

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 153572 B

(21) Patentansøgning nr.: 0705/82

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> C 23 C 18/28

(22) Indleveringsdag: 18 feb 1982

(41) Alm. tilgængelig: 19 aug 1983

(44) Fremlagt: 25 jul 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: \*NESELCO A/S; Ellebjergvej 50; 2450 København SV, DK

(72) Opfinder: Gunnar \*Sørensen; DK, Leo Gulvad \*Svendsen; DK

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Pulver til brug ved tør aktivering for strømløs metallisering, fremgangsmåde til fremstilling deraf samt anvendelse deraf

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 1521442  
DE freml. skrift nr. 2207425  
US pat. nr. 3663377

(57) Sammendrag:

705-82

Der beskrives et katalytisk aktivt pulver, dets fremstilling en fremgangsmåde under anvendelse af dette til at gøre isolerende substrater aktiverende for modtagelse af strømløst afsat metal i et sammenhængende metalleg. Der er tale om et plastpulver med kemiske forbindelser, som tillader, at accelerering af katalysatoren først foretages efter at pulveret er nedsmeltet på substratet. Substratet behøver ikke at ætzes for metallisering, idet den nedsmeltede plast sikrer god adhesion mellem metal og plast og mellem plast og substrat. Endvidere er den kolloidale natur af de katalyserende forbindelser på en særegen og særdeles holdbar måde stabiliseret af plastpulveret. Anvendelse af pulveret medfører mindre miljørisiko, idet katalysatoren kan transporteres som tørt pulver og idet ætning af substratet undgås.

DK 153572 B

Opfindelsen angår et pulver til brug ved tør aktivering for strømløs metallisering, og bestående af finkornede partikler af et plastmateriale og en eller flere for strømløs metallisering katalyserende kemiske forbindelser, en fremgangsmåde til fremstilling af pulveret samt anvendelse af pulveret til fremstilling af en ledende overflade eller et mønster på et isolerende substrat.

Ved metalafsætning på isolerende substrater, f.eks. plast, kan anvendes fordampning af metal under vakuum, påføring af ledende malinger med efterfølgende elektrolytisk metalafsætning, samt strømløs metallisering, idet sidstnævnte tillige kan efterfølges af en elektrolytisk metallisering.

Strømløs metallisering har fundet en udbredt anvendelse inden for elektroteknikken samt til metallisering af formgivet plast. En ulempe ved hidtil kendte fremgangsmåder til strømløs metallisering har været den række af våde procestrin, som finder anvendelse inden for den kommercielle udnyttelse med henblik på at opnå en tilstrækkelig adhæsion af metallet til substratets overflade. Hyppigt forløber procestrinnene i følgende rækkefølge: Ætsning, neutralisering, sensibilisering, aktivering, accelerering og strømløs metalafsætning. I en lang række kommercielle processer udgør sensibilisering og aktivering ét procestrin, idet formålet hermed er at anbringe de katalyserende kim på substratets overflade, som i et metalliseringsbad katalyserer metalafsætningen fra badet. En sådan katalysator, som i ét trin sensibiliserer og aktiverer en isolerende overflade for strømløs metallisering, består f.eks. af en blanding af  $\text{SnCl}_2$  og  $\text{PdCl}_2$ , det såkaldte palladium-tinsystem. Dette består som regel af en vandig opløsning, som udviser kolloidal natur, idet det er vigtigt at stabilisere systemet metallisk, da der ellers sker fældningsreaktioner, som forårsager en ældning og ødelæggelse af den katalyserende virkning.

Der er i patentlitteraturen angivet såvel organiske som vandige opløsninger, som ved påvirkning af et isolerende substrat kan gøre dette modtageligt for strømløs metalafsætning. I dansk fremlæggeskrift nr. 132.801 er beskrevet, hvordan en

forbindelse af et grundstof fra det periodiske systems gruppe 8 eller 1B eller blandinger heraf i et organisk opløsningsmiddel, som tillige kan indeholde et adhæsivt middel, kan befugte et substrat og gøre det katalytisk aktivt. Ligeledes er i DE  
5 offentliggørelsesskrift nr. 26 35 457 angivet en vandholdig katalytisk lak til fremstilling af trykte kredsløb, med indhold af et bindemiddel, en metalforbindelse, en kompleksdanner og et reducerende middel. Efter påføring og tørring forefindes nævnte metalforbindelse som metalkim, som yderligere kan for-  
10 stærkes ved strømløs metallisering. I vandige opløsninger har det hidtil været en ulempe, at hydrofobe plastsubstrater kun vanskeligt befugtes. Dette har især været erkendt ved den såkaldte to-trinsproces med adskilte sensibiliserings- og aktiveringstrin, som eksempelvis beskrevet i US patent 4.042.730, eller mere nøje i "Metallic Coating of Plastics" af William  
15 Golde, Vol. I, især kapitel V. I danske patentansøgninger 1507/79, 4277/80 samt DK patentskrift nr. 148.327 er angivet en fremgangsmåde og pulvere til en tør sensibilisering af et isolerende substrats overflade, som udviser adskillige fordele  
20 i forhold til kendt teknik, bl.a. med hensyn til forbedring af metallets adhæsion og formindskede omkostninger ved metalafsætningen. Det skal her anføres, at der med sensibilisering forstås et procestrin, som bibringer et substrats overflade en kemisk forbindelse, der ved en galvanisk proces ved kontakt  
25 med en vandig opløsning indeholdende en aktivator/katalysator adhererer denne til substratet.

En anden måde at gøre substrater katalytiske med henblik på strømløs metalafsætning består i at adhædere til substratets  
30 overflade faste partikler, der er katalytiske over for strømløs metalafsætning. Mest velegnede er systemer, som indeholder partikler af kolloidal natur, og der kendes systemer, som indeholder ædle metaller, og systemer, som virker med ikke-ædle metaller. Mest anvendte er den vandige  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$  katalysator, idet der kan opnås en rimelig stabilitet af den vandige  
35 opløsning. US patent 3,011.920 beskriver en proces til fremstilling af en sådan kolloidal katalysator, som før brug accelereres ved tilsætning af syre eller base. Faste katalysa-

torblandinger - brugt til fremstilling af en optisk klar væske - er beskrevet i US patent 3.672.923. Et almindeligt problem med sådanne systemer har været en manglende langtidsstabilitet, og der er i faglitteraturen beskrevet ældningseffekter og betydningen af anvendelse af en acceleratoropløsning. Ved en acceleratoropløsning forstås inden for strømløs metallisering en opløsning af kemikalier med sur eller alkalisk reaktion, hvis indvirkning på det aktiverede substrat befordrer igangsætningen af en strømløs metalafsætning. I den foreliggende sammenhæng kan katalysatoropløsningen tillige virke aktiverende på det nedsmeltede katalytiske pulver. Dette svarer til, at katalysatoropløsningen ved den hidtidige kommercielle udnyttelse aktiveres før brug ved tilsætning forud af et kemikali-  
um. Der hersker endnu tvivl om, hvordan disse systemer virker, og en diskussion heraf kan findes i bl.a. "An Electron Diffraction Study on Mixed PdCl<sub>2</sub>/SnCl<sub>2</sub> Catalysts for Electroless Plating" af T. Osaka et al. i "Jour. Electrochem Soc.", Nov. 1980, p. 2334ff og "A Study on Activation and Acceleration by Mixed PdCl<sub>2</sub>/SnCl<sub>2</sub> Catalysts for Electroless Metal Deposition" af R. Zeblenski i samme tidsskrift, Dec. 1980, p. 2652ff.

Det har længe været et ønske at opnå en forbedret stabilitet af PdCl<sub>2</sub>/SnCl<sub>2</sub> katalysatorerne, som har fået en udbredt anvendelse til processer inden for elektroteknikken. Dette er bl.a. beskrevet i US patent 4.187.198 og i US patent 4.212.768. Med hensyn til virkningen af disse katalysatorer anses det for sandsynligt, at det ædle metal (f.eks. Pd) på elementær form er stabiliseret af tinforbindelser i opløsningen.

Som beskrevet i US patent nr. 3.993.799 har det vist sig, at også systemer, som består af kolloidale partikler af ikke-ædle metaller, er katalytiske for strømløs metalafsætning, når passende bade finder anvendelse. Det har for sådanne systemer været vanskeligt at opnå en høj katalytisk aktivitet samtidig med en god stabilitet. I US patent nr. 3.958.048 er beskrevet, hvordan den kolloidale natur kunne forsvinde på mindre end 24 timer. US patent nr. 4.167,596 beskriver anvendelsen af hydro-

oxider forstået som en blanding af oxider og hydroxider af kobolt, nikkel, jern, kobber og blandinger heraf under tilsætning af stabilisatorer, overfladeaktive stoffer og reaktivitetsmodificerende forbindelser, Efter neddykning af substratet i et sådant kolloidalt system foretages efter skylning en neddykning i en opløsning med en reducerende forbindelse. En ulempe ved en sådan fremgangsmåde er foruden befugtningen af substratet, at en sådan proces ikke lader sig udføre selektivt. Det er i patentlitteraturen beskrevet, hvordan en forbedret adhæsion kan opnås, bl.a. i US patent nr. 4.233.344, hvor hydrazinhydrat bruges som adhæsionsfremmer. En ændring af pH i det kolloidale system, som beskrevet i US patent nr. 4.220.678, ændrer ladningen på de kolloidale partikler, hvilket influerer på disses adhæsion til substratet.

Fra tysk DE fremlæggeskrift nr. 1.521.442 kendes et ikke-katalytisk virkende plastpulver til dannelsen af et isolerende lag, der ikke indeholder overfladeaktivt stof, på hvilke lag der senere på selektiv måde kan opnås metallisering ved hjælp af et katalytisk virkende materiale. Efter påføringen af dette materiale vil pulveret således indholde finkornede partikler af et plastmateriale samt en for strømløs metallisering katalyserende kemisk forbindelse, men intet overfladeaktivt stof.

Det har været et stort behov for at forbedre adhæsionen mellem kolloidale katalyserende systemer og et isolerende substrat samt at anbringe de for strømløs metallisering katalyserende forbindelser - om ønsket - i et foreskrevet mønster. Herudover er det af stor kommerciel og praktisk betydning at frembringe holdbare kemikalier til brug ved strømløs metallisering.

Dette opnås med et pulver, der ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved, at partiklerne yderligere indeholder et overfladeaktivt stof, idet den kemiske forbindelse og det overfladeaktive stof findes i en mængde på henholdsvis 0,2 - 20 vægt% og 0,10 - 10 vægt%, begge dele beregnet på plastmaterialet. Efter nedsmeltning på et substrat og accelerering, giver et sådant pulver ved efterfølgende strømløs metallisering et metallag med adhæsion til det nedsmeltede plastpulver og med en af det nedsmeltede plastpulvers udbredelse defineret grænse.

I krav 2 er angivet katalytisk aktive forbindelser, som har vist sig særlig velegnede som bestanddele af et for strømløs metallisering aktivt pulver.

5 I krav 3 er angivet hydro-oxider af metaller, som kan aktivere for strømløs metallisering, når ustabile metalliseringsbade kan finde anvendelse.

10 I krav 4 er angivet, at en kommerciel katalysator af  $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$  typen kan finde anvendelse som bestanddele af et pulver ifølge opfindelsen.

I krav 5 er angivet et pulver, hvor de for strømløs metallisering aktive kemiske forbindelser som kolloidale partikler er dispergeret i plastmaterialet.

15 I krav 6 er angivet en sammensætning af et overfladeaktivt stof, der som bestanddele af det nedsmeltede pulver sikrer en god kontakt med metalliseringsbadet, hvorved et sammenhængende metallag opnås.

20 I krav 7 er angivet, at der i pulveret kan inkorporeres et magnetisk materiale, således at pulveret kan overføres magneto-statisk eller oplades kontrolleret elektrostatisk i en magnetbørsteanordning.

25 Som anført i krav 8 kan pulveret ifølge opfindelsen fremstilles ved at plastmaterialet i findelt form eller fremstillet ved emulsionspolymerisation i vandigt medium blandes med en vandig opløsning eller dispersion af 0,01 - 10 vægt% overfladeaktivt stof, beregnet på mængden af plastmaterialet, hvorefter den eller de katalyserende forbindelser tilsættes i en  
30 mængde på 0,2 - 20 vægt%, beregnet på mængden af plastmaterialet, hvorefter den færdige blanding tørres efter indstilling af den ønskede pH-værdi. Ved anvendelse af denne fremgangsmåde sikres en homogen fordeling af de katalytisk aktive forbindelser på de enkelte pulverkorn.  
35

I krav 9 er angivet, at plastsuspensionen sprøjtetørres, hvorved der opnås et pulver med en ensartet partikelstørrelse.

I krav 10 er angivet, at der før tørringen af plastsuspensionen tilsættes en reducerende forbindelse, hvis reaktion med de katalytisk aktive forbindelser fremmer metalafsætningen.

5 Som anført i krav 11, kan pulveret ifølge opfindelsen anvendes til fremstilling af en ledende overflade eller et mønster på et isolerende substrat, hvor pulveret påføres det isolerende substrat og efter nedsmeltning på substratet accelereres ved neddybning i surt eller alkalisk medium, hvorefter det behandlede substrat metalliseret ved en strømløs metalafsætning. Ved 10 en sådan anvendelse fremmes metalafsætningen og der opnås en forbedret adhæsion af metallet til det nedsmeltede plastpulver.

I krav 12 er angivet, at pulveret kan overføres elektrostatisk til et substrat.

15 I krav 13 er angivet, at indbyggede magnetiske forbindelser kan sikre en magnetostatisk overførsel.

20 Det ifølge opfindelsen angivne pulver, hvor et plastpulver indeholder de velkendte  $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$  katalysatorer eller andre ædelmetalkatalysatorer af kolloidal natur eller hydro-oxider af ikke-ædle metaller samt overfladeaktive stoffer, er særegnet ved, at der efter nedsmeltning af pulveret på et substrat og passende accelerering kan opnås en metallisering med god 25 adhæsion og en skarp metalliseringsgrænse. Med et sådant pulver opnås en væsentlig forbedring i forhold til kendt teknik. Således er holdbarheden af de katalyserende forbindelser væsentlig forøget, ikke mindst på grund af, at accelerering først foretages, efter at pulveret er nedsmeltet på substratet, og ikke som ved den konventionelle våde proces, hvor accelerering af katalysatoren sker før neddybning af substratet. 30 Det har ikke hidtil været erkendt, at der ved brug ved katalysatoreri form af et katalyserende plastpulver, hvad enten dette indeholder ædelmetalsystemer eller ikke-ædle metalforbindelser, kan opnås betydelige fordele. Eksempelvis undgås ætning af substratet for at danne kaviteter, hvori den katalyserende forbindelse kan opsuges for at sikre en god adhæsion. 35 Endvidere er den kolloidale natur af de katalyserende forbind-

elser ved et pulver ifølge opfindelsen stabiliseret på en særegen måde af det anvendte finkornede plastpulver.

5 De katalytiske forbindelser i et pulver ifølge opfindelsen kan bestå af en hvilken som helst forbindelse af metallerne fra det periodiske systems gruppe 8, jern, kobolt, nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, iridium tillige med en tinforbindelse, hvor tin forekommer for en stor dels vedkommende i iltningstrinnet +2, eller en anden reducerende forbindelse af uorganisk eller organisk natur: Tillige kan den katalytisk aktive forbindelse tilhøre det periodiske systems gruppe IB, kobber, sølv, guld.

15 Såfremt de katalyserende forbindelser er komplekse forbindelser, kan det være nødvendigt at bruge en accelerator, som kan være syre eller base, for metalliseringsprocessen. Bruges kommercielle katalysatorer af  $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$  typen, er en velegnet accelerator en vandig saltsyreopløsning (conc.  $\text{HCl}$  til  $\text{H}_2\text{O}$  f.eks. 1:2). Herved fjernes de stabiliserende alkalimetalhalogenider fra det nedsmeltede katalyserende pulver, hvorved yderligere opnås en mere vandgennemtrængelig overflade. Ved den efterfølgende metalliseringsproces resulterer denne forøgede overfladeporositet i en ekstrem god adhæsion af metal til nedsmeltet plastpulver.

25 Til fremstilling af et pulver ifølge opfindelsen, som indeholder en  $\text{SnPd}$  katalysator, kan det under visse omstændigheder være uheldigt, at der bruge alkalimetalhalogenider til at danne en kompleks forbindelser med  $\text{PdCl}_2$ , idet dette kan resultere i et meget fedtet pulver. Imidlertid er det i US patant nr. 30 4.212.768 anført, at andre halogenider kan finde anvendelse, f.eks.  $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{LaCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ . Det er fundet særligt hensigtsmæssigt til et pulver ifølge opfindelsen at udnytte et dobbeltsalt af  $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{PdCl}_2$ , idet der derved fås et meget elektrostatisk pulver. En anden måde at undgå uheldige egenskaber ved et pulver indeholdende en konventionel  $\text{Sn-Pd}$  katalysator, som f.eks. Shipley® katalysator 9F, er at der benyttes en plastemulsion i stedet for et jet-formalet pulver. Herved nedsættes koncentrationen af dobbeltsaltet, som indeholder det katalytisk aktive metal.

Inden for konventionel strømløs metallisering har det været almindeligt at tilsætte overfladeaktive stoffer til de anvendte bade, og fra US patent nr. 3.663.377 er det endvidere kendt, at der kan opnås foredele ved at lade overfladeaktive stoffer indgå som additiv i selve substratmaterialet. Man har ikke tidligere erkendt, at en forbedret virkning kan opnås ved et pulver, som kan aktivere et substrats overflade for strømløs metallisering, indeholder et overfladeaktivt stof, hvis hydrofobe del adhærer til et hydrofobt plastmateriale, som er den væsentligste bestanddel af nævnte pulver, samtidig med at nævnte stofs hydrofile egenskaber sikrer en god kontakt mellem det nedsmeltede pulver og et vandigt medium.

Specielt hen hensyn til kommercielle katalysatorer af  $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$  typen opnås den store fordel i forbindelse med opfindelsen, at nævnte katalysator først aktiveres for strømløs metalafsetning efter nedsmeltning af pulveret ifølge opfindelsen, idet substratet med det nedsmeltede pulver neddyppes i surt eller alkalisk medium. Heraf følger, at såvel pulveret som en plastfilm dannet af nævnte pulver udviser en holdbarhed, som ikke tidligere er kendt.

En fremgangsmåde til fremstilling af et pulver ifølge opfindelsen består i, at plastmaterialet i findelt form eller fremstillet ved en emulsionspolymerisation i vandigt medium blandes med en vandig dispersion af et overfladeaktivt stof, hvorefter de katalyserende forbindelser tilsættes og efter indstilling af den ønskede pH-værdi tørres, eksempelvis ved sprøjtetørring. En fremgangsmåde ifølge opfindelsen er særegen ved, at den foregår i et vandigt medium, og at deri værende kolloidale partikler eller forløbere hertil bl.a. som følge af det overfladeaktive stofs indvirkning adhærer stærkt til de enkelte plastdele, som virker som en stabilisator samt under nedsmeltningen af det tørre pulver som lim, der binder de for den strømløs metallisering aktiverende/katalyserende forbindelser til substratets overflade. Det vandige medium frembyder yderligere den fordel, at der findes delvis hydrolyserede og oxidholdige forbindelser, som kan nedsmeltes

ved eksempelvis sprøjtetøringsprocessen i pulverkornenes overflade og derved befordre befugtningen af det nedsmeltede pulver.

5 Fremstillingen af et pulver ifølge opfindelsen, som indeholder ikke-ædle katalysatorforbindelser, kan foregå ud fra de kom-  
mercielle opløsninger med deri værende stabilisatorer, som kan  
accelerereres på passende viskositet, eller de kolloidale par-  
tikler kan udfældes før tøringsprocessen ved tilsætning af  
10 reducerende overfladeaktive og udfældende reagenser. Ved den  
derpå følgende tøringsproces vil den kolloidale natur på en  
særegen vis være stabiliseret på de enkelte pulverkorns over-  
flade som øer af katalytisk aktive forbindelser.

15 Et pulver ifølge opfindelsen kan påføres et isolerende sub-  
strat ved pådrysning, ved elektrostatiske eller magnetostatiske  
overførelse direkte til substratet eller via en lysfølsom ma-  
ster, som det er beskrevet inden for den kendte teknik. Pulve-  
ret nedsmeltes for at opnå en passende adhæsion til substra-  
tet. Såfremt de katalyserende forbindelser er så stabile, at  
20 de ikke direkte kan igangsætte en strømløs metallisering, kan  
der foretages en accelerering. En sådan kan bestå i, at det på  
substratet værende nedsmeltede pulver udsættes for påvirkning  
i et surt eller alkalisk medium. Herved gøres de katalyserende  
forbindelser aktive for strømløs metalaf sætning. Tillige opnås  
25 en mere porøs struktur, hvilket yderligere forbedrer adhæsion-  
en af det strømløst afsatte metal. Ved en senere galvanisk  
proces er det muligt at foretage en forøgelse af metallagets  
tykkelse.

30 Inden for naboområdet fotokopiering har de magnetiske enkompo-  
nenttonere fået stigende anvendelse. Til brug i apparatur, som  
benytter dette princip, er det muligt at fremstille et pulver,  
som i henhold til krav 7 i hvert enkelt pulverpartikel indehol-  
der et magnetisk materiale, f.eks. oxider af jern, hvis parti-  
kelstørrelse som regel er mindre end  $2,5 \mu\text{m}$ . Det er tillige  
35 muligt på disse korn af magnetisk materiale at udfælde et  
tyndt lag palladium, f.eks. ved at reducere et palladiums salt  
opløst i en opslæmning af nævnte korn ud på deres overflade,

f.eks. ved tilsætning af formaldehyd. Hvad enten disse korn af magnetisk materiale har et tyndt lag palladium på overfladen eller er kommercielle pulvere f.eks. Bayferrox ® 8600, kan der fremstilles et pulver ifølge opfindelsen, som i hvert pulverkorn indeholder korn af magnetisk materiale. Mest hensigtsmæssigt er det, at disse opslættes i en plastemulsion, som tilsættes en eller flere af de katalytisk aktive forbindelser samt et overfladeaktivt stof, som forbedrer de hydrofile egenskaber af det fremstillede pulver, når dette nedsmeltes på et isolerende substrat.

Der er ved opfindelsen frembragt et katalytisk aktivt pulver, som direkte kan anvendes til at igangsætte strømløs metallisering, med en hidtil ukendte evne til at opnå god adhæsion til substratet samt en porefri sammenflydning. Stabiliteten af det fremstillede pulver har vist sig at være overraskende god, og det er af stor miljømæssig betydning, at transport af en katalystator for strømløs metallisering ved brug af pulveret ifølge opfindelsen kan foregå som transport af et stabilt pulver i stedet for at være en transport af miljøskadelige vædske.

Til nærmere forklaring af det i henhold til opfindelsen angivne pulver, dets fremstilling og anvendelse, skal følgende eksempler anføres.

#### Eksempel 1

Et pulver, hvis bestanddele er

Styrenplast (Piccolastic ® D 125)	100	g
PdCl <sub>2</sub>	0,1	g
SnCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O (alle Sn-forbindelser omregnet til ækvivalent SnCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O)	5	g
Overfladeaktivt stof (Span ® 60)	0,4	g

#### Eksempel 2

Et pulver som anført i eksempel 1 fremstiles ved at 100 g plastmateriale (Piccolastic ® D 125) efter knusning formales på en Trost luftmølle (jet mill). Det fintformalede pulver op-

slæmmes i en vandig dispersion indeholdende det overfladeaktive stof i en mængde som svarer til 0,4 vægt% af plastmaterialet. Der vejes 5 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , som opvarmes til  $95^\circ\text{C}$ , hvorefter der tilsættes 0,1 g  $\text{PdCl}_2$ . Efter afkøling knuses denne  
5 blanding og opløses i vand, hvorefter denne opløsning tilsættes plastsuspensionen. Efter indstilling af pH til 8 med ammoniakvand, tørres plastsuspensionen på en sprøjtetørrer (NIRO Atomizer model Minor) med en omdrejningshastighed på atomizerhjulet på 35.000 rpm og med fødehastighed og tilførsel af varm  
10 luft afpasset, så indgangstemperatur og udgangstemperatur var henholdsvis  $180^\circ\text{C}$  og  $80^\circ\text{C}$ .

#### Eksempel 3

15 Et pulver, hvis bestanddele er

Piccotoner ® 1200	100	g
Shibley ® katalysator 9F	5	g
Atmer ® 122	0,3	g

#### 20 Eksempel 4

Et pulver som angivet i eksempel 3 fremstiles ved at 100 g Piccortoner ® 1200 efter knusning tilsættes en vandig dispersion indeholdende 0,3 g Atmer ® 122, som er et overfladeaktivt  
25 stof, i 1 l væske. En mængde svarende til 5 g tørstof af katalysator 9F, som er en kommerciel katalysator af  $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$  type, fortyndes til et volumen af 1 l og pH justeres med en 6 N NaOH opløsning til ca. 6. Under kraftig omrøring tilsættes den fortyndede katalysatoropløsning til plastsuspensionen. Med  
30 6 N NaOH justeres pH til 7, og blandingen tørres på en sprøjtetørrer (NIRO Atomizer model Minor) med en omdrejningshastighed på atomizerhjulet på 35.000 rpm og med fødehastighed og tilførsel af varm luft afpasset, så indgangstemperatur og udgangstemperatur var henholdsvis  $180^\circ\text{C}$  og  $80^\circ\text{C}$ .

35

Eksempel 5

Anvendelsen af pulver som angivet i eksempel 3 sker ved, at det påføres et isolerende substrat helt eller delvis, idet pulveret drysses gennem en silketryksmaske, overføres elektro-  
 5 fotografisk eller på anden måde, hvorefter det nedsmeltes ved en temperatur på 140°C. Substratet med det nedsmeltede pulver dyppes i en opløsning bestående af koncentreret saltsyre og vand i forhold 1:3 i et tidsrum på 8 minutter. Herefter be-  
 10 handles det i en acceleratoropløsning (Shipley ® 19H) i 3 minutter for efter skylning at metalliseres i et Shipley ® 328 strømløst kobberbad ved stuetemperatur.

Eksempel 6

15 Et pulver, hvis bestanddele er

Org ®-D-21	100	g
AgNO <sub>3</sub>	7,5	g
Atmer ® (overfladeaktivt stof)	0,3	g

20

Eksempel 7

Et pulver, hvis bestanddele er

Org ®-D-21	100	g
25 CuCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	8,0	g
Atmer ® (overfladeaktivt stof)	0,3	g

Eksempel 8

Et pulver som angivet i eksempel 6 fremstiles ved at 100 g  
 30 plastmateriale efter knusning formales på en Trost luftmølle (jet mill). Det fintformalede pulver opslættes i en vandig dispersion indeholdende det overfladeaktive stof (Atmer ® 114) i en mængde, som svarer til 0,3 vægt% af plastmaterialet. Der tilsættes en vandig opløsning af metalsaltet i den ønskede  
 35 mængde, hvorefter pH justeres til 8 ved 6N NaOH. Herefter tørres plastsuspensionen på en sprøjtetørrer (NIRO Atomizer model Minor) med en omdrejningshastighed på atomizerhjulet på 35.000 rpm og med fødehastighed og tilførsel af varm luft afpasset,

så indgangstemperatur og udgangstemperatur var henholdsvis 180°C og 80°C.

#### Eksempel 9

5 Analogt som angivet i eksempel 8 blev et pulver som angivet i eksempel 7 fremstillet.

#### Eksempel 10

10 Et pulver af et plastmateriale, som indeholder hydro-oxider af et metal, som findes i et eller flere iltningstrin blev fremstillet ved at 100 g plastmateriale (Piccolastic® 1200) oplæmmedes i en dispersion af et overfladeaktivt stof (Atmer® 122), hvis mængde svarer til 0,3 vægt% af plastpulveret. Der  
15 iblandes en vandig opløsning, som indeholdt 8 g  $\text{CuCl}_2$  og under kraftig omrøring tilsattes yderligere en vandig opløsning af 2 g  $\text{KBH}_4$ , hvorefter der tilsattes en 6N NaOH opløsning, indtil et pH på ca. 9 nåedes. Den således fremstillede plastsuspension tørres (NIRO Atomizer model Minor) med en omdrejningshastighed på atomizerhjulet på 35.000 rpm og med fødehastighed  
20 og tilførsel af varm luft afpasset, så indgangstemperatur og udgangstemperatur var henholdsvis 200°C og 80°C.

#### Eksempel 11

25 En vandig plastemulsion (Dresinol®) svarende til 100 g tørstof tilsattes en vandig dispersion af 0,3 g overfladeaktivt stof (Span® 60). Hertil sattes under kraftig omrøring 30 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  med en partikelstørrelse på under 0,5  $\mu\text{m}$ . Ligeledes tilsattes en vandig opløsning af katalysator 9F, i en mængde, som  
30 svarede til 4% tørstof, og der justeredes med 6N NaOH til pH=8, hvorefter der blev sprøjtetørret på en NIRO Atomizer model Minor med en omdrejningshastighed på atomizerhjulet på 35.000 rpm og med fødehastighed og tilførsel af varm luft afpasset, så indgangstemperatur og udgangstemperatur var henholdsvis  
35 160°C og 65°C.

Eksempel 12

Et pulver, hvis bestanddele er

5	Piccotoner ® 1200	100 g
	PdCl <sub>2</sub>	0,4 g
	CaCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	2,8 g
	SnCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	2,8 g
	Atmer ® 121	0,3 g

10

Eksempel 13

En fremgangsmåde til fremstilling af et pulver som anført i eksempel 12 bestod i følgende: i 2,8 g CaCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O, som holdtes i smeltet tilstand ved 95°C, opløstes 0,4 g PdCl<sub>2</sub>. Efter 15 minutter tilsattes 2,8 g SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Denne opløsning tilsattes nu en plastsuspension, hvor 100 g Piccotoner ® 1200, som først var blevet jet-formalet, var opslæmmet i 500 ml destilleret vand, hvori der var dispergeret 300 mg overfladeaktivt stof Atmer ® 121 sprøjtetørredes på NIRO Atomizer model Minor anlæg. Atomizerhjulet var indstillet til 35.000 rpm, og fødehastigheden og tilførslen var afpasset, således, at indgangstemperaturen var 180°C og udgangstemperaturen var 80°C.

20

Eksempel 14

25 Et pulver som fremstillet ved fremgangsmåden beskrevet i eksempel 11 overførtes i en anordning til fotokopiering, som elektrostatisk overfører pulvere, som indeholder magnetisk materiale til en lysfølsom master, som er et polyesterfolie belagt med et lysfølsomt materiale. Et ved belysning opnået 30 elektrostatisk billede på den til en positiv højspænding på 2,8 kV opladede lysfølsomme overflade fremkaldtes med nævnte pulver ved hjælp af en konventionel magnetbørsteanordning holdt på jordpotential. Overførsel af det således fremkaldte elektrostatiske billede til et isolerende subkutane belv foretaget ved opladning af det nævnte substrat. 35

Eksempel 15

Et pulver som fremstillet ved fremgangsmåden beskrevet i eksempel 11 blev anvendt til at fremkalde et magnetisk struktureret CrO<sub>2</sub>-belagt polyesterfolie, hvorpå et magnetostatisk billede blev frembragt ved belysning med en Xenon flash lamp. Herunder belystes nævnte CrO<sub>2</sub>-belagte magnetiserede film gennem en fotografisk film, og hvor lyset trængte gennem filmens klare områder opvarmedes den magnetiserede film til over dets Curie-punkt. Selve fremkaldningen foregik ved en "powder cloud" teknik (pulversky i luftstrøm). De til den magnetiserede film hæftende pulverkorn blev herefter overført til et isolerende substrat ved at dette blev bragt på et positivt potential på ca. 20 kV.

15

Eksempel 16

Pulvere som angivet i eksemplerne 1, 3, 6, 7 og 11 blev efter tur overført elektrostatisk som følger: pulveret opladedes elektrostatisk til en kispænding på 2,2 kV i en konventionel anordning til elektrostatisk pulveroverførsel. Ved hjælp af en luftstrøm overførtes pulveret til et substrat, hvorefter det ved en opvarmning til smeltetemperaturen nedsmeltedes.

25

Eksempel 17

Et pulver, hvis sammensætning er angivet i eksempel 12 og hvis fremstilling er angivet i eksempel 13, blandedes i vægtforholdet 2 til 100 med jernpulver med en partikelstørrelse på 50 til 100 µm (en konventionel bærer til brug i magnetbørster). Med denne fremkalderblanding i en konventionel magnetbørsteanordning fremkaldtes latente elektrostatiske billeder på en fotofølsom master, som ved konventionel coronaudladning var blevet opladet til en negativ højspænding på 3,2 kV og derefter belyst selektivt ved hjælp af et forlæg. Overførsel fra nævnte fotofølsomme master skete ved opladning af et isolerende substrat, så partiklerne ved tiltrækning overførtes. På konventionel vis fixeredes partiklerne til det isolerende substrat, og strømløs metallisering foretoges.

35

## P a t e n t k r a v .

-----

- 5 1. Pulver til brug ved tør aktivering for strømløs metallisering, og bestående af finkornede partikler af et plastmateriale og en eller flere for strømløs metallisering katalyserende kemiske forbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne yderligere indeholder et overfladeaktivt stof, idet den nævnte kemiske forbindelse og det nævnte overfladeaktive stof
- 10 findes i en mængde på henholdsvis 0,2 - 20 vægt% og 0,01 - 10 vægt%, begge dele beregnet på plastmaterialet.
- 15 2. Pulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de katalytisk aktive forbindelser er forbindelser af metallerne fra det periodiske systems gruppe 8, såsom jern, kobolt, nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, iridium tillige med en tinforbindelse, som indeholder tin i iltningsstrinnet +2.
- 20 3. Pulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de katalytisk aktive forbindelser er forbindelser af jern, kobolt, nikkel, kobber og sølv, idet disse forefindes som hydro-oxider forestået som blandinger af hydroxider og oxider.
- 25 4. Pulver ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t ved, at der som katalyserende forbindelse anvendes en kommerciel enkomponent-katalysator af  $PdCl_2/SnCl_2$  typen.
- 30 5. Pulver ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at plastmaterialet er en styren/acryl-copolymerharpiks, og den katalyserende forbindelse er kolloidale partikler, der er dispergeret i nævnte plastmateriale.
- 35 6. Pulver ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at det overfladeaktive stof består af en blanding af glycerolmonostearat og glyceroldistearat, idet denne blanding udgør 0,3 vægt% af plastmaterialet.
7. Pulver ifølge krav 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder finkornet magnetisk materiale.

8. Fremgangsmåde til fremstilling af et pulver ifølge krav 1-7. k e n d e t e g n e t ved, at plastmaterialet i findelt form eller fremstillet ved emulsionspolymerisation i vandigt medium blandes med en vandig opløsning eller dispersion af  
5 0,01 - 10 vægt% overfladeaktivt stof, beregnet på mængden af plastmateriale, hvorefter den eller de katalyserende forbindelser tilsættes i en mængde på 0,2 - 20 vægt%, beregnet på mængden af plastmaterialet, og den færdige blanding tørres efter indstilling af den ønskede pH-værdi.

10 9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at tørringen sker ved sprøjtetørring.

15 10. Fremgangsmåde ifølge krav 8-9, k e n d e t e g n e t ved, at de katalyserende forbindelser tilsættes et reduktionsmiddel før tørringen.

20 11. Anvendelse af et pulver ifølge krav 1-7 til fremstilling af en ledende overflade eller et mønster på et isolerende substrat, k e n d e t e g n e t ved, at pulveret påføres det isolerende substrat og efter nedsmeltning på substratet accelereres ved neddykning i surt eller alkalisk medium, hvorefter det behandlede substrat metalliseres ved en strømløs metallisering.

25 12. Anvendelsen ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at pulveret overføres elektrostatisk til et substrat.

30 13. Anvendelsen ifølge krav 11 af et pulver ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at pulveret påføres magnetostatisk under påvirkning af på substrat i forvejen opbyggede magnetiske poler.