(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 081 129**
A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **82110736.4**

(22) Anmeldetag: **20.11.82**

(51) Int. Cl.³: **C 23 C 3/00**
C 23 C 17/00

(30) Priorität: **05.12.81 DE 3148280**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.83 Patentblatt 83/24

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT SE

(71) Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Sirinyan, Kirkor, Dr.**
Bamberger Strasse 16
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Giesecke, Henning, Dr.**
Duesseldorfer Strasse 49
D-5000 Köln 80(DE)

(72) Erfinder: **Wolf, Gerhard Dieter, Dr.**
Wilhelm-Busch-Strasse 29
D-4047 Dormagen 5(DE)

(72) Erfinder: **Ebneth, Harold, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 61
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Merten, Rudolf, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 55
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) **Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen für die stromlose Metallisierung.**

(57) Eine schonende und verfahrenstechnisch einfache Methode zur Aktivierung von Substratoberflächen zum Zwecke der stromlosen Metallisierung besteht darin, daß man zur Aktivierung metallorganische Verbindungen von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, deren organischer Teil über die zur Metallbindung erforderlichen Gruppen hinaus wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweist.

EP 0 081 129 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen K/Kü-c

Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen für die stromlose Metallisierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen zum Zweck der chemischen Metallisierung.

Es ist bekannt, daß polymere Werkstoffe vor dem chemischen und dem nachfolgenden galvanischen Metallisieren vorbehandelt werden müssen, R. Weiner Kunststoff-Galvanisierung, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ. (1973). Dies sind im wesentlichen das Ätzen der Polymeroberfläche z.B. mit Chromschwefelsäure, das einfache und mehrfache Spülen mit Wasser, das Entgiften mit verdünnter Natriumbisulfitlösung, das weitere Spülen mit Wasser und die Behandlung der Substratoberfläche mit einem geeigneten Aktivierungsbad, beispielsweise einer Palladiumsalzlösung oder einem Palladiumsol.

Bei der Ätzung wird die Polymeroberfläche so verändert, daß es zur Bildung von Kavernen und Vakuolen kommt. Dies ist nur bei bestimmten Polymeren möglich z.B. bei 2-Phasen-Mehrkomponenten-Pfropf- oder Copolymerisaten, wie ABS-Polymerisaten, schlagfestem Polystyrol oder 2-Phasen-Homopolymerisaten, wie teilkristallinem Polypropylen.

Weiterhin ist das Arbeiten mit Chromschwefelsäure oder anderen Oxidantien mit einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften, wie Kerbschlagfestigkeit, elektrischer Oberflächenwiderstand des polymeren Basismaterials, verbunden.

Darüber hinaus führt das in das Aktivierungs- und Metallisierungsbad eingeschleppte sechswertige Chrom zu einer Vergiftung der Bäder.

Die gleichen Nachteile stellen sich bei Verfahren ein, bei denen die Polymeroberflächen mittels eines starken gasförmigen Oxidationsmittels z.B. heißem SO_3-Dampf chemisch verändert werden.

Damit das an der Substratoberfläche fixierte ionogene Palladium eine katalytische Reduktion des Metallions im chemischen Metallisierungsbad ermöglicht, muß es zum Metall reduziert werden. Die Reduktion des ionogenen Palladiums erfolgt entweder in einem sauren Zinn (II)-chloridbad oder durch Einbringen von Zinn (II)-chlorid in eine starke salzsaure Palladium (II)-chlorid-Lösung.

Da nach der Reduktion des ionogenen Palladiums die Substratoberfläche gewaschen werden muß, ist es anzunehmen, daß dabei ein Gel aus Zinnhydroxid entsteht, was zur zusätzlichen Fixierung des Palladiums beiträgt.

Bei dem nachfolgenden Arbeitsvorgang muß das überschüssige Schutzkolloid von der Substratoberfläche entfernt werden, damit eine Reduktion der Metallionen, z.B. Kupfer, Nickel, Gold und Cobalt im Metallisierungsbad durch katalytische Einwirkung von aktiven Palladiumzentren an der Substratoberfläche möglich ist.

Die bekannten Verfahren zur stromlosen Metallisierung von Werkstoffen bestehen somit aus verhältnismäßig vielen Verfahrensstufen und haben zudem den Nachteil, daß sie auf Substrate beschränkt sind, die wegen ihrer physikalischen Beschaffenheit oder des chemischen Aufbaues eine chemische oder physikalische Aufrauhung ermöglichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung einer neuen, schonenden und verfahrenstechnisch einfachen Methode zur Aktivierung von Substratoberflächen zum Zwekke der stromlosen Metallisierung, mit der auch schwer zu metallisierende Oberflächen mit einem gut haftenden Metallüberzug versehen werden können, vorzugsweise ohne vorheriges Ätzen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man zur Aktivierung metallorganische Verbindungen von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, deren organischer Teil über die zur Metallbindung erforderlichen Gruppen hinaus, wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweist.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zum Aktivieren von Substratoberflächen zum Zwecke der stromlosen Metallisierung, wobei die zu metallisierende Oberfläche

mit einer in einem Lösungsmittel, insbesondere einem organischen Lösungsmittel homogen verteilten organometallischen Verbindung von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente benetzt, das Lösungsmittel entfernt und die an der zu metallisierenden Oberfläche haftende organometallische Verbindung reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Teil der metallorganischen Verbindung über die zur Metallbindung erforderlichen Gruppen hinaus wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweist.

Mit der weiteren funktionellen Gruppe wird eine sehr gute Haftfestigkeit auf der Substratoberfläche erreicht, wobei diese Haftfestigkeit auf eine chemische Reaktion mit der Substratoberfläche oder auf eine Adsorption zurückgehen kann.

Besonders geeignet für eine chemische Verankerung des Aktivators an der Substratoberfläche sind funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Carbonestergruppen, Carbonamid- und Carbonimidgruppen, Aldehyd- und Ketongruppen, Ethergruppen, Sulfonamidgruppen, Sulfonsäuregruppen und Sulfonatgruppen, Sulfonsäurehalogenidgruppen, Sulfonsäureestergruppen, halogenhaltige heterocyclische Reste, wie Chlortriazinyl-, -pyrazinyl-, -pyrimidinyl- oder -chinoxalinylgruppen, aktivierte Doppelbindungen, wie bei Vinylsulfonsäure- oder Acrylsäurederivaten, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Isocyanatgruppen, Olefingruppen und Acetylengruppen sowie Mercaptogruppen und

Epoxidgruppen, ferner höherkettige Alkyl- oder Alkenylreste ab C_8, insbesondere Olein-, Linolein-, Stearin- oder Palmitingruppen.

Wenn keine Verankerung durch eine chemische Reaktion stattfindet, kann die Haftfestigkeit auch durch Absorption der organometallischen Aktivatoren an der Substratoberfläche bewirkt werden, wobei als Ursachen für die Adsorption z.B. Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waalssche-Kräfte infrage kommen.

Es ist zweckmäßig, die die Adsorption hervorrufenden funktionellen Gruppen auf das jeweilige Substrat abzustimmen. So verbessern z.B. langkettige Alkyl- oder Alkenyl-Gruppen im Aktivatormolekül die Haftfestigkeiten auf Substraten aus Polyethylen oder Polypropylen. Zur Metallisierung von Gegenständen auf Polyamid- oder Polyesterbasis sind dagegen Aktivatoren mit beispielsweise zusätzlichen Carbonyl- oder Sulfon-Gruppen besonders günstig.

Besonders geeignet für eine Verankerung des Aktivators an der Substratoberfläche durch Adsorption sind funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen, Carbonsäureanhydridgruppen.

Die für die Metallbindung erforderlichen Gruppen des organischen Teiles der metallorganischen Verbindung sind an sich bekannt. Es handelt sich zum Beispiel um C-C- oder C-N-Doppel- und Dreifachbindungen und um Gruppen, die einen Chelat-Komplex ausbilden können, z.B. OH-, SH-, CO-, CS- oder COOH-Gruppen.

Die organometallische Verbindung kann in dem organischen Lösungsmittel beispielsweise gelöst oder dispergiert sein, es kann sich auch um eine Anreibung der organometallischen Verbindungen mit dem Lösungsmittel handeln.

Wenn die organometallische Verbindung Liganden enthält, die eine chemische Fixierung auf der Substratoberfläche ermöglichen, kann eine Aktivierung auch aus wäßriger Phase möglich sein.

Ohne den Umfang der Erfindung einzuschränken, empfiehlt sich jedoch, bei der Durchführung des Verfahrens im technischen Maßstab folgende Bedingungen einzuhalten:

1. Die verwendeten metallorganischen Verbindungen sollten an der Luft und gegenüber Feuchtigkeit stabil sein. Sie sollten in organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Wasser aber schwach löslich sein. Sie sollten außerdem mit gebräuchlichen Reduktionsmitteln zu einer bei der stromlosen Metallisierung katalytisch wirksamen Verbindung reduzierbar sein.

2. Die Lösungen der metallorganischen Verbindungen in organischen Lösungsmitteln sollten an der Luft und gegenüber Feuchtigkeit stabil sein.

3. Das organische Lösungsmittel sollte leicht entfernbar sein.

4. Bei der Reduktion der organometallischen Verbindung dürfen keine Liganden frei werden, die die Metallisierungsbäder vergiften.

5. Die reduzierten aktiven Keime sollten in wäßriger Lösung fest an der Oberfläche haften, um eine Zersetzung der Bäder durch eingeschleppte Metalle zu verhindern.

Das erfindungsgemäß neue Verfahren wird im allgemeinen folgendermaßen durchgeführt:

Eine metallorganische Verbindung von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Cu, Ag, Au, Pd und Pt mit zusätzlicher funktioneller Gruppe wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Selbstverständlich können auch Mischungen von Verbindungen eingesetzt werden. Die Konzentration an metallorganischer Verbindung soll zwischen 0,01 g und 10 g pro Liter betragen, kann aber in besonderen Fällen auch darunter oder darüber liegen.

Als organische Lösungsmittel sind besonders polare, protische und aprotische Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Aceton, Methylethylketon, Butanol, Ethylenglykol und Tetrahydrofuran geeignet.

Selbstverständlich können auch Gemische obiger Lösungsmittel und Verschnitte mit anderen Lösungsmitteln, wie Benzin, Ligroin, Toluol, usw. verwendet werden. Mit diesen Lösungen werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Oberflächen der zu metallisierenden Substrate benetzt, wobei die Einwirkungsdauer vorzugsweise

1 Sekunde bis 10 Minuten beträgt. Besonders geeignet sind dazu Verfahren wie das Eintauchen des Substrats in die Lösungen oder das Besprühen von Substratoberflächen mit den Aktivierungslösungen. Selbstverständlich ist es bei dem neuen Verfahren auch möglich, die Aktivierungslösungen durch Stempeln oder durch Druckverfahren aufzubringen.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich z.B. Stähle, Titan, Glas, Quarz, Keramik, Kohlenstoff, Papier, Polyethylen, Polypropylen, ABS-Kunststoffe, Epoxyharze, Polyester und textile Flächengebilde, Fäden und Fasern aus Polyamid, Polyester, Polyolefinen, Polyacrylnitril, Polyvinylhalogeniden, Baumwolle und Wolle, sowie deren Mischungen oder aus Mischpolymerisaten der genannten Monomeren.

Nach der Benetzung wird das organische Lösungsmittel entfernt. Dabei werden niedrig siedene Lösungsmittel bevorzugt durch Verdampfen, z.B. im Vakuum entfernt. Bei höher siedenden Lösungsmitteln sind andere Verfahren, wie Extraktion mit einem Lösungsmittel, in dem die oragnometallischen Verbindungen unlöslich sind, angebracht.

Die so vorbehandelten Oberflächen müssen anschließend durch Reduktion aktiviert werden. Dazu können bevorzugt die in der Galvanotechnik üblichen Reduktionsmittel, wie Hydrazinhydrat, Formaldehyd, Hypophosphit oder Borane verwendet werden. Natürlich sind auch andere

Reduktionsmittel möglich. Bevorzugt wird die Reduktion in wässriger Lösung durchgeführt. Es sind aber auch andere Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Kohlenwasserstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können auch Suspensionen oder Aufschlämmungen der Reduktionsmittel verwendet werden.

Die so aktivierten Oberflächen können direkt zur stromlosen Metallisierung eingesetzt werden. Es kann aber auch erforderlich sein, die Oberflächen durch Spülen von den Reduktionsmittelresten zu reinigen.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Reduktion im Metallisierungsbad gleich mit dem Reduktionsmittel der stromlosen Metallisierung durchgeführt wird. Diese Ausführung stellt eine bisher nicht mögliche Vereinfachung der stromlosen Metallisierung dar. Diese ganz einfache Ausführungsform besteht nur noch aus den drei Arbeitsgängen: Eintauchen des Substrates in die Lösung der organischen Verbindung, Verdampfen des Lösungsmittels und Eintauchen der so aktivierten Oberflächen in das Metallisierungsbad (Reduktion und Metallisierung).

Diese Ausführungsform ist ganz besonders für aminboranhaltige Nickelbäder oder formalinhaltige Kupferbäder geeignet.

Als in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Metallisierungsbäder kommen bevorzugt Bäder mit Nickelsalzen, Cobaltsalzen, Kupfersalzen, Gold- und Silbersalzen oder

deren Gemische untereinander oder mit Eisensalzen in Betracht. Derartige Metallisierungsbäder sind in der Technik der stromlosen Metallisierung bekannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, auch ohne vorheriges Ätzen der Substratoberfläche, eine haftfeste Metallabscheidung durch die nachfolgende stromlose Metallisierung zu ergeben.

Andererseits ist es häufig von Vorteil, die Substratoberflächen durch Behandlung mit geeigneten Lösungsittel anzuquellen bzw. anzulösen, ohne dabei - wie bei der Ätzung - die Polymersubstrate wesentlich chemisch zu verändern oder gar abzubauen.

Solche Verfahren sind allgemein bekannt und beispielsweise in der folgenden Patentliteratur beschrieben: US-PS 3 574 070, 3 445 350, und 3 574 070 sowie GB-PS 1 124 556.

Nach einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Aktivierung und die Anquellung bzw. das Anlösen in einem Arbeitsgang durchgeführt, indem man die zur Aktivierung verwendete metallorganische Verbindung in solchen Lösungsmittelsystemen, die aus Quellbzw. Lösungsmitteln für das zu metallisierende Polymersubstrat bestehen, homogen verteilt.

Die metallorganischen Aktivatoren können dabei in Form von echten Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen vorliegen.

Durch die Einwirkung der Aktivatorsysteme mit ihrer charakteristischen Quellwirkung auf die Substrate wird eine Art "Haftbekeimung" erzielt, die man sich vielleicht so vorstellen kann, daß dabei an der Substratoberfläche den Aktivierungskeimen zugängliche Zwischenräume entstehen, an denen die bei der stromlosen Metallisierung abgeschiedenen Metalle verankert sind.

Die durch die "quellende Haftbekeimung" hervorgerufene Oberflächenveränderung macht sich durch eine Veränderung der Lichttrennung, Trübung, Lichtdurchlässigkeit (bei durchsischtigen Folien und Platten), Schichtdickenveränderung oder bei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Form von Rissen, Kavernen oder Vakuolen bemerkbar.

Die für das jeweilige zu metallisierende Polymersubstrat geeigneten Quellmittel müssen von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermittel werden. Ein Quellmittel verhält sich dann optimal, wenn es innerhalb vernünftiger Zeiten die Oberflächen der Substrate anquellt, ohne das Substrat völlig aufzulösen oder auch nur dessen mechanische Eigenschaften wie Kerschlagfestigkeit negativ zu beeinflussen und ohne die metallorganischen Aktivatoren zu verändern.

Geeignete Quellmittel sind außerdem in der obengenannten Patentliteratur angegebenen Lösungsmittel beispielsweise die sogenannten ⊛-Lösungsmittel bzw. ihre Verschnitte mit Fällungsmitteln, wie etwa ein "Polymer Handbook" J. Brandrup et al, New York, IV, 157-175, (1974) beschrieben sind.

Geeignete Quell- bzw. Lösungsmittel sind niedere und höhere Alkohole, Aldehyde, Ether, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe, einfache oder gesättigte Kohlenwasserstoffe, organische Säuren, Estern bzw. ihre halogenierten Derivate, flüssige Gase wie Butan, Propylen, 1,4 cis-Butadien.

Selbstverständlich können auch Gemische dieser Lösungsmittel und Verschnitte mit anderen Lösungsmitteln, wie Benzin, Ligroin, Toluol, n-Hexan usw. verwendet werden. Um eine bessere Wechselwirkung zwischen der Substratoberfläche und dem Haftbekeimungsmedium zu erzielen, können solche Medien mit organischen und/oder anorganischen Zusatzstoffen versehen werden. Hierzu sind anionische Emulgatoren, wie z.B. Alkalisalze von Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Salze von Sulfonsäuren, die auf der Basis von 6 - 20 Kohlenstoff-Atome enthaltenden Parafinen durch Sulfochlorierung hergestellt werden; nicht-ionogene Emulgatoren, die beispielsweise durch Ethoxylierung von langkettigen Alkohlen oder Phenolen herstellbar sind; kationische Emulgatoren, wie z.B. Salze langkettiger, besonders ungesättigter Amine mit 12 bis 20 C-Atomen oder quarterne Ammoniumverbindungen mit langkettigen Olefinen oder Parafinestern;

Schutzkolloide auf der Basis von makromolekularen Verbindungen, wie z.B. Gelatine, Pektine, Alginate, Methylcellulose, ionische und neutrale Polyurethandispersionen bzw. ihre oligomeren Derivate, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon, Polymethylvinylacetat; feinverteilte wasserlösliche Mineralien wie Tonerde, Kieselgur, Calciumphosphate; Alkali- und Erdalkalisalze $CaCl_2$, $MgSO_4$, K_3PO_4 gut geeignet.

Die Menge der oben aufgeführten Zusatzstoffe kann, bezogen auf vorliegendes Medium von 0,01 - 20 Gew.-% variiert werden.

Zur Erhöhung der Beständigkeit der organometallischen Aktivatoren in den organischen Medien kann es notwendig sein, diese zusätzlich mit bis zu 10 % an Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Tetramethylharnstoff anzureichern.

Zur Erhöhung der Haftbekeimungswirkung der organischen Medien kann es erforderlich sein, diese zusätzlich mit anoragnischen Verbindungen wie Cl_2, HCl, H_2O, HF, HJ, H_2SO_4, H_3PO_4, H_3PO_3, H_3SO_3, Borsäuren, NaOH oder KOH zu versetzen. Ihre Menge kann von 0,1 bis 30 Gew.-% (bezogen auf das jeweilige Medium) variiert werden, wobei die Zusätze an anoragnischen Verbindungen in einigen Fällen darüber oder darunter liegen können. Um eine gleichmäßige Verteilung dieser anorganischen Zusätze in den organischen Medien zu erreichen, kann es erforderlich sein, diesen geringe Mengen an Wasser als Lösungsvermittler zuzusetzen.

Mit diesen Medien werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Oberflächen der zu metallisierenden Substrate benetzt, wobei die Einwirkungsdauer vorzugsweise 1 Sekunde bis 90 Minuten beträgt. Besonders geeignet sind dazu Verfahren wie das Eintauchen des Substrates in die Medien oder das Besprühen, das Aufdampfen von Substratoberflächen mit den Aktivierungsmedien.

Weiterhin ist es bei diesem Haftbekeimungsverfahren auch möglich, die Aktivierungslösungen durch Stempeln oder durch Druckverfahren aufzubringen.

Die erfindungsgemäße Haftbekeimung kann bei Temperatur von -20°C bis 100°C durchgeführt werden, wobei niedrige Temperturen bei niedrig siedenden Lösungsmitteln und chemisch leicht angreifbaren Substraten bevorzugt angewendet werden, wogegen chemisch resistente Substrate höhere Temperaturen erfordern. In Ausnahmefällen kann eine Haftbekeimung auch bei niedrigeren oder höheren Temperaturen ab -20°C bzw. 100°C durchgeführt werden. Bevorzugt werden Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Nach der Benetzung der Substratoberflächen wird das Lösungsmittel wie oben beschrieben entfernt.

Um die Abscheidungsgeschwindigkeit der Metallisierungsreaktion zu erhöhen, kann eine zusätzliche Aktivierung der Substratoberflächen im Aktivierungsmedium, welches für das Polymermaterial ein Fällungsmittel ist, vorgenommen werden. Solche Fällungsmittel sind bekannt und können aus dem bereits angegebenen "Polymer Handbook", IV, 241-267 entnommen werden.

Beispiel 1

Ein 10 x 10 cm großes Quadrat eines Gestrickes aus einem Polyesterpolymerisat (100 % Polyethylenterephthalat) wird bei Raumtemperatur 10 Sekunden in ein Aktivierungsbad, welches aus 0,4 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-anhydrid-palladium(II)chlorid und 1 l CH_2Cl_2 angesetzt wird, getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und dann 10 Minuten in einem wäßrigen alkalischen Vernickelungsbad, das in 1 l 3,5 g Dimethylaminboran, 30 g Nickelchlorid und 10 g Citronensäure enthält und mit konz. Ammoniaklösung auf pH 8,2 eingestellt ist, stromlos vernickelt. Nach etwa 60 Sekunden beginnt sich die Oberfläche metallisch glänzend zu färben und nach 10 Minuten waren 12 g/m^2 abgeschieden worden.

Beispiel 2

Eine 150 x 100 mm große spritzgegossene ABS-Platte Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pfropfcopolymerisat) wird in einer wäßrigen 15 Gew.-%igen Natriumhydroxidlösung entfettet, mit destilliertem Wasser neutralisiert, 30 Sekunden in eine Aktivierungslösung von 0,8 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid-silber-(I)-nitrat in 1 l Methanol getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und dann gemäß Beispiel 1 vernickelt. Bereits nach 60 Sekunden ist der Probekörper mit einer sehr feinen Nickelschicht bedeckt. Nach ca. 10 Minuten hat die chemische Nickelschicht eine mittlere Stärke von ca. 0,20 µm. Nachdem der Probekörper dem chemischen Metallisierungsbad

entnommen, mit destilliertem Wasser gespült wurde, wurde er als Kathode in einen galvanischen Kupferbad geschaltet und bei 0,5 A/dm^2 in 30 Minuten galvanisch auf eine Stärke von ca. 6,6 µm verstärkt.

Beispiel 3

Ein 120 x 120 mm großes Quadrat eines Baumwoll-Gewebes wird 20 Sekunden gemäß Beispiel 1 aktiviert und dann vernickelt. Man erhält ein metallisch glänzendes Stoffstück mit einer Metallauflage von etwa 11 Gew.-% Nickel.

Beispiel 4

Ein 35 x 100 mm großes Rechteck aus einer Polyesterfolie wird 20 Sekunden gemäß Beispiel 1 aktiviert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 7 Minuten vernickelt. Man erhält eine metallisch glänzende Folie mit einem 0,15 µm starken Nickel.

Beispiel 5

Ein 40 x 60 mm großes Rechteck einer aufgerauhten Polycarbonatfolie mit 10 Gew.-% Polybutadienanteil wird in eine Lösung von 0,5 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydridpalladium-dichlorid in 1 l Methanol getaucht, getrocknet und dann gemäß Beispiel 1 vernickelt.

Nach 7 Minuten war eine haftende, metallisch glänzende ca. 0,2 µm starke Nickelschicht abgeschieden worden. Diese Schicht wurde in einem galvanischen Kupferbad als

Kathode geschaltet und bei 1,0 Ampere innerhalb von 30 Minuten auf 30 µm mit galvanischem Kupfer verstärkt. Das galvanische Kupferbad wird aus 200 g $CuSO_4$ und 30 g H_2SO_4 (96 %ig), mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt, angesetzt.

Beispiel 6

Ein 150 x 150 mm großes Quadrat eines Baumwoll-Gewebes wird 30 Sekunden in eine Lösung von 0,5 g Isobutylvinyletherpalladiumdichlorid in 1 l 1,1,1-Trichlorethan getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und dann 20 Minuten in einem Nickelbad gemäß Beispiel 1 vernickelt.

Nach etwa 20 Sekunden beginnt sich die Oberfläche dunkel zu färben und nach 10 Minuten war eine metallisch glänzende Nickelschicht abgeschieden worden.

Beispiel 7

Ein 100 x 100 mm großes Quadrat einer glasfaserverstärkten Epoxidharzplatte wird mit einer Lösung von 0,6 g Isobutylvinyletherpalladiumdichlorid in 1 l 1,1,1-Trichlorethan besprüht, bei Raumtemperatur getrocknet und dann in einem chemischen Nickelbad gemäß Beispiel 1 vernickelt. Bereits nach ca. 30 Sekunden beginnt sich die Oberfläche der Platte dunkel zu färben, nach 60 Sekunden ist sie mit einer feinen Nickelschicht bedeckt und nach ca. 10 Minuten hat die chemisch abgeschiedene

Nickelschicht eine Stärke von ca. 0,2 µm.

Beispiel 8

Ein 150 x 50 mm großes Rechteck eines Polyethylenkunststoffteiles wird in ein Aktivierungsbad, das aus 0,75 g 9-Octadecen-1-olpalladiumdichlorid und 1 l 1,1,1-Trichlorethan angesetzt wird, getaucht und dann in einem chemischen Nickelbad gemäß Beispiel 1 vernickelt.

Man erhält ein metallisch glänzendes Kunststoffteil, welches in einem galvanischen Halbglanznickelbad als Kathode geschaltet bei 50°C und 1 Ampere in 30 Minuten auf eine Stärke von ca. 8,1 µm verstärkt wird.

Die in den Beispielen verwendeten metallorganischen Verbindungen werden wie folgt erhalten:

4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid-palladium(II)-chlorid:

4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid wird in der dreifachen Menge Dimethylformamid gelöst, im Verlaufe von 2 Stunden mit der äquimolaren Menge Acetonitrilpalladiumdichlorid bei 40°C versetzt. Dimethylformamid und Acetonitril werden bei 45°C/25 mbar abdestilliert. Man erhält mit 90 %iger Ausbeute einen bräunlichen Feststoff vom Schmelzpunkt 53-54°C.

Isobutylvinyletherpalladiumdichlorid wird in analoger Weise aus dem Acetonitrilpalladiumdichlorid und Isobutylvinylether erhalten, Schmelzpunkt: 57-60°C.

Beispiel 9

Eine Kunststoffplatte aus Polyamid 6/6 mit den Abmessungen 15 x 10 cm und 3 mm Dicke wird in 25 %-iger Natronlauge bei Raumtemperatur entfettet. Anschließend wird die Kunststoffplatte eine Minute in eine Haftbekeimungslösung getaucht, die 67,5 Vol.-% Methanol, 22,5 Vol.-% Methylenchlorid, 10 % Chloralhydrat und 0,3 g/l Butadienpalladiumchlorid enthält. Das so aktivierte Substrat wird getrocknet und anschließend in ein stromloses Vernickelungsbad getaucht, das 25 g/l Nickelchlorid, 3 g/l Dimethylaminboran, 10 g/l Citronensäure enthält und mit Ammoniak auf pH 7,9 eingestellt wurde. Nach 20 Minuten ist eine gleichmäßige glänzende Nickelschicht abgeschieden. Die Haftfestigkeit, bestimmt durch die Abzugskraft nach DIN 53494, beträgt 7,7 N/2,5 cm.

Beispiel 10

Eine Kunststoffplatte gemäß Beispiel 9 wird bei Raumtemperatur in 25 %-iger Natronlauge entfettet. Anschließend wird sie 5 Minuten in eine Haftbekeimungslösung getaucht, die aus 72,5 Vol.-% Dimethylformamid, 22,5 Vol.-% Wasser, 5 Vol.-% 37 %-ige wässrige HCl und 0,3 g/l Butadienpalladiumdichlorid besteht. Anschließend wird die Probe 60 Minuten in einem Metallisierungsbad gemäß Beispiel 9 vernickelt. Man erhält eine gleichmäßige, matte Nickeloberfläche, bei der die Abzugskraft nach

DIN 53494 nicht mehr bestimmbar ist, da die Haftfestigkeit der galvanisch verstärkten Nickelschicht höher ist als die Zerreißfestigkeit des Metallfilmes.

Beispiel 11

Eine Polyamid 6/6-Platte gemäß Beispiel 9 wird bei Raumtemperatur mit 25 %-iger Natronlauge entfettet. Anschließend wird die Platte 10 Minuten in eine Lösung getaucht, die in 80 Vol.-% Methanol und 20 Vol.-% Methylenchlorid, 40 g/l Calciumchlorid und 0,3 g/l Butadienpalladiumchlorid enthält. Danach wird die Platte mit einem Tuch getrocknet und anschließend in einem Metallisierungsbad gemäß Beispiel 9 20 Minuten lang vernickelt. Man erhält eine gleichmäßige, glänzende Nickelschicht. Eine Haftfestigkeit nach galvanischer Verstärkung ist auch an dieser Probe nicht bestimmbar, da die erforderliche Abzugskraft höher ist als die Zerreißfestigkeit der Metallauflage.

Beispiel 12

Eine Prüfplatte 10 x 15 cm, 3 mm Schichtdicke, eines mit 10 % mineralverstärkten Polyamid 6-Kunststoffs wird bei Raumtemperatur mit 25 %-iger Natronlauge entfettet. Anschließend wird die Platte 1 Stunde lang in eine Lösung getaucht, die pro Liter Methanol, 100 g Calciumchlorid und 0,3 g Bis-(Alylpalladium)dichlorid enthält. Die Platte wird mit Methanol gewaschen, getrocknet und an-

schließend in ein stromloses Vernickelungsbad gemäß Beispiel 9 getaucht. Nach 20 Minuten hat sich eine gleichmäßige, matte Nickelschicht abgeschieden. Nach galvanischer Verstärkung ist die Abzugskraft der Metallauflage höher als die Zerreißfestigkeit der Metallschicht.

Beispiel 13

Eine Polymerplatte aus Polyamid 6 mit 30 Gew.-% Glasfasern wird bei Raumtemperatur (RT) in 20 %-iger Natronlauge entfettet. Anschließend wird sie 8 Minuten in eine Haftbekeimungslösung getaucht, die aus 40 Gew.-% Salzsäure (reinst 37 %-ig), 60 Gew.-% Methanol und 0,9 g/l 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid-palladium(II)-chlorid besteht. Anschließend wird die Probe 20 Minuten in einem Metallisierungsbad, welches 30 g/l Nickelsulfat, 3,8 g/l Dimethylaminobroran, 10 g/l Citronensäure enthält und mit konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung auf pH 7,6 eingestellt wird, vernickelt. Die Haftfestigkeit der Metallauflage, die durch die Abzugskraft nach DIN 53494 bestimmt wird, beträgt ~6N/2,5 cm.

Beispiel 14

Eine Polymerplatte aus Polyamid 6 mit 35 Gew.-% Butadienpfropfpolymerisat wird bei RT in 15 %-iger Natronlauge entfettet. Anschließend wird sie 10 Minuten in einem Bad, welches aus 90 g HCl (reist 37 %-ig), 410 g Ethylenglykol und 0,5 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid-palladium-(II)-chlorid angesetzt wird, akti-

viert und dann in einem Metallisierungsbad nach Beispiel 13 im Verlaufe von 20 Minuten metallisiert. Nach galvanischer Verstärkung ist die Abzugskraft der Metallauflage höher als die Zerreißfestigkeit der Metallschicht.

Beispiel 15

Eine Prüfplatte 10 x 10 cm, 3 mm Schichtdicke, eines ABS-(Acrylnitril-Butadien-Styrol)-Kunststoffes wird bei RT mit 22 %-iger NaOH-Lösung entfettet. Anschließend wird die Platte 10 Minuten in eine Lösung getaucht, die 700 ml Methanol, 100 ml Acetessigester, 50 ml DMF (Dimethylformamid) und 0,9 ml 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid-palladium-(II)-chlorid enthält. Die Platte wird mit Methanol gewaschen, getrocknet und anschließend in einem stromlosen Vernickelungsbad gemäß Beispiel 13 neutralisiert. Nach 25 Minuten hat sich eine gleichmäßige, matte Ni-Auflage abgeschieden. Die Haftfestigkeit, bestimmt durch die Abzugskraft nach DIN 53494, beträgt 5N/2,5 cm.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aktivieren von Substratoberflächen zum Zwecke der stromlosen Metallisierung, wobei die zu metallisierende Oberfläche mit einer in einem Lösungsmittel homogen verteilten organometallischen Verbindung von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente benetzt, das Lösungsmittel entfernt und die an der zu metallisierenden Oberfläche haftende organometallische Verbindung reduziert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Teil der metallorganischen Verbindung über die zur Metallbindung erforderlichen Gruppe hinaus wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weitere funktionelle Gruppen Carbonsäuregruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Carbonestergruppen, Carbonamid- und Carbonimidgruppen, Aldehyd- und Ketongruppen, Ethergruppen, Sulfonamidgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfonatgruppen, Sulfonsäurehalogenidgruppen, Sulfonsäureestergruppen, halogenhaltige heterocyclische Reste, aktivierte Doppelbindungen, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Isocyanatgruppen, Olefingruppen, Acetylengruppen, Mercaptogruppen, Epoxidgruppen oder höherkettige Alkyl- oder Alkenylgruppen ab C_8 sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlichen funktionellen Gruppen Carbonsäure- und Carbonsäureanhydridgruppen sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organometallische Verbindung in dem Lösungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 10 g/l gelöst oder dispergiert ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein reines organisches Lösungsmittel oder Gemische bzw. Verschnitte aus mehreren organischen Lösungsmitteln ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu metallisierenden Substratoberflächen ohne vorheriges Ätzen aktiviert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratoberflächen mit einem Quellmittel behandelt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bzw. 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Quellmittel in dem Aktivierungsbad befindet.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bzw. 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Quellmittel ⊖-Lösungsmittel oder deren Verschnitte mit Fällungsmitteln verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bzw. 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Quellmittel zusätzlich Emulgatoren und/oder wasserlösliche Mineralien- vorzugsweise $CaCl_2$ bzw. organische und/oder anorganische Säuren wie HCl, CH_3COOH, CNOOH enthalten.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0081129
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

EP 82110736.4

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	DE - B2 - 2 527 096 (LONDON LABORATORIES LTD. CO.) * Ansprüche; Beispiele * --	1,2,6	C 23 C 3/00 C 23 C 17/00
X	DE - A - 1 521 445 (PHOTOCIRCUITS CORPORATION) * Seiten 3,4; Ansprüche * --	1-10	
X	CH - A - 592 160 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) * Tabelle; Beispiele; Ansprüche * --	1-4	
X	CH - A - 564 093 (PHOTOCIRCUITS DIVISION OF KOLLMORGEN CORPORATION) * Spalte 1, Zeile 30 - Spalte 2, Zeile 11; Beispiele; Ansprüche * ----	1-4,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 23 C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	02-02-1983	SLAMA

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPA Form 1503 03 82