

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **84107302.6**

 Int. Cl.⁴: **C 23 C 18/28**

 Anmeldetag: **26.06.84**

 Priorität: **08.07.83 DE 3324767**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.01.85 Patentblatt 85/3

 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

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

 Erfinder: **Sirinyan, Kirkor, Dr.**
Humperdinckstrasse 12
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

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

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

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

 **Verfahren zur Aktivierung von Substraten für die stromlose Metallisierung.**

 Zur Aktivierung von Substratoberflächen für die stromlose Metallisierung eignen sich hervorragend Komplexverbindungen der Elemente der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems in den Oxidationsstufen 1-4 mit α , β -ungesättigten Ketonen der Formel



worin

R_1 und R_4 Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl und

R_2 und R_3 Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, da sich diese Komplexe durch eine hohe Lagerstabilität auszeichnen. Bevorzugt sind die Palladiumkomplexe von Buten-3-on-2 und Hepten-3-on-2.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

K/ABc

Verfahren zur Aktivierung von Substraten für die
stromlose Metallisierung

Gegenstand der Erfindung ist ein schonendes Ver-
fahren zur Aktivierung von nichtleitenden oder halblei-
tenden Substratoberflächen für die chemogalvanische
Metallabscheidung mittels Lösungen oder Dispersionen
5 von Komplexverbindungen von Elementen der 1. und 8.
Nebengruppe des Periodensystems.

Derartige Methoden sind in der Literatur vielfach be-
schrieben worden.

10 So wird beispielsweise in AT-B 286 058 vorgeschlagen,
als Komplexverbindungen solche von Aminen, Amiden,
Carbonsäuren, Ketonen, Olefinen u.a.m. zu verwenden.

Aus DE-A 3 025 307 ist weiterhin bekannt, die Akti-
vierung mittels Komplexen von Nitrilen, Diketonen und
Dienen vorzunehmen.

Gemäß DE-A 2 116 389 werden für diesen Zweck Komplexe von N-haltigen Verbindungen, z.B. Pyridinderivaten, empfohlen.

5 Obwohl mit diesen Verfahren zum Teil ausgezeichnete Aktivierungseffekte auch auf unebenen und säure- bzw. alkaliempfindlichen Substraten erzielt werden, weisen sie durchweg den schwerwiegenden Nachteil auf, daß die eingesetzten Metallkomplexlösungen nicht ausreichend lagerstabil sind.

10 Das gilt auch für das Verfahren gemäß DE-A 2 451 217, bei dem zur Aktivierung Lösungen eines Palladium-O-Komplexes von zweifach ungesättigten Ketonen verwendet werden, die zur Stabilisierung des Systems zusätzlich Phosphite als n-Donatoren sowie olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Verbindungen als π -Akzeptoren enthalten.
15 Durch die Zugabe dieser zusätzlichen Komplexbildner wird jedoch die katalytische Wirkung der Metallkomplexe erniedrigt, sodaß man die zu aktivierenden Substrate einer aufwendigen thermischen Nachbehandlung unterwerfen muß. Darüber hinaus zeigen die genannten
20 Palladium-O-Komplexe den Nachteil, daß sie nur in z.T. sehr toxischen Aromaten und nicht in den anderen branchenüblichen Lösungsmitteln, wie 1,1-Dichlorethan, Trichlorethylen, Ethanol und Cyclohexan, ausreichend löslich sind.

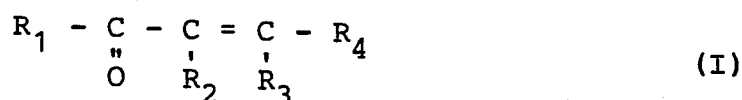
25 Schließlich ist allen schonenden Aktivierungsverfahren gemeinsam, daß sie mit den vorstehend genannten leicht-

flüchtigen Lösungsmitteln arbeiten, was eine stetige Konzentrationsänderung der Aktivierungsbäder zur Folge hat.

5 So ist es verständlich, daß die Aktivierungsbäder der ständigen, sorgfältigen Überwachung bedürfen. Sie müssen mit Lösungsmitteln und/oder Konzentrat ergänzt werden, um einen gleichbleibenden Produktionsverlauf zu gewährleisten.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, lagerungstabile Aktivatoren zu entwickeln, deren kontinuierliche Überwachung mit einfachen physikalischen und/oder chemischen Methoden möglich ist.

15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Komplexverbindungen der Elemente der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems in den Oxidationsstufen 1-4 mit ungesättigten Ketonen der Formel



verwendet, worin unabhängig voneinander R_1 und R_4 einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest und R_2 und R_3 Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

20 Die Komplexe der Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in allen branchenüblichen

organischen Lösungsmitteln. Sie können in Konzentrationsbereichen von 0,001 g/l bis hin zur jeweiligen Löslichkeitsgrenze eingesetzt werden. Vorzugsweise arbeitet man mit 0,1-3,0 g/l dieser Substanzen.

- 5 Dank ihrer hohen Lagerungsstabilität (keine Eintrübung der Lösungen - z.T. nach wochenlanger Lagerung) und ihrer starken Sorption im ultravioletten und/oder sichtbaren Spektralbereich eignen sie sich hervorragend für die kontinuierliche Konzentrationsüberwachung ihrer Lösungen mit
10 einem Fotometer.

Im übrigen können die Sorptionseigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Komplexverbindungen durch Einführung spezieller Substituenten (insbesondere NO₂ und CN) in die Reste R₁ und R₄ noch erhöht werden.

- 15 Der Einfluß von elektronenanziehenden bzw. elektronenschiebenden Substituenten auf die Lichtabsorptionseigenschaften von Kohlenstoffmolekeln ist bekannt und kann beispielsweise aus D.H. Williams und J. Flemming "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Georg
20 Thieme Verlag Stuttgart (1971) entnommen werden.

- Die Komplexe der Verbindungen der Formel I sind z.T. bekannt bzw. nach an sich bekannten Methoden erhältlich (vgl. Parshal und Wilkinson, "Inorganic Chemistry" 1, (1962), S. 896), indem man z.B. eine geeignete wäßrige
25 Lösung des Edelmetallsalzes zu einer im Überschuß vorge-

legten Verbindung der Formel I zugibt und bei Temperaturen von 20-150°C, vorzugsweise 60-120°C, die Komplexbildung zu Ende führt.

- 5 Nach dem Abkühlen scheidet sich der Komplex in fester Form ab. Er wird gewaschen, getrocknet, gegebenenfalls umkristallisiert und in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst.

- 10 Geeignete Metalle zur Herstellung der Komplexe sind z.B. Pd, Pt, Ag und Au, wovon das Palladium in der Oxidationsstufe 1 und 2 besonders bevorzugt ist.

- 15 Geeignete Verbindungen der Formel I sind vor allem solche, bei denen "Alkyl" für C_1-C_{20} -Alkylreste, "Cycloalkyl" für Cyclohexyl- und "Aryl" für Benzolreste steht, wobei die Alkylreste durch Cl, CN, NO_2 , C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_4 -Alkoxy, die Cycloalkylreste durch CH_3 und die Arylreste durch Cl, NO_2 , C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert sein können.

Besonders bevorzugt zu verwendende Komplexe leiten sich von Verbindungen der Formel I ab, worin

- 20 R_1 und R_4 C_1-C_{20} -Alkyl, vorzugsweise C_1-C_6 -Alkyl, R_2 und R_3 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl bedeuten.

Beispielhaft seien genannt: Mesityloxid, n-Buten-3-on-2, n-Hepten-3-on-2, n-Hexen-3-on-2, n-Decen-4-on-3, 5-Chlor-penten-3-on-2, Ethylvinylketon, 3-Methyl-octen-5-on-4, 3-Methyl-penten-3-on-2, 7-Methoxy-hepten-3-on-2 und Cyclohexen-2-on.

Bei der praktischen Durchführung des neuen Aktivierungsverfahrens geht man im allgemeinen so vor, daß man die zu metallisierenden Substratoberflächen mit einer Dispersion oder - vorzugsweise - einer Lösung des Metallkomplexes in einem geeigneten organischen Lösungsmittel benetzt, das Lösungsmittel entfernt und gegebenenfalls mit einem geeigneten Reduktionsmittel sensibilisiert. Danach kann das so vorbehandelte Substrat in einem üblichen Metallisierungsbad metallisiert werden.

Geeignete Lösungsmittel sind außer den oben genannten Perchlorethylen, Aceton, Methanol, Butanol und Dimethylformamid.

Als Reduktionsmittel für die Sensibilisierung eignen sich Aminoborane, Alkalihypophosphite und Alkaliborhydride.

Das Benetzen der Substrate kann durch Besprühen, Bedrucken, Tränken oder Imprägnieren erfolgen.

Um die Haftung der Metallaufgabe an der Trägeroberfläche zu erhöhen, werden solche Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, die zu einer Anlösung oder Anquellung der zu metallisierenden Kunststoffoberfläche führen, zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt eingesetzt.

Die Entfernung der Lösungsmittel von den benetzten Substraten erfolgt einfach durch Verdampfen oder bei höher siedenden Verbindungen durch Extraktion.

5 Nach einer bevorzugten Verfahrensvariante werden die Aktivierungsbäder mit einem Fotometer als Detektor überwacht. Dabei soll die Wellenlänge des Filters dem etwaigen Absorptionsmaxima der Lösung entsprechen. Das Meßsignal wird bei einer Kompensationsschreiber aufgezeichnet, im Takt von 0,1 Sek. bis zu mehreren Minuten
10 von einem Taktgeber abgerufen. So können mit Hilfe eines Computers die fehlenden Komponenten (Lösungsmittel, Aktivator) zudosiert werden.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Reduktion im Metallisierungsbad gleich mit dem Reduktionsmittel der stromlosen Metallisierung durchgeführt wird.
15 Diese Ausführungsform ist ganz besonders für aminboranhaltige Nickelbäder oder formalinhaltige Kupferbäder bzw. Silberbäder geeignet.

20 Als in den erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Metallisierungsbäder kommen bevorzugt Bäder mit Ni-, Co-, Cu-, Au-, Ag-Salzen oder deren Gemische untereinander oder mit Eisensalzen in Betracht. Derartige Bäder sind in der Technik der stromlosen Metallisierung von Kunststoffen bekannt.
25

- Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich: Stähle, Titan, Glas, Aluminium, Textilie und Flächengebilde auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen Polymere, Keramik, Kohlenstoff, Papier,
- 5 Thermoplaste wie Polyamidtypen, ABS-(Acrylnitrilbutadienstyrol) Polymerisate, Polycarbonate, Polypropylen, Polyester, Polyethylen, Polyhydantoin und Duroplaste wie Epoxidharze, Melaminharze, sowie deren Mischungen oder Mischpolymerisate.
- 10 Ohne den Umfang des erfindungsgemäßen Verfahrens einzuschränken, empfiehlt es sich, bei der Durchführung des Verfahrens folgende Parameter zu beachten:
- Die eingesetzten Verbindungen zur Aktivierung von Substratoberflächen dürfen nicht zu einer irre-
 - 15 versiblen Zerstörung des Metallisierungsbades führen.
 - Die lichtabsorptionsfähigen Substituenten dürfen nicht eine Fixierung der Aktivatoren an die Substratoberfläche verhindern.
 - Die lichtabsorptionsfähigen Substituenten dürfen
 - 20 nicht eine Komplexierung des Trägermolekuls mit den Elementen der 1. und 8 Nebengruppe verhindern.
 - Die besagten Elemente dürften mit α, β -ungesättigten Verbindungen keine so starke Wechselwirkung eingehen, daß sie eine Katalyse zur chemischen Metall-
 - 25 abscheidung verhindern.

- Die verwendeten Lösungsmittel dürfen nicht im Absorptionsbereich des Aktivators Eigenabsorption aufweisen, müssen leicht entfernbar sein und dürfen nicht zu einem chemischen Abbau der metallorganischen Verbindung sowie zum völligen Auflösen der Substrate führen.
- Um eine ausreichende Aktivierung zu erzielen, soll die Aktivierungszeit von einigen Sekunden bis zu einigen Minuten betragen.

Beispiel 1

Ein 20 x 20 cm großes Quadrat einer 0,2 mm starken Polyesterfolie (100 % Polyethylenterephthalat) wird bei Raumtemperatur 30 Sekunden in einem Aktivierungsbad, welches aus 0,6 g nach den Angaben von Parshal und Wilkinson, (siehe Seite 4) hergestellten Mesityloxidpalladiumchloridkomplex und 1 l technischen Trichlorethen angesetzt wird, aktiviert, bei Raumtemperatur getrocknet und dann 15 Minuten in einem wäßrigen alkalischen Vernickelungsbad, das in 1 l 30 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 11,5 g Citronensäure, 18 ml 2 n DMAB-(Dimethylaminboran)lösung, 2 g Borsäure enthält und mit 25 %iger Ammoniaklösung auf pH 8,5 eingestellt ist, stromlos vernickelt. Nach etwa 45 Sekunden beginnt sich die Polymeroberfläche grau zu färben und nach etwa 12 Minuten ist der Probekörper mit einer glänzenden $\sim 0,15 \mu\text{m}$ starken Nickelschicht bedeckt.

Beispiel 2

Eine 140 x 250 mm große spritzgegossene ABS-Platte (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pfropfcopolymerisat der Fa. Bayer AG) wird in einer Lösung aus 500 ml technischem Methanol, 50 ml technischen Trichlorethen und 0,4 g Mesityloxidpalladiumkomplex, 5 Minuten bei Raumtemperatur aktiviert, bei RT getrocknet, in einem Reduktionsbad aus 500 ml Ethanol und 50 ml 2n-DMAB-Lösung 3 Minuten sensibilisiert und dann in einem herkömmlichen Metallisierungsbad der Fa. Blasberg GmbH und KG,

- 5650 Solingen bei 33°C vernickelt. Bereits nach 4 Minuten ist der Probekörper mit einer sehr feinen Nickelauf-
lage bedeckt. Nach ca. 17 Minuten hat die chemische
Nickelschicht eine mittlere Stärke von ca. 0,20 µm. Nach-
5 dem der Probekörper dem chemischen Metallisierungsbad
entnommen, mit destilliertem Wasser gespült wird, wird
er als Kathode in einem herkömmlichen sauren galvanischen
Verkupferungsbad geschaltet und bei 1,1 A/dm² auf eine
Stärke von ca. 40 µm verstärkt.

10 Beispiel 3

- Ein 150x200 mm große spritzgegossene Polyethylentere-
phthalatplatte wird bei Raumtemperatur 30 Sekunden in
einem Aktivierungsbad, welches aus 0,4 g Mesityloxid-
platinkomplex und 650 ml Tetrachlorethen angesetzt wird,
15 aktiviert, bei RT getrocknet und dann nach Beispiel 1
vernickelt. Man bekommt eine metallisch glänzende Poly-
merplatte mit einer ~ 0,15 µm starken elektrisch lei-
tenden Nickelauf-
lage.

Beispiel 4

- 20 Ein 150x300 mm großes Rechteck eines Baumwollgewebes
wird 30 Sekunden in eine Lösung von 0,5 g Mesityloxid-
palladiumchlorid in 600 ml Methylenchlorid getaucht,
bei Raumtemperatur getrocknet und dann 22 Minuten in
einem reduktiven Nickelbad gemäß Beispiel 1 vernickelt.
- 25 Nach etwa 30 Sekunden beginnt sich die Oberfläche dunkel
zu färben und nach 5 Minuten ist eine metallisch glän-
zende Metallschicht abgeschieden worden.

Beispiel 5

Ein 120x120 mm großes Quadrat eines herkömmlichen Polyester-Baumwoll-Mischgewebes wird 20 Sekunden gemäß Beispiel 1 aktiviert in einem Reduktionsbad gemäß Beispiel 2 sensibilisiert, mit destilliertem Wasser gespült und dann in einem chemischen Kupferbad der Fa. Schering AG, Berlin (West) 20 Minuten verkupfert. Bereits nach 5 Minuten ist eine gut haftende, elektrisch leitende Kupferschicht abgeschieden worden.

10 Beispiel 6

Eine ABS-Platte wird bei RT 5 Min in einem Bad, welches aus 500 ml Ethanol, 25 ml 2,4-Pentandion und 0,4 g n-3-Hepten-2-on-palladiumchlorid angesetzt wird aktiviert, bei 35°C 5 Minuten getrocknet und dann gemäß Beispiel 1 im Verlaufe von 20 Minuten vernickelt. Nach galvanischer Verstärkung ist die Abzugskraft der Metallauf-
15 lage höher als die Zerreißfestigkeit der Metallschicht.

Beispiel 7

Eine Polyamid 6,6-Platte wird gemäß Beispiel 6 in einem Aktivierungsbad, welches mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2,5 eingestellt ist, aktiviert, mit destilliertem Wasser gewaschen und dann gemäß Beispiel 2 sensibilisiert und dann 20 Minuten metallisiert. Man erhält eine metallisch glänzende Probe mit einer haftfesten Metall-
25 auflage.

Beispiel 8

Ein 100x200 mm großes Rechteck einer 2 mm starken mit durchgehenden Löchern versehen, beidseitig Cu-kaschierten glasfaserverstärkten Epoxidharzplatte wird in einer Aktivierungsbad von 0,5 g n-3-Hepten-2-on-palladiumchlorid in 1 l CH_2Cl_2 getaucht, an der Luft getrocknet, gemäß Beispiel 2 sensibilisiert und dann gemäß Beispiel 5 25 Minuten verkupfert. Man bekommt eine mit einem elektrisch leitenden Cu-Auflage durchkontaktierte Platte, die zur Herstellung von elektrischen Leiterplatten verwendet werden kann.

Der Heptenon-Komplex wird wie folgt hergestellt.

6 g wäßrige Na_2PdCl_4 -Lösung, welche 15 Gew.-% Pd enthält, werden bei 110°C in 15 Minuten 20 g frisch destilliertes n-3-Hepten-2-on zugetropft, 25 Minuten bei der o.a. Temperatur gerührt, dann auf 0°C abgekühlt. Nach zwei Stunden wird der gelbe Niederschlag abgesaugt, 3 x je mit 75 ml destilliertem Wasser und dann 2 x mit je 50 ml nachgereinigtem kaltem Ethanol gewaschen, getrocknet, aus Toluol/Trichlorethylen (1:1) umkristallisiert, im Trockenschrank unter Vakuum über Nacht getrocknet. Man erhält mit 92 % iger Ausbeute einen pink-gelben kristallinen Feststoff vom Zersetzungspunkt 188°C.

C: Cl: Pd:O = 39,9 : 14,1 : 42,5 : 6,6 (ermittelt)
 C: Cl: Pd:O = 33,1 : 14,0 : 41,9 : 6,3 (theoretisch)

5

- 100



- 10

1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 26

2

- 15

- 20

R_1 und R_4 C_1-C_6 -Alkyl und
 R_2 und R_3 H oder C_1-C_4 -Alkyl bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Lösungen bzw. Dispersionen ohne zu-
sätzliche Komplexbildner aus der Reihe der Dona-
toren und π -Akzeptoren verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Komplexverbindungen in Konzentrationen
von 0,1 -3,0 g / l Lösungsmittel einsetzt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die aktivierten Substrate in naßchemische
Metallisierungsbäder, insbesondere Cu-, Ni-, Co-,
Ag- und Au-Bäder, einbringt.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Konzentration der Komplexlösungen in den
Aktivierungsbädern kontinuierlich mit einem Foto-
meter überwacht.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man den Palladium-Komplex von n-Buten-3-on-2
verwendet.
- 20 9. Palladium-Komplex von n-Hepten-3-on-2.
10. Verwendung der Komplexverbindung gemäß Anspruch 9
zur Aktivierung von zu metallisierenden Substraten.