trattata termicamente a 110°C per 30 minuti. Per la susseguente disossidazione della superficie, si trattava questa per diversi minuti in acido cloridrico al 10% in volume, si lavava, e poi si rinforzava in maniera nota in un elettrolita di rame acido per acido solforico con 40 μ m di rame. L'adesione del nichel alla poliimide era straordinaria.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di metallizzazione fortemente adesiva di poliimide mediante pre-trattamento della poliimide e susseguente attivazione nonché separazione metallica chimica ed,

eventualmente, galvanica, caratterizzato dal fatto che si tratta preliminarmente la poliimmide con una soluzione acquosa di idrossido alcalino e/o una soluzione acquosa di idrossido alcalino e di un composto organico di azoto.

2. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come idrossido alcalino, idrossido di litio, idrossido sodico e/o idrossido potassico.

3. Procedimento secondo le riv. 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene da 5 a 600 g/l, preferibilmente 50 g/l, di idrossido alcalino.

4. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una ammina primaria, secondaria o terziaria.

5. Procedimento secondo le riv. 1 e 4, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto una mono-, di- o poli-ammina alifatica o cicloalifatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-, di- o poli-ammina aromatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-di- o poli-ammina eterociclica o suoi idrossi-, carbossi- e/o solfo-derivati, un composto eterociclico contenente N, mono- o poli-nucleare, o suoi idrossi, carbossi e/o solfo-derivati che eventualmente possono essere sostituiti, preferibilmente col gruppo alchile o nitrilo.

6. Procedimento secondo le riv. 4 e 5, caratterizzato

-16-

dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossipropil)-etilendiammina, acido etilendiammino-tetraacetico o acido nitrilo-triacetico.

7. Procedimento secondo le riv. 1, 4, 5 e 6, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene da 5 a 30 g/l, preferibilmente 20 g/l, di un composto organico d'azoto.

8. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che il trattamento è condotto a temperature da 15 a 30°C, preferibilmente di 20°C.

9. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimide, dopo avvenuto il pre-trattamento, è attivata in maniera usuale, opportunamente per mezzo di un'attivatore contenente palladio.

10. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimide, dopo avvenuti il pre-trattamento e l'attivazione, è metallizzata chimicamente in maniera usuale, preferibilmente ramata o nichelata.

11. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimide, dopo avvenuti pre-trattamento e metallizzazione, è scaldata a 70 - 140°C, preferibilmente a 130°C.

12. Procedimento secondo le riv. da 1 a 11 per la preparazione di un materiale composito di poliimide-metallo, preferibilmente un materiale composito di poliimide-rame.

13. Materiale composito di poliimide-metallo, preferi-

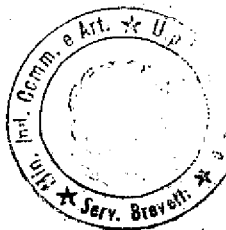
-17-

bilmente materiale composito di poliimmide-rame, preparato conformemente al procedimento secondo le riv. da 1 a 11.

14. Impiego del materiale composito preparato secondo le riv. da 1 a 11 per pezzi stampati, preferibilmente nel settore dell'elettrotecnica e dell'elettronica.

p. SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT

UFFICIO TECNICO INTERNAZIONALE BREVETTI
ING. ALESSANDRO ZINI



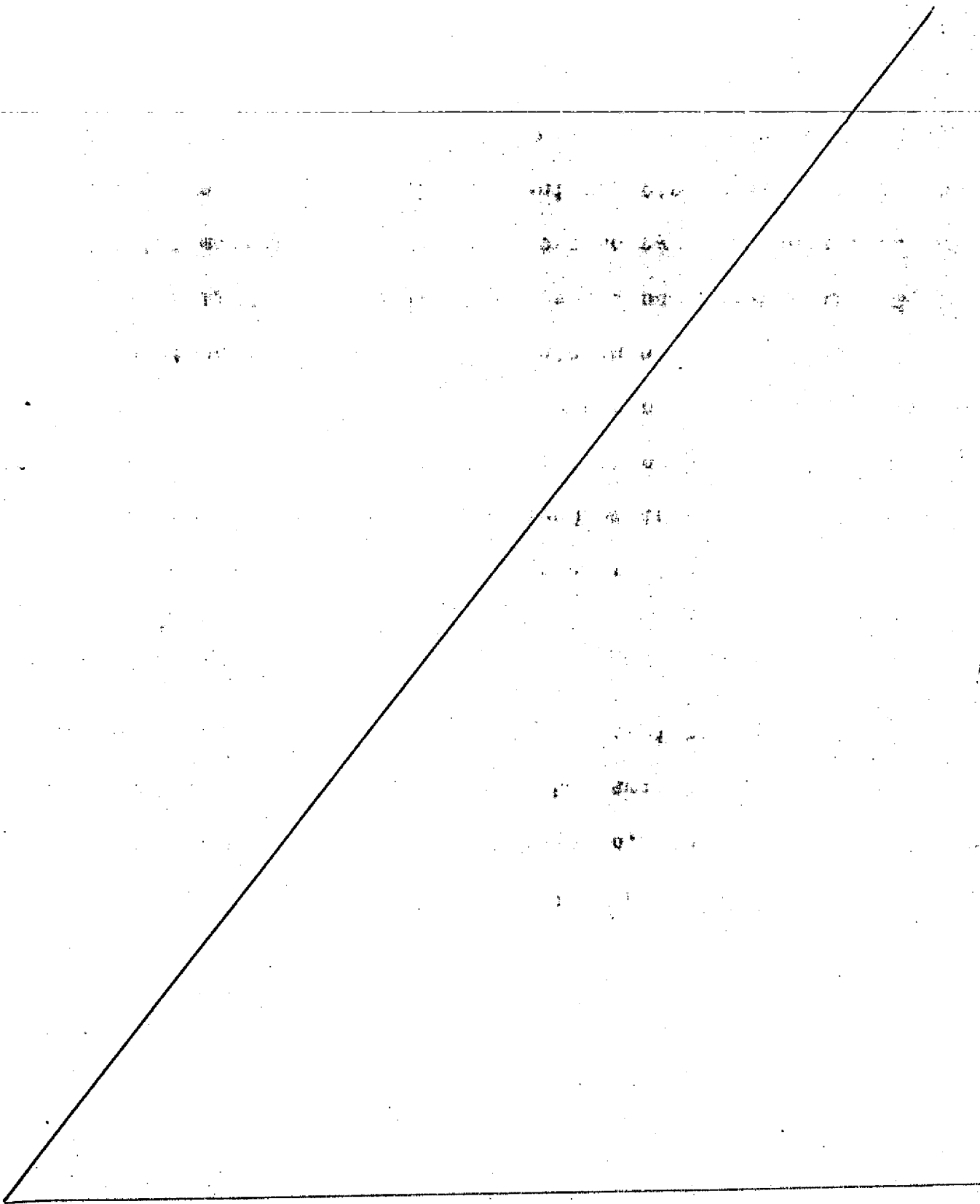
l'Ufficiale Regante
Titolo / Assinno

[Handwritten signature]

Berlino 10 dicembre 1981

RIVENDICAZIONI

1. Procedimenti di metallizzazione fortemente adesiva di poliimmide mediante pre-trattamento della poliimmide e susseguente attivazione nonché separazione metallica chimica ed,



eventualmente, galvanica, caratterizzato dal fatto che si tratta preliminarmente la poliimmide con una soluzione acquosa di idrossido alcalino e/o una soluzione acquosa di idrossido alcalino e di un composto organico di azoto.

2. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come idrossido alcalino, idrossido di litio, idrossido sodico e/o idrossido potassico.

3. Procedimento secondo le riv. 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene da 5 a 600 g/l, preferibilmente 50 g/l, di idrossido alcalino.

4. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una ammina primaria, secondaria o terziaria.

5. Procedimento secondo le riv. 1 e 4, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto una mono-, di- o poli-ammina alifatica o cicloalifatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-, di- o poli-ammina aromatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-di- o poli-ammina eterociclica o suoi idrossi-, carbossi- e/o solfo-derivati, un composto eterociclico contenente N, mono- o poli-nucleare, o suoi idrossi, carbossi e/o solfo- derivati che eventualmente possono essere sostituiti, preferibilmente col gruppo alchile o nitrilo.

6. Procedimento secondo le riv. 4 e 5, caratterizzato

dal fatto che la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossipropil)-etilendiammina, acido etilendiammino-tetraacetico o acido nitrilo-triacetico.

7. Procedimento secondo le riv. 1, 4, 5 e 6, caratterizzato dal fatto che la soluzione contiene da 5 a 30 g/l, preferibilmente 20 g/l, di un composto organico d'azoto.

8. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che il trattamento è condotto a temperature da 15 a 30°C, preferibilmente di 20°C.

9. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimmide, dopo avvenuto il pre-trattamento, è attivata in maniera usuale, opportunamente per mezzo di un'attivatore contenente palladio.

10. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimmide, dopo avvenuti il pre-trattamento e l'attivazione, è metallizzata chimicamente in maniera usuale, preferibilmente ramata o nichelata.

11. Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che la poliimmide, dopo avvenuti pre-trattamento e metallizzazione, è scaldata a 70 - 140°C, preferibilmente a 130°C.

12. Procedimento secondo le riv. da 1 a 11 per la preparazione di un materiale composito di poliimmide-metallo, preferibilmente un materiale composito di poliimmide-rame.

13. Materiale composito di poliimmide-metallo, preferi-

bilmente materiale composito di poliimmide-rame, preparato conformemente al procedimento secondo le riv. da 1 a 11.

14. Impiego del materiale composito preparato secondo le riv. da 1 a 11 per pezzi stampati, preferibilmente nel settore dell'elettrotecnica e dell'elettronica.

~~g. SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT~~



L'invenzione riguarda un procedimento per la metallizzazione resistente alla separazione di poliimmide mediante pretrattamento della poliimmide e susseguente attivazione nonché deposizione metallica chimica ed, eventualmente, galvanica.

E' noto che per metallizzare oggetti che non conducono l'elettricità si impiegano processi di metallizzazione chimica.

Per ottenere una adesività sufficientemente grande è necessario irruvidire meccanicamente o chimicamente la superficie di questi oggetti. Ciò avviene, per alcune materie plastiche, essenzialmente per decomposizione ossidativa acida della superficie, ma questo metodo non è impiegabile per materie plastiche a base di poliimmide.

Ciò costituisce un grosso svantaggio in quanto le lamine di poliimmide trovano vantaggiosamente impiego, in misura crescente, nel settore della elettronica in luogo dei feltri di fibre di vetro impregnati di resina epossidica. Si tratta, cioè, di lamine di poliimmide rivestite di rame su entrambi i lati per circuiti a più piani, per esempio i cosiddetti multistrati, poichè queste dispongono di valori di isolamento notevolmente migliori e quindi, a parità di spessore totale di un multistrato, possono venire pressate in misura sensibilmente maggiore di uno strato con resina epossidica.

L'applicazione del rame deve però avvenire per mezzo di un collante adatto poichè la poliimmide, a differenza delle materie plastiche a base di resina epossidica, non è in grado di legare adesivamente rame laminato il che determina caratteristiche di lavorazione svantaggiose. Così, nella foratura di siffatti multistrati si formano degli spazi cavi che, dopo avvenuta la metallizzazione, alla temperatura del processo di

brasatura (ca. 250°C) possono distruggere il contatto, oppure devono venire rimossi residui di collante, il che avviene in maniera costosa per mezzo di acido cromatico altamente concentrato.

Scopo della presente invenzione è, quindi, sviluppare un procedimento che permette una metallizzazione adesiva della poliimmide senza l'impiego di un collante.

Questo scopo è raggiunto secondo l'invenzione per mezzo di un procedimento che è caratterizzato dal fatto che si tratta preliminarmente la poliimmide con una soluzione acquosa di idrossido alcalino e/o una soluzione acquosa di idrossido alcalino e di un composto organico d'azoto.

Forme particolari di realizzazione del procedimento consistono in questo:

- la soluzione contiene, come idrossido alcalino, idrossido di litio, idrossido di sodio e/o idrossido potassico;

- la soluzione contiene da 5 a 600 g/l di idrossido alcalino, preferibilmente 50 g/l di idrossido alcalino;

- la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una ammina primaria, secondaria o terziaria;

- la soluzione contiene, come composto organico d'azoto, una mono-, di- o poli-ammina alifatica o ciclo alifatica o suoi derivati idrossi, carbossi, solfo e/o fosforile, una mono-, di- o poli-ammina aromatica o suoi idrossi-, carbossi-, solfo- e/o fosforil-derivati, una mono-, di- o poli-ammina ete

rociclica o suoi idrossi-, carbossi - e/o solfo-derivati, un composto eterociclico contenente N mono- o poli-nucleare o suoi idrossi - carbossi- e/o solfo-derivati che, eventualmente possono essere sostituiti, preferibilmente col gruppo alchile o nitrilo,

- la soluzione, contiene, come composto organico d'azoto, N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossipropil)-etilendiammina, acido etilendiamminotetracetico o acido nitrilotriacetico;

- la soluzione contiene da 5 a 30 g/l, meglio 20 g/l, di un composto organico d'azoto;

- il trattamento è condotto a temperatura da 15 a 30°C, preferibilmente a 20°C;

- la poliimide, dopo avvenuto il pre-trattamento, è attivata in maniera usuale, opportunamente per mezzo di un attivatore contenente palladio;

- la poliimide, dopo avvenuti il pre-trattamento e l'attivazione, è metallizzata chimicamente in maniera usuale, preferibilmente è ramata o michelata; e

- la poliimide, dopo avvenuti il pre-trattamento e la metallizzazione, è scaldata a 70-140°C, preferibilmente a 130°C.

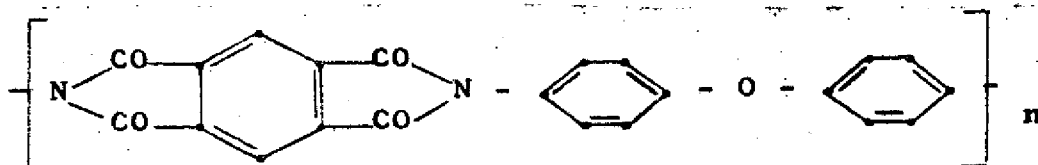
Il procedimento secondo l'invenzione permetta di produrre in maniera estremamente vantaggiosa un materiale composito di poliimide-metallo, preferibilmente un materiale composito di poliimide - rame, che può essere impiegato per pezzi stam-

pati, preferibilmente nel settore dell'elettronica e dell'elettrotecnica.

Gli altri vantaggi connessi alla possibilità di preparare un siffatto materiale composito risiedono nel fatto che si evitano tutte le fonti di errore che sussistono quando si impiega un collante. Inoltre si offre la possibilità di utilizzare la poliimmide come ultimo strato per la preparazione di materiale di base per la tecnica semiadditiva per poter rinunciare anche qui all'acido cronico come materiale di decomposizione. Si aggiungono a ciò i dati caratteristici elettrici notevolmente migliori che permettono la progettazione di schemi elettrici di gran lunga più spessi di quanto non sia possibile su usuali intermediari di adesione.

Nel termine poliimmide si devono comprendere tutte le materie plastiche che sono descritte, per es., nella Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 1970, supplemento pagg. 266 - 268 e pagg. 318 - 319, Ed. Urban & Schwarzenberg, Monaco, Berlino, Vienna. La loro produzione può avvenire in maniera di per sé nota, per es. per reazione di anidridi di acidi carbossilici con diammine aromatiche.

Si tratta di materie plastiche perfettamente lineari, altamente stabili al calore della formula generale



Per il processo secondo l'invenzione la poliimmide è

vantaggiosamente impiegata in forma di lamine.

S'intende che si possono trattare secondo l'invenzione non solo materie plastiche di poliimmide pura, ma anche, per es., quelle che sono rivestite su un lato con altre materie plastiche.

Come composti organici di azoto che si possono impiegare secondo l'invenzione si citano per es. i seguenti:

metilammina, etilammina, propilammina, butilammina, etilendiammina, propilendiammina, isopropilendiammina, tetrametilendiammina, octametilendiammina, piperidina, piperazina, pirrolidina, benzilammina, dietilendiammina, acido etilendiamminotetraacetico, acido butilendiamminotetraacetico, acido esametilendiamminotetraacetico, acido octametilendiamminotetraacetico, acido nitrilotriacetico, acido imminodiacetico, acido etilendiammino -N,N'-dipropionico, acido esametilendiammino-N,N'-dipropionico, etilendiammino-tetrakis -isopropanolo, etilendiammino-tetrakis-etanolo, N,N,N',N'-tetrakis -(2-idrossipropil)-etilendiammina, trietanolammina, etanolammina, O-fenildiammina, anilina, toluidina, trietilammina, tributilammina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiammina, N,N'-dimetil-etilendiammina, N,N-dimetil-etilendiammina, N-metil-etilendiammina-dietilammina, dibutilammina;

immidazolo, 1-metil-immidazolo, 1-propil-immidazolo, 2,4-dimetil-immidazolo, 4-metil-immidazolo, 2-isopropil-immidazolo, 2-fenil-immidazolo, 1-benzil-immidazolo, acido β -immidazolpro

pionico, 1,2-dimetil-immidazolo, 1-metil-2-idrossimetil-immidazolo, 4-solfo-immidazolo, 2-metil-4-solfo-immidazolo, 2-(solfofenil)-immidazolo, 2-isopropil-4-solfo-immidazolo, 1-n-propil-5-solfo-immidazolo, 1-n-propil-4-solfo-immidazolo, 1,2-bis-(1'-immidazolil)-etano, 1-(p-solfofenil)-immidazolo, istidina, 2-(immidazolo-etil)-piridina, 1-(2'-amminoetil)-immidazolo-cloridrato, 1-(3'-amminopropil)-immidazolo-cloridrato, 1-metil-2-carbossimetil-immidazolo, 2-(p-solfofenil)-4-solfo-immidazolo, 1-metil-2-solfo-immidazolo, 2-solfoimmidazolo, 1,2-bis-(1'-metil-5'-immidazolil)-etano, 5-solfo-benzimidazolo, 5,7-disolfobenzimidazolo, 1,2-bis-(5'-solfobenzimidazolil-(2'))-etano, 1,4-bis-(5'-solfo-benzimidazolil-(2'))-butano, polivinilimmidazolo (grado di polimerizzazione da 2 a 500), poliallilimmidazolo (grado di polimerizzazione da 2 a 500), 3,5-dimetilpirazolo, 4-solfopirazolo, 1-metilpirazolo, 3-metilpirazolo, 1,3-dimetilpirazolo, 1-fenilpirazolo, 1-carbossimetil-pirazolo, 1-carbossietil-pirazolo, 1-amminoetil-pirazolo-cloridrato, 1-amminopropil-pirazolo-cloridrato, 3-3-dipirazolile, 1,3-dimetil-5-idrossipirazolo, 1-fenil-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-solfofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(m-solfofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-amminofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-clorofenil)-3-metil-5-idrossipirazolo, 1-(p-solfofenil)-3-carbossi-5-idrossipirazolo, 1,2-bis-(1'-pirazolil)-etano, 7-solfo-benzopirazolo, 1-carbossietil-benzopirazolo, 1,2-bis-(3'-

pirazolil)- etano, di-(3-pirazolil)-metano;
piridina, 2-amminopiridina, 3-amminopiridina, 4-amminopiridina,
2-idrossipiridina, 3-idrossipiridina, 4-idrossipiridina, 2,6-
diamminopiridina, 2,3 diamminopiridina, 3,4-diamminopiridina,
2-ammino-metil-piridina, 3-ammino metil-piridina, 4-amminometil
piridina, 4-, 3- e 2- picolina, 2,6-lutidina, 2,4-lutidina,
acido 3-piridinsolfonico, 2,2'-dipiridile, 1,2-di(2'-piridile)
2,2'-dipiridilmetano, 2,2'-dipiridilammina, 1,2-diidrossi-1,2-
di-(2' piridil)- etano, 2,2'- dipiridil-etilene, 4,4'-dipiri-
dil-etilene, 3-solfo-3,3'-dipiridile, 1,2-di-(4'-piridil)-etano;
2-ammino-pirimidina, 2,4,6-triammino-pirimidina 1,4-dimetil-pi-
rimidina 1,5-dimetil-pirimidina, 4,5-dimetil-pirimidina, 4,6-
dimetil-pirimidina, 2,4-bis-(diethylammino)-pirimidina, 3,6-
bis-(dimethylammino)-pirimidina, 3,6-bis-(ethylammino)-pirimidi-
na, 2-idrossipirimidina, 4-idrossipirimidina, 4,6-diidrossi-
pirimidina, acido barbiturico, citosina, pirimidina, bis-(2-
metil-4-pirimidile), 2,2'-dipirimidile, 4,4'-dipirimidile,
uracile, 5-metil-citosina, 2-metil-pirimidina, 2-etil-pirimi-
dina, 2-fenil-pirimidina, 2-ammino-6-etil-pirimidina, 2-ammino
-6-metil-pirimidina, 2-ammino-5-metossi-pirimidina, 2-ammino-
4-idrossi-pirimidina, 2-carbossi-pirimidina, 5-carbossimetil-
pirimidina, 2-carbossimetil-5,6-dimetil-piridina, 2-metil-5-
carbossimetil-piridina, piridazina, 3-metil-piridazina, pira-
zina, 2,3,5,6-tetrametil-pirazina, 2,5-dimetil-6-idrossi-pira-
zina, 2-idrossi-pirazina, 2-ammino-pirazina;

urotropina, 2,6-diammino-4-metil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-etil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-propil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-carbossimetil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-carbossietil-triazina-(1,3,5), 2,6-diammino-4-solfopropil-triazina-(1,3,5), melammina, acido cianurico, 2,4,6-tris-metilammino-triazina-(1,3,5), 2,4,6-tris-etilammino-triazina-(1,3,5), 2,4,6-tris-dietilammino-triazina-(1,3,5), bis-(4,6-diammino-2-triazinil-(1,3,5))-metano, 1,2-bis-(4',6'-diammino-triazinil-(1',3',5'))-etano, 1,3-bis-(4',6'-diammino-2'-triazinil-(1',3',5'))-propano, 1-2-bis-(4',6'-diammino-triazinil-2'-ammino)-etano, 2,4-diammino-triazina-(1,3,5), 2,4-diammino-6-(p-solfofenil)-triazina-(1,3,5), 2,4-diammino-6-etil-triazina-(1,3,5), 2,4-diidrossi-6-metil-triazina-(1,3,5), estere idrossietilico dell'acido cianurico, 2,4-diidrossi-6-carbossimetil-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossimetil-6-n-butilammino-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossi-6-n-butilammino-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-carbossietil-6-n-butilammino-triazina-(1,3,5), 2-ammino-4-idrossi-triazina-(1,3,5), 3-ammino-triazina-(1,2,4), 3-ammino-5,6-dimetil-triazina-(1,2,4), 4-idrossi-5,6-dimetil-triazina-(1,2,4), 4-idrossi-5-fenil-triazina-(1,2,4), triazina-(1,2,4), 3,3'-bis-(5,6-dimetil-triazina-(1,2,4)), 3,5-diidrossi-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-metil-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-butil-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-fenil-triazina-(1,2,4), 3,5-diidrossi-6-carbossipropil-triazina-(1,2,4);

triazolo-(1,2,4), 4-etil-triazolo-(1,2,4), 4-metil-triazolo-(1,2,4), 4-fenil-triazolo-(1,2,4), 3,4,5-trimetil-triazolo-(1,2,4), 4-(p-solfofenil)-triazolo-(1,2,4), 3-metil-triazolo-(1,2,4), 3-etil-triazolo-(1,2,4), 3,5-dimetil-triazolo-(1,2,4), 3-fenil-triazolo-(1,2,4), 1-metil-triazolo-(1,2,4), 1-etil-triazolo-(1,2,4), 1-fenil-triazolo-(1,2,4), 3-solfo-triazolo-(1,2,4), 3-ammino-triazolo-(1,2,4), 3,5-diammino-triazolo-(1,2,4), 1,2-bis-(5'-solfo-3'-triazolil)-etano, 1,2-bis-(5'-ammino-3'-triazolil)-etano, 1,2-bis-(3'-triazolil)-etano, 1,2-bis-(4'-metil-3'-triazolil)-etano, bis-(3-triazolil)-metano, bis-(5-solfo-3-triazolil)-metano, bis-(5-ammino-3-triazolil)-metano, bis-(3-triazolil)-metano, bis-(5-solfo-3-triazolile), bis-(5-ammino-3-triazolile), 3,3'-bis-triazolile, 1,2-(1'-triazolil)-etano, 3-(2'-amminoetil)-triazolo-(1,2,4), acido β -(1-triazolil)-propionico, 1,4-bis-(5'-solfo-3'-triazolil)-butano, 1,4-bis-(5'-ammino-3'-triazolil)-butano, 1-(3-solfopropil)-triazolo-(1,2,4), 1,2-bis-(4'-triazolil)-etano, 1-metil-triazolo-(1,2,3), 1-etil-triazolo-(1,2,3), 2-etil-triazolo-(1,2,3), 2-propil-triazolo-(1,2,3), 1-(2'-carbossietil)-triazolo-(1,2,3), 5-solfobenzotriazolo, 5,7-disolfo-benzotriazolo, benzotriazolo, 4-metil-triazolo-(1,2,3), 4,5-dimetil-triazolo-(1,2,3), 4-butil-triazolo-(1,2,3), 4-fenil-triazolo-(1,2,3), 1-(3'-amminopropil)-triazolo-(1,2,3), 1-(2'-amminoetil)-triazolo-(1,2,3), 1,2-bis-(1'-triazolil)-etano;

pirrolo, 1-metil-pirrolo-1-etilpirrolo, 1-(2'-carbossietil)-

pirrolo, 2-metil-pirrolo, 2,5-dimetil-pirrolo, di-(2-pirrolil)-metano, di-(1-metil-2-pirrolil)-metano, 2-etil-pirrolo, triptofano;

polietilenammina, N,N-dimetil-polivinilammina, polivinilimidazolo, poliallilimidazolo, polivinilpiridina, polivinilpirrolidone, polivinilmorfolina, polivinilmorfolinone, polivinil-5-alcil-ossazolidone, N-polivinil-N,N'-etilenurea, proteine di soia, albumine, etilendiammintetra-(acido metilfosfonico), triammiide esametilfosfonica.

S'intende che i composti possono essere impiegati, di volta in volta, soli o anche in miscela fra loro.

Come idrossidi alcalini, infine, trovano impiego quelli di usuale provenienza.

La conduzione del procedimento secondo l'invenzione avviene per immersione, lavaggio o bagnatura degli articoli di poliimmide da metallizzare colla soluzione impiegabile secondo l'invenzione. La temperatura e la durata del trattamento sono conformi alla qualità della poliimmide e per una temperatura che ammonta a ca. 15-30°C, preferibilmente 20, sono necessari da circa 5 a 10 minuti.

La soluzione impiegabile secondo l'invenzione può essere approntata nella composizione e concentrazione richieste poco prima del trattamento. Tuttavia si possono impiegare anche, collo stesso risultato, soluzioni immagazzinate. Se necessario, alla soluzione si possono aggiungere addizionalmente solventi

organici miscibili con acqua, come per es. alcoli o esteri, il che fa parimenti parte dell'oggetto della presente invenzione.

Le parti pre-trattate secondo l'invenzione sono lavate dopo il trattamento, opportunamente con acqua, e sono poi pronte per l'attivazione nonché per la metallizzazione chimica ed, eventualmente, il rinforzo galvanico.

Per questo si possono impiegare gli usuali attivatori, opportunamente a base di un attivatore contenente palladio, e gli usuali bagni, preferibilmente bagni chimici di rame o nichel. Per il rinforzo galvanico si fa uso, parimenti, degli usuali bagni, per es. di un bagno di rame.

Si è rivelato particolarmente vantaggioso ai fini della adesione del metallo depositato riscaldare i materiali fra 70 e 140°C, preferibilmente a 130°C, per il riscaldamento essendo sufficienti da circa 12 minuti a 2 ore.

I materiali compositi preparati secondo l'invenzione hanno, sorprendentemente, una stabilità finora non raggiunta e si possono rompere per trazione solo distruggendo l'intera struttura composita, ma non si possono separare, il che è di straordinaria importanza tecnica.

I seguenti esempi servono a illustrare l'invenzione:

Esempio 1

Si sono trattate per 30 minuti le lamine di poliimmide usate nell'industria elettrica in una soluzione di 100 g di idrossido potassico in 1 litro d'acqua e poi si sono lavate.

Nello stadio successivo si sono attivate le lamine in maniera nota con ioni palladio. Dopo il lavaggio in acqua, avveniva la riduzione degli ioni palladio adsorbiti ancora rimasti a palladio metallico per mezzo di una soluzione acquosa all'1% di dimetilamminoborano. Con una preparazione siffatta riusciva in maniera perfetta la metallizzazione in un bagno chimico di rame noto, con formaldeide come riducente. Per fissare il rame chimico applicato si faceva ora seguire un trattamento termico a 100°C. Dopo il trattamento termico, si disossidava lo strato di rame estremamente sottile (0,5 μ m) con acido solforico al 10% in volume per un breve tempo e poi, in maniera usuale si rinforzava, in un bagno galvanico di rame acido per acido solforico fino a uno spessore di 40 μ m. Una prova di adesività dava risultati estremamente buoni.

Esempio 2

Si trattava una lamina di poliimmide in una soluzione acquosa di 100 g/l di idrossido di sodio e 20 g/l di N,N,N',N'-tetrakis-(2-idrossi-propil)-etilendiammina, il tempo di trattamento potendo essere ridotto, in confronto all'Esempio 1, a 5 minuti. Le lamine di poliimmide trattate in questa soluzione venivano lavate, dopo un tempo d'esposizione di 5 minuti, venivano attivate con palladio in maniera usuale, ridotte in modo di per sè noto dopo un altro lavaggio in acqua, e poi si ramava chimicamente la superficie. Dopo il susseguente trattamento a temperatura della durata di 30 minuti a una tem

peratura di 80°C, si rinforzava in maniera nota il sottile strato chimico di rame galvanicamente, con rame, in un elettrolita acido per acido solforico. La lamina di poliimide presentava un'eccellente stabilità ed era inseparabile dal rame unito.

Esempio 3

Una lamina di poliimide era pre-trattata in una soluzione acquosa di 20 g/l di etilendiamminotetra (acido metilfosfonico) e 50 g/l di idrossido di litio per 5 minuti. Poi la lamina era trattata in maniera nota con un attivatore alcalino contenente palladio, era lavata in acqua, e poi si riduceva il palladio a metallo in una soluzione acquosa all'1% di dimetilamminoborano. Dopo un nuovo lavaggio in acqua, la lamina attivata era nichelata in maniera nota ad uno spessore di 0,2 μ m con un bagno chimico di nichel e poi era trattata termicamente a 110°C per 30 minuti. Per la susseguente disossidazione della superficie, si trattava questa per diversi minuti in acido cloridrico al 10% in volume, si lavava, e poi si rinforzava in maniera nota in un elettrolita di rame acido per acido solforico con 40 μ m di rame. L'adesione del nichel alla poliimide era straordinaria.