



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①① Veröffentlichungsnummer : **0 043 485**
B1

①②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
15.05.85

⑤① Int. Cl.⁴ : **C 23 C 18/18, C 23 C 18/28**

②① Anmeldenummer : **81104782.8**

②② Anmeldetag : **22.06.81**

⑤④ **Verfahren zur Aktivierung von Oberflächen für die stromlose Metallisierung.**

③⑩ Priorität : **04.07.80 DE 3025307**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
13.01.82 Patentblatt 82/02

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **15.05.85 Patentblatt 85/20**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
AT-B- 286 058
DE-A- 2 451 217
The Organic Chemistry of Palladium (1971), Vol. I,
Seite 137
Chemistry of Coordination Compounds (1956), J.C.
Ballar, Abschnitt 15, Seiten 487-508
Comprehensive Inorganic Chemistry (1975), Band 3,
Seite 1323
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑦③ Patentinhaber : **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

⑦② Erfinder : **Giesecke, Henning, Dr.**
Kalk-Muelheimer-Strasse 400'
D-5000 Koeln 80 (DE)
Erfinder : **Wolf, Gerhard Dieter, Dr.**
Wilhelm-Busch-Strasse 29
D-4047 Dormagen 5 (DE)
Erfinder : **Ebneth, Harold, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 61
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

EP 0 043 485 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von metallischen und nicht-metallischen Oberflächen zum Zweck der stromlosen Metallabscheidung.

Die bisher übliche Methode zur stromlosen Erzeugung von Metallüberzügen auf nichtleitenden oder halbleitenden Trägern besteht darin, daß man die Trägeroberfläche reinigt, nacheinander in ein Stannochlorid oder ein anderes Stannosalz enthaltendes Bad, und in ein Bad eines die Abscheidung des gewünschten Metalls katalysierenden Metallsalzes, z. B. Silbernitrat oder Goldchlorid, Palladiumchlorid oder Platinchlorid, eintaucht, um so katalytische Keimzentren zu bilden, wobei die Metallionen des Salzes zu Zentren des katalytischen Metalls durch die auf dem Träger absorbierten Stannioionen und/oder durch in dem stromlosen Metallsalzbad enthaltene Reduktionsmittel reduziert werden, und daß man dann das gewünschte Metall, z. B. Kupfer, Nickel oder Kobalt, durch Behandlung der katalysierten Oberfläche mit der Lösung des gewünschten Metalls in Gegenwart eines Reduktionsmittels abscheidet; (z. B. G. Müller: Galvanisieren von Kunststoffen, Eugen G. Leutze Verlag, Saugau (1966)).

Diese und ähnliche Methoden werden im allgemeinen als ionische Aktivierung bezeichnet.

Eine andere Möglichkeit zum Aktivieren von Polymeroberflächen bei deren Galvanisierung ist in DE-AS 1 197 720 beschrieben. Dieser Methode liegt die Vereinigung der Arbeitsgänge Sensibilisieren und Aktivieren durch Einbringen von Zinn(II)-chlorid in eine Salzsäure-Palladiumchlorid-Lösung zugrunde.

Es ist anzunehmen, daß dabei eine Kolloidallösung aus metallischem Palladium entsteht, die durch Zinnsäure und Zinn(IV)-oxychlorid stabilisiert wird. Daher wird diese Methode im allgemeinen auch als kolloidale Aktivierung bezeichnet. Bei dem nachfolgenden Arbeitsgang — Beschleunigung in Säuren, Laugen oder Salzen von geeigneter Konzentration — wird das Schutzkolloid beseitigt und die Palladiumteilchen können katalytisch im Elektrolyt für chemische Vernickelung einwirken.

Beide Aktivierungsmethoden haben den Nachteil, daß zu ihrer Durchführung mehrerer Verfahrensschritte (Aktivieren, Sensibilisieren, Spülen, usw.) erforderlich sind, die die stromlose Metallisierung sehr umständlich und damit teuer machen. Außerdem sind beide Verfahren nicht universell anwendbar, sondern vornehmlich auf Substrate beschränkt, deren Oberflächen sich durch chemische oder mechanische Verfahren vorbehandeln lassen.

Weiterhin war aus der AT-B 286,058 ein Verfahren zur Vorbereitung von Materialien, vorzugsweise Isolierstoffen, Photolacken und Druckfarben, für die stromlose Metallisierung bekannt, das darin besteht, daß die Materialien mit einer Organometallverbindung von Metallen der Gruppe Ib und VIII des Periodensystems be-

handelt wurden. Allerdings ist die durch diese Patentpublikation vermittelte Lehre sehr allgemein gehalten und mit einer Reihe Unklarheiten ausgestattet bzw. liefern die wenigen konkreten Ausführungsbeispiele nicht die behaupteten vorteilhaften Effekte, wie z. B. hohe Haftfestigkeit der Metallschicht.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß auch schwer zu metallisierende Oberflächen ohne Vorbehandlung mit einem gut haftenden Metallüberzug versehen werden können, wenn man

a) die zu metallisierende Oberfläche mit einer in einem organischen Lösungsmittel verteilten organometallischen, gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabilen Verbindung aus der Reihe des Butandienpalladiumdichlorids, Diacetonitrilpalladiumdichlorids, Diacetonitrilplatindichlorids und Dibenzonitrilpalladiumdichlorids benetzt,

b) das organische Lösungsmittel entfernt und

c) die an der zu metallisierenden Oberfläche haftende organometallische Verbindung reduziert wird.

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

Es können auch Mischungen der oben genannten 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 liegen.

Das organische Lösungsmittel sollte leicht entfernbar sein.

Anschließend kann dann die Oberfläche in bekannter Weise stromlos metallisiert werden.

Als organische Lösungsmittel sind besonders polare protische und aprotische Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Aceton, Methylethylketon, Butanol, Ethylenglykol, Dioxan 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 1 Minute 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: Stähle, Titan, Glas, Quarz, Keramik, Kohlenstoff, Papier, Polyethylen, Po-

lypropylen, ABS-Kunststoffe, Epoxyharze, Polyester, Polyamide, Polycarbonate und textile Flächengebilde, Fäden und Fasern aus Polyamid, Polyester, Polyalkylen, Polyacrylnitril, Polyvinylhalogeniden, Baumwolle und Wolle, sowie deren Mischungen oder Mischpolymerisaten.

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

Die so imprägnierten 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, Eisensalzen oder deren Gemische mit Kupfersalzen, Gold- und Silbersalzen in Betracht. Derartige Metallisierungsbäder sind in der Technik der stromlosen Metallisierung bekannt.

Beispiel 1

Ein ABS-Kunststoffteil mit einer strukturierten Oberfläche wird gleichmäßig mit einer Lösung von 0,1 g Butadienpalladiumdichlorid pro 1 Chloroform besprüht (Treibmittel Frigen^(R)).

Anschließend wird es bei Raumtemperatur getrocknet und dann in ein alkalisches Vernicke-

lungsbad getaucht, das 30 g/l Nickelchlorid, 3 g/l Dimethylaminboran und 10 g/l Citronensäure enthält und mit Ammoniak auf pH 8,1 eingestellt wurde. Nach etwa 30 Sekunden beginnt sich die Oberfläche dunkel zu färben und nach 10 Minuten war eine gut haftende, metallisch glänzende Nickelschicht abgeschieden worden.

Beispiel 2

Ein 13 × 13 cm großes Quadrat eines Polyacrylnitrilgewebes (Copolymerisat auf 93,6% Acrylnitril, 5,7% Methylacrylat und 0,7% Natriummethylsulfonat); Leinwandbindung wird 30 Sekunden in eine Lösung von 0,01 g Diacetonitrilpalladiumdichlorid in 100 ml Methylchlorid getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und dann 10 Minuten in einem alkalischen Vernickelungsbad gemäß Beispiel 1 vernickelt. Man erhält ein metallisch glänzendes Stoffstück mit einer Metallaufgabe von 10 Gew.-% Nickel, dessen Widerstand 2,8 Ohm in Kettrichtung und 6,7 Ohm in Schußrichtung beträgt.

Beispiel 3

Ein Gestrick (Wevenit^(R)) aus einem Fasergarn (Nm 40) aus einem Polyesterpolymerisat (100% Polyethylenterephthalat) wird bei Raumtemperatur 30 Sekunden in eine Aktivierungslösung gemäß Beispiel 2 getaucht. Man läßt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampfen und taucht anschließend das Gestrick 1 Minute in eine Lösung, die 0,5 g/l Natriumborhydrid enthält. Das Gut wird dann mit Wasser gespült. Anschließend trägt man das Gut in eine wäßrige Lösung von 0,2 mol/l Nickel-II-chlorid, 0,15 mol/l Citronensäure, 0,2 mol/l Natriumhypophosphit ein, die bei 25 °C mit Ammoniak auf pH 9,0 eingestellt ist. Nach ca. 15 Sekunden beginnt sich die Oberfläche des textilen Flächengebildes dunkel zu verfärben. Bereits nach 30 Sekunden ist das Gut mit einer feinen Nickelmetallschicht bedeckt und dunkel verfarbt.

Nach ca. 10 Minuten hat die Nickelschicht eine Dicke von 0,2 µm. Das Gut wird dem Bad entnommen, mit Wasser gespült und getrocknet.

Die Gewichtszunahme betrug 23 % bezogen auf das Rohgewicht des Gestricks.

Der Oberflächenwiderstand eines Quadrats von 10 × 10 cm, das aus dem Gut ausgeschnitten wurde, betrug 3,6 Ohm in Stäbchenrichtung und 4,2 Ohm quer dazu.

Beispiel 4

Ein Gewebe aus einem Polyacrylnitril-Multifilamentgarn (100 %-iges Polyacrylnitril) wird 1 Minute in eine Aktivierungslösung gemäß Beispiel 1 getaucht. Anschließend wird die Probe bei 40 °C getrocknet und in ein alkalisches Kupferbad aus 10 g/l Kupfersulfat, 15 g/l Seignette-Salz und 20 ml/l 35 Gew.-%ige Formaldehydlösung gebracht, das mit Natronlauge auf pH 12-13 eingestellt wurde.

Nach etwa 45 Sekunden beginnt sich die Oberfläche des Gewebes dunkel zu verfärben, nach etwa 2 Minuten entwickelt sich bereits metallischer Kupferglanz. Nach ca. 20 Minuten wurde die Probe dem Metallisierungsbad entnommen, gründlich gespült und an der Luft getrocknet. Die Schichtdicke des Kupfers betrug ca. 0,2 µm.

Der Oberflächenwiderstand betrug 0,6 Ohm, gemessen als Widerstand eines Quadrats von 10 × 10 cm in Kettrichtung.

Beispiel 5

Ein 10 × 10 cm großes Quadrat eines Kohlenstoff-Fasergewebe wird 30 Sekunden in eine Lösung von 0,05 g Butadienpalladiumdichlorid pro 1 Methylenchlorid getaucht, bei Raumtemperatur getrocknet und dann 20 Minuten in einen alkalischen Vernicklungsbad gemäß Beispiel 1 vernickelt. Man erhält ein metallisch glänzendes Stoffstück mit einer Metallaufgabe von 16,9 Gew.-%, dessen Widerstand 0,3 Ohm beträgt.

Beispiel 6

Eine Glasplatte von 30 × 30 cm wird mit einer Aktivierungslösung gemäß Beispiel 1 gleichmäßig besprüht, getrocknet und anschließend 7 Minuten in ein alkalisches Vernicklungsbad gemäß Beispiel 1 getaucht. Nach 80 Sekunden färbt sich die Oberfläche dunkel und nach 5 Minuten wird eine metallisch glänzende Schicht beobachtet. Die nach der Metallisierung gewaschene und getrocknete Glasscheibe ist mit einer spiegelnden Metallschicht überzogen.

Beispiel 7

Eine Polyethylenfolie von 30 × 30 cm wird mit Methylenchlorid entfettet und anschließend einseitig mit einer Aktivierungslösung gemäß Beispiel 1 besprüht. Nach dem Trocknen wird die Folien 20 Minuten in einem Vernickelungsbad gemäß Beispiel 1 metallisiert. Man erhält eine einseitig vernickelte Folie mit einem Nickelgehalt von 10,8 g/m².

Beispiel 8

In einer Klotzvorrichtung wird eine 10 m lange und 15 cm breite Stoffbahn bei einer Geschwindigkeit von 160 m/h durch eine Lösung von 0,1 g Butadienpalladiumdichlorid pro 1 Methylenchlorid gezogen und spannungsfrei bei 40 °C getrocknet. Anschließend wird die Stoffbahn mit einer Geschwindigkeit von 25 m/h durch ein Metallisierungsbad gezogen, das 27 g/l Nickelsulfat, 3 g/l Dimethylaminboran und 14 g/l Citronensäure enthält. Die Badverweilzeit beträgt 10 Minuten. Während der Metallisierung werden pH-Wert, Nickelkonzentration und Reduktionsmittelkonzentration durch kontinuierliche Ergänzung konstant gehalten. Das Gut wird anschließend gewaschen und getrocknet. Man erhält eine gleichmäßig vernickelte Stoffbahn mit

einer Nickelaufgabe von 30,5 g/m².

Beispiel 9

5 Ein Stempelkissen wird mit einer Anreicherung von 1 g Dibenzonitrilpalladiumdichlorid in 20 ml Ethylenglykol benetzt. Anschließend werden dann mit einem Stempel Buchstaben auf eine Polyethylenfolie gestempelt. Die Folie wird 30
10 Sekunden in ein Wasserbad getaucht und anschließend in einem Metallisierungsbad gemäß Beispiel 1 vernickelt. Nach 5 Minuten waren die Buchstaben als metallisch glänzende Flächen klar erkennbar.

15 Beispiel 10

Eine 30 × 26 cm große Stahlplatte wird mit 1,1,1-Trichlorethan entfettet, anschließend einseitig mit einer Aktivierungslösung gemäß Beispiel 1 besprüht und getrocknet. Dann wird die
20 Platte 20 Minuten in ein Metallisierungsbad gemäß Beispiel 1 getaucht.

Man erhält eine gleichmäßig mit einer Nickelschicht von ca. 2 µm beschichtete Stahlplatte.

25 Beispiel 11

Ein 14 cm × 14 cm großes Polypropylenteil wird von einer Seite gleichmäßig mit einer Lösung von 0,1 g Butadienpalladiumdichlorid pro Liter Methylenchlorid besprüht (Treibmittel Frigen^(R)), bei Raumtemperatur getrocknet und dann 15
30 Minuten in einem alkalischen Nickelbad gemäß Beispiel 1 vernickelt. Man erhält eine metallisch glänzende, gut haftende Nickelschicht auf dem Polypropylenteil, die einen elektrischen Widerstand von 7 cm Ohm aufweist.

40 Beispiel 12

Ein 8 cm × 11 cm großes Polypropylenetz wird gleichmäßig mit einer Lösung von 0,1 g Butadienpalladiumdichlorid pro Liter Methylenchlorid besprüht (Treibmittel Frigen^(R)), bei
45 Raumtemperatur getrocknet und dann 15 Minuten in einem alkalischen Nickelbad gemäß Beispiel 1 vernickelt. Man erhält ein metallisch glänzendes, gut vernickeltes Polypropylenetz, das einem elektrischen Widerstand von 3 Ohm aufweist.

50 Beispiel 13

55 Eine 4 cm × 6 cm große Polyamidplatte wird mit einer Aktivierungslösung gemäß Beispiel 1 besprüht. Nach dem Trocknen wird die Platte 10 Minuten in ein Vernickelungsbad gemäß Beispiel 1 getaucht. Man erhält eine einseitig vernickelte
60 Platte mit einem Nickelgehalt von 4,2 g/m² und einem Widerstand von 5 Ohm.

65 Beispiel 14

Eine 15 cm × 15 cm große Polycarbonatplatte

wird mit einer Aktivierungslösung gemäß Beispiel 1 besprüht. Nach dem Trocknen wird die Platte 15 Minuten in ein Vernickelungsbad gemäß Beispiel 1 getaucht. Nach dem Waschen und Trocknen ist die Polycarbonatplatte mit einer spiegelnden Metallschicht überzogen, die einen Widerstand von 4 Ohm aufweist.

Patentanspruch

Verfahren zum Aktivieren von metallischen und nichtmetallischen Oberflächen zum Zwecke der stromlosen Metallabscheidung, dadurch gekennzeichnet, daß

a) die zu metallisierende Oberfläche mit einer in einem organischen Lösungsmittel verteilten organometallischen, gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabilen Verbindung aus der Reihe des Butadienpalladiumdichlorids, Diacetonitrilpalladiumdichlorids, Diacetonitrilplatindichlorids und Dibenzonitrilpalladiumdichlorids benetzt,

b) das organische Lösungsmittel entfernt und

c) die an der zu metallisierenden Oberfläche haftende organometallische Verbindung reduziert wird.

Claim

Process for activating metallic and non-metallic

surfaces for the purpose of currentless metal deposition, characterised in that

a) the surface to be metallised is wetted with an organometallic compound from the series comprising butadiene palladium dichloride, diacetonitrile palladium dichloride, diacetonitrile platinum dichloride and dibenzonitrile palladium dichloride, which compound is stable towards air and moisture and is dispersed in an organic solvent,

b) the organic solvent is removed and

c) the organometallic compound adhering to the surface to be metallised is reduced.

Revendication

Procédé d'activation de surfaces métalliques et non métalliques en vue du dépôt de métal sans courant, caractérisé en ce que

a) on mouille la surface à métalliser avec un composé organométallique réparti dans un solvant organique, stable envers l'air et l'humidité, de la série du dichlorure de palladium-butadiène, du dichlorure de palladium-diacétonitrile, du dichlorure de platine-diacétonitrile et du dichlorure de palladium-dibenzonitrile,

b) on élimine le solvant organique et

c) on réduit le composé organométallique qui adhère sur la surface à métalliser.

35

40

45

50

55

60

65

5