



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>2</sup>: C 23 C 3/02  
C 08 K 9/02



**PATENTSCHRIFT** A5

11

**616 454**

21 Gesuchsnummer: 3885/76

22 Anmeldungsdatum: 29.03.1976

30 Priorität(en): 08.04.1975 US 566611

24 Patent erteilt: 31.03.1980

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 31.03.1980

73 Inhaber:  
Kollmorgen Corporation, Glen Cove/NY (US)

72 Erfinder:  
Edward Joseph Leech, Oyster Bay/NY (US)

74 Vertreter:  
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

**54 Verfahren zur Herstellung von auf die stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkenden Füllstoffen für Isolierstoffe.**

57 Auf die stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkende Füllstoffe für Isolierstoffe, wie Kunstharze, werden erhalten, indem man eine Lösung einer reduzierbaren Verbindung eines Metalles, das die gewünschte katalytische Wirkung ausübt, auf der Oberfläche des Füllstoffes absorbiert und durch Einwirkung von Hadrazin in die aktive Form umwandelt. Bevorzugte Metalle sind die Edelmetalle. Der erhaltene Füllstoff wird zu einem Ausgangsmaterial zur Herstellung des Isolierstoffgegenstandes zugesetzt, um einen durch und durch für die Metallabscheidung aus stromlosen Bädern katalysierten Isolierstoff zu bilden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von auf die stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkenden Füllstoffen für Isolierstoffe, beispielsweise als Zusatz zu Kunstharzen bzw. Kunststoffgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung einer reduzierbaren Verbindung eines Metalles, das auf die stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkt, auf der Oberfläche des Füllstoffes absorbiert und anschliessend durch Einwirkung von Hydrazin in die katalytisch wirksame Form umgewandelt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrazin in Form einer wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat verwendet wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung der Metallverbindung eine Edelmetallsalzlösung ist.

4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Edelmetallsalzlösung ein Palladiumsalz oder ein Silbersalz oder eine Mischung von Palladium- und Silbersalz enthält.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff aus fein gemahlener Tonerde, vorzugsweise Kaolin, besteht.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der katalytische Füllstoff abgetrennt und getrocknet wird.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

a) Herstellung eines Polyäthylenglykol/Wassergemisches;

b) Zugabe des Füllstoffmaterials zu dieser Mischung;

c) Zugabe der reduzierbaren Metallverbindung, vorzugsweise einer Lösung einer Edelmetallverbindung und Vermischen derselben;

d) Zugabe von Hydrazin, vorzugsweise von Hydrazinhydrat in Wasser, und

e) Trocknen, vorzugsweise Sprühtrocknen, des so entstandenen katalytischen Füllstoffes.

8. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus einem für die Metallabscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern durch und durch katalysierten Isolierstoff, dadurch gekennzeichnet, dass ein nach Patentanspruch 1 hergestellter Füllstoff dem Ausgangsmaterial zur Herstellung des Isolierstoffgegenstandes zugesetzt wird.

9. Verfahren nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der katalytisch wirksame Füllstoff in einem Kunstharzgemisch bzw. Kunststoffgemisch gleichmässig verteilt wird, und dass dieses Isolierstoff/Füllstoffgemisch zur Herstellung von durchweg katalysierten Gegenständen bzw. zum Imprägnieren von Schichtstoffen zu deren Herstellung verwendet wird.

10. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Kunstharz ein Epoxyharz bzw. ein Phenolharz oder Gemische derselben verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Patentansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoffanteil zwischen 0,0005 und 80, vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht, des Isolierstoffes beträgt, und dass der Füllstoff nach dem Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 7 hergestellt wurde.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Isolierstoff mit metallisierten oder wenigstens teilweise metallisierten Oberflächen, insbesondere auch von mit Löchern versehenen Isolierstoffkörpern, deren Lochinnenwandungen mit einem Metallbelag versehen

sind.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, festhaftende Metallüberzüge auf Kunststoffgegenständen in der Weise herzustellen, dass ein katalytisch wirksamer Füllstoff dem zu deren Herstellung dienenden Kunstharzgemisch beigemischt wird. Der an den Oberflächen einschliesslich der Lochinnenwandungen freiliegende oder freigelegte katalytisch wirksame Füllstoff bewirkt die Abscheidung einer festhaftenden Metallschicht der Isolierstoffunterlage aus stromlos Metall abscheidenden Bädern.

Katalytisch wirksame Füllstoffe werden in der Regel hergestellt, indem man geeignete Trägermaterialien mit Edelmetallsalzlösungen in Kontakt bringt und durch darauffolgende Behandlung mit einer Zinnchloridlösung mit katalytisch wirksamen Keimen versieht. Als Füllstoffe eignen sich neben Harzen und Kunststoffen auch anorganische Stoffe wie Aluminiumsilikat, Silikagel, Tonerden, Kaolin und ähnliche Stoffe.

Die Anmelderin hat festgestellt, dass Zinn(II)salzlösungen bei der Herstellung katalytisch wirksamer Füllstoffe beträchtliche Nachteile mit sich bringen. Erstens finden sich regelmässig Reste nicht umgewandelten Edelmetallsalzes im Endprodukt, was einen Verlust an ausnutzbarem Edelmetall zur Folge hat. Weiterhin bewirken diese Metallsalzlückstände eine Verringerung der Wirksamkeit der den Kunststoffen beigefügten Härter, die in der Regel zur Gruppe der Amine gehören.

Zweitens resultiert aus der Verwendung von Zinnverbindungen wie Zinnchlorür, dass sich im katalytischen Füllstoff auch Zinn findet, wodurch die katalytische Wirksamkeit des Füllstoffes stark herabgesetzt wird.

Diese Nachteile werden bei erfindungsgemäss hergestellten Füllstoffen vermieden.

Erfindungsgemäss werden katalytische Füllstoffe folgendermassen hergestellt: Eine Lösung einer reduzierbaren Verbindung eines Metalles, das auf die stromlose Metallabscheidung katalytisch wirkt, wird auf der Oberfläche des Füllstoffes absorbiert und anschliessend durch Einwirkung von Hydrazin in die katalytisch wirksame Form umgewandelt.

Die Verwendung von Hydrazin oder Hydrazin abgebenden Verbindungen zur Reduktion der Metallverbindung hat ausserdem den Vorteil, dass die Kunststoffgemische, aus denen der Isolierstoff besteht, wesentlich schneller aushärtbar sind und zugleich die resultierenden Oberflächen wesentlich höhere katalytische Aktivität aufweisen, was zur vergrösserten Abscheidungsgeschwindigkeit in einem stromlos arbeitenden Bad führt.

Im folgenden soll das erfindungsgemässe Verfahren im Vergleich mit der bekannten Herstellweise für katalytische Füllstoffe näher beschrieben werden.

Bisher wurden katalytische Füllstoffe grundsätzlich folgendermassen hergestellt: Tonerde-Partikel werden in einer Palladiumsalzlösung aufgeschlämmt und anschliessend wird das auf den Partikeln absorbierte Palladiumsalz durch Behandlung mit einer Zinn(II)salzlösung in eine katalytisch wirksame Form umgewandelt.

Nach diesem Verfahren hergestellte Füllstoffe weisen relativ grosse Mengen unreaktiver bzw. katalytisch nicht nützlicher Palladiumsalze und Zinn auf.

Ein katalytischer Füllstoff nach dem bekannten Verfahren wurde wie folgt hergestellt:

60 0,68 kg Polyäthylenglykol («Carbowax 6000», Hersteller: Union Carbide) werden in 68 l Wasser in einem mit Polyäthylen ausgekleideten Behälter gelöst; 68 kg Aluminiumsilikat Tonerde («ASP400P», Hersteller: Englehard) werden zugegeben und alles zu einer einheitlichen Masse verrührt; 341 ml Palladiumchlorid/HCl-Lösung (Hersteller: Englehard, 0,241 g/ml Palladium-Gehalt) werden sodann zugegeben und so lange verrührt, bis sich eine einheitliche Färbung einstellt.

In einem weiteren Behälter werden 600 ml 37%iger Schwe-

felsäure mit 10 l Wasser vermischt und 2891 g wasserfreies Zinnchlorür zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung des Zinn-salzes wird mit Wasser auf 15 l aufgefüllt.

1125 ml der Zinnchlorür-Lösung werden der zuvor bereite-ten Tonerde/Palladiumchlorid-Mischung zugegeben und so lange vermischt, bis eine einheitlich bräunliche Färbung ein-tritt. Schliesslich wird der Füllstoff, beispielsweise im Sprühver-fahren, getrocknet. Der resultierende graue, einen bräunlichen Schimmer aufweisende Füllstoff ergibt die folgende Analyse (Tabelle I).

Tabelle I

pH	3,8
Zinngehalt	1300 ppm (Gew.-Teile auf eine Million)
Pd°	950 ppm (Gew.-Teile auf eine Million)
PdCl <sub>2</sub>	390 ppm (Gew.-Teile auf eine Million)

Ein erfindungsgemässer katalytischer Füllstoff wird fol-gendermassen hergestellt:

## Beispiel 1

0,68 kg Polyäthylenglykol («Carbowax 6000», Hersteller: Union Carbide) werden in 68 l Wasser gelöst und 68 kg Tonerde («ASP400P», Hersteller: Englehard) zugegeben. Die Aufschlämmung wird so lange gemischt, bis die Mischung ein-heitlich ist; 341 ml einer Palladiumchlorid/HCl-Lösung (Her-steller: Englehard, 0,241 g/ml Palladium-Gehalt) werden sodann zugesetzt und so lange vermischt, bis sich eine einheitlich bräunliche Färbung einstellt (was etwa nach 2-3 Minuten der Fall ist). Unter andauerndem Rühren werden 85,5 ml einer 85%igen wässrigen Hydrazinhydratlösung zugegeben und so lange gemischt, bis sich eine einheitlich graue Färbung einstellt. Die Mischung wird sodann, vorzugsweise im Sprühverfahren, getrocknet. Das entstandene Produkt ist bis auf 0,1% wasser-frei. (Das Polyäthylenglykol wird nur verwendet, um die Sprüh-trocknung zu ermöglichen).

Der entstandene katalytische Füllstoff ergibt das folgende Analysenresultat (Tabelle II).

Tabelle II

pH	5,0
Zinn	nicht nachweisbar
Pd°	1340 ppm (Gew.-Teile auf eine Million)
Palladium-chlorid	nicht nachweisbar

Wie ein Vergleich der in den Tabellen I und II zusammenge-stellten Analysenergebnisse zeigt, ist der Pd° Gehalt des erfindungsgemässen Füllstoffes bei gleicher Ausgangsmenge an Edelmetall um 50% höher als der des bisher benutzten Füllstof-fes. Ausserdem enthält der erfindungsgemässe Füllstoff weder Zinn noch unreduziertes Palladiumchlorid. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Füllstoffes ist sein höherer pH Wert, der einen geringeren Zusatz an Härter zum Kunstharzgemisch erlaubt.

Probestücke aus zwei verschiedenen Kunstharzgemischen, wie sie für Schichtpressstoffe benutzt werden, wurden mit dem bisher bekannten sowie mit dem erfindungsgemässen Füllstoff versetzt. Die Probestücke wurden folgendermassen herge-stellt:

100 g Epoxyharz werden mit 12 g Methylendianilin als Här-temittel versetzt und 12 g katalytischer Füllstoff zugesetzt. Die erhaltene Mischung wird in eine zylindrische Form mit 5 cm Durchmesser gegossen.

Weiters wurden Schichtpressstoffmuster der Klassen FR-2 und FR-4 entsprechend den Vorschriften hergestellt, wobei

dem Kunstharz etwa 10 Gew.-% katalytischen Füllstoffs zuge-  
setzt wurden.

Alle Muster wurden vor dem Einbringen in ein stromlos Metall abscheidendes Bad mit Löchern von 1,7 mm Durchmes-  
5 ser versehen; die erzielten Ergebnisse zeigt Tabelle III.

Tabelle III

Muster	Erforderliche Zeit zur vollständigen Metallisierung der Lochinnenwand* (Std.)	
	Erfindungsgemässer Füllstoff	Vergleichs- Füllstoff
Epoxy Probestück	0,5	1,0
15 FR-4	2,5-3,0	4,5-5,0
FR-2	2,5-3,0	3,5-4,0

\* Zeitspanne bis zur visuellen Feststellung einer vollständigen Metallbedeckung der Lochinnenwand

## Beispiel 2

Ein weiterer katalytisch wirksamer Füllstoff nach der Erfin-  
dung wird unter Verwendung von Silber anstelle von Palladium  
hergestellt. Die Herstellung erfolgt entsprechend Beispiel 1 mit  
25 dem Unterschied, dass die 341 ml Palladiumchlorid/HCl-  
Lösung durch 129,5 g Silbernitrat ersetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen katalytisch wirk-  
samen Füllstoffe kann jede reduzierbare Metallverbindung ver-  
wendet werden, sofern diese von dem gewählten Füllstoffmate-  
rial absorbiert werden kann und das reduzierte Metall kataly-  
tisch wirksame Keime für die Metallabscheidung aus stromlos  
30 arbeitenden Bädern bildet.

Das verwendete Füllstoffmaterial ist vorzugsweise sehr  
feinkörnig; 90% des Füllstoffmaterials sollten ein 325-Maschen-  
35 Sieb passieren. Vorzugsweise werden als Füllstoff Kaolin oder  
ähnliche Aluminiumsilikate verwendet.

In einer speziellen Ausgestaltungsform der Erfindung kann  
der Füllstoff in ein kunstharzartiges Material eingearbeitet  
werden und dieses dann zur Imprägnierung eines Schichtpress-  
stoffes aus Papier, Holz, Fiberglas, Polyesterfasern oder ähnli-  
chem verwendet werden. Man wird in diesem Fall für gewöhn-  
lich so verfahren, dass man die Trägermaterialschichten durch  
Aufsprühen des Harzfüllstoffgemisches oder durch Tauchen in  
dieses imprägniert; anschliessend wird das Material im Ofen  
45 getrocknet, bis das Lösungsmittel verdampft ist, worauf die ein-  
zelnen Materialschichten zu einem Trägermaterial der  
gewünschten Schichtdicke gestapelt und verpresst werden.

Ein anderer Weg, zu füllstoffimprägniertem Material zu  
gelangen, besteht darin, dass man aus dem mit Füllstoff verse-  
50 henen, unpolymerisierten Harzgemisch die gewünschten Teile,  
etwa durch Giessen oder Extrudern formt oder Folien aus die-  
sem Material herstellt, um diese daraus mit gewünschten  
Trägermaterialien zum Schichtpressstoff zu verarbeiten. In  
jeder dieser Ausgestaltungsformen wird das Material durch  
55 und durch katalytische Eigenschaften besitzen. Wenn ein so  
hergestelltes Material mit Löchern oder Schlitzfenstern versehen  
wird, so sind die Loch- oder Schlitzwandungen für die Metallab-  
scheidung aus stromlos arbeitenden Bädern sensibilisiert.

Für die Herstellung des oben beschriebenen, mit katalytisch  
wirksamem Füllstoff imprägnierten Materials ist es in der  
60 Regel zweckmässig, den Füllstoff vor dem Einbringen in das  
Harzgemisch in einem Lösungsmittel aufzuschlämmen. Beim  
nachfolgenden Trocknungsprozess im Ofen wird das Lösungs-  
mittel wieder entfernt.

Nach einem anderen Verfahren kann das katalytisch wirk-  
same Füllstoffmaterial auch in trockener Form in das noch  
ungehärtete Harzgemisch eingearbeitet werden.

Das verwendete Basismaterial braucht keineswegs organi-

scher Natur zu sein. Anorganische Materialien wie Tonerden und Mineralien wie Keramik, Ferrit, Carborundum, Glas und glasverbundene Silikate sowie Steatite eignen sich ebenfalls zum Herstellen katalytisch gefüllter Basismaterialien. Im vorliegenden Fall soll als Füllstoff ein anorganisches Material wie ungebrannter Ton oder ähnliches verwendet werden.

Der Ausdruck «katalytisch» bedeutet in dieser Beschreibung einen Stoff, oder ein Material, das die Metallabscheidung aus stromlos arbeitenden Bädern bewirkt.

Unter den organischen Materialien zur Verwendung mit erfindungsgemässen Füllstoffen sollen insbesondere wärmeaushärtbare Kunstharze sowie thermoplastische Harze und Kunststoffe sowie Mischungen beider erwähnt werden.

Von den thermoplastischen Harzen sollen beispielsweise die folgenden genannt werden: Azetalharze, Akrylharze, Zelluloseabkömmlinge wie Äthylzellulose, Zelluloseazetat, Zellulosepropionat, Zelluloseazetat-Butyrat, Zellulosenitrat und ähnliche; sowie chlorierte Polyester; Nylon; Polyäthylen; Polypropylen; Polystyren; Styrengemische wie Akrylonitrilstyrencopolymere und Akrylonitrilbutadienstyrencopolymere; Polykarbonate; Polychlorotrifluoräthylen; Vinylpolymere und Copoly-

mere wie Vinylazetat, Vinylalkohol, Vinylbutyral, Vinylchlorid, Vinylchloridazetatcopolymer, Vinylidenchlorid und ähnliche.

Unter den wärmeaushärtbaren Harzen seien die folgenden erwähnt: Phthalate; Furane; Melamin-Formaldehyd; Phenolformaldehyd und Phenolfurfuralcopolymere allein oder in Verbindung mit Butadienakrylonitrilcopolymer oder Akrylonitrilbutadienstyrencopolymer; Polyacrylester; Silikone; Harnstoffformaldehyd; Epoxyharze; Allylharze; Phenolharze; Glyzerolphthalate; Polyester; und ähnliche.

Der katalytische Füllstoff kann in einem grossen Mengenbereich beigemischt werden, etwa von 0,0005 bis 80%. In der Regel wird ein Zusatz von 0,1-10% Gew.-% katalysierter Füllstoff im Verhältnis zum Trägermaterial den vorzugsweisen Bereich darstellen. Die zuzusetzende Menge hängt wesentlich von der Natur des mit dem Füllstoff versetzten Materials ab.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Füllstoffe können einem der oben beschriebenen, stromlos zu metallisierenden Materialien zugesetzt werden. Sodann werden gegebenenfalls Löcher angebracht und anschliessend werden die Lochwandungen sowie die erwünschten Oberflächenbezirke in einem stromlos Metall abscheidenden Bad metallisiert.