



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 131 195 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:
12.08.87

(51) Int. Cl. *: **C 23 C 18/28**

(21) Anmeldenummer: **84107302.6**

(22) Anmeldetag: **26.06.84**

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

(30) Priorität: **08.07.83 DE 3324767**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.01.85 Patentblatt 85/3

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.08.87 Patentblatt 87/33

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A-2 451 217
FR-A-1 471 135

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

(72) 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)**

EP 0 131 195 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).

Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können.

Besonders bevorzugt zu verwendende Komplexe leiten sich von Verbindungen der Formel I ab, worin R₁ und R₄ C₁-C₂₀-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₆-Alkyl, R₂ und R₃ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl bedeuten.

- 5 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.

- 10 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.

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

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

- 20 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.

- 25 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 von einem Taktgeber abgerufen. So können mit Hilfe eines Computers die fehlenden Komponenten (Lösungsmittel, Aktivator) zudosiert werden.

- 30 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 Ausführungsform ist ganz besonders für aminboranhaltige Nickelbäder oder formalinhaltige Kupferbäder bzw. Silberbäder geeignet.

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.

- 35 Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich: Stähle, Titan, Glas, Aluminium, Textile und Flächegebilde auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen Polymere, Keramik, Kohlenstoff, Papier, Thermoplaste wie Polyamidtypen, ABS-(Acrylnitrilbutadienstyrol) Polymerisate, Polycarbonate, Polypropylen, Polyester, Polyethylen, Polyhydantoin und Duroplaste wie Epoxidharze, Melaminharze, sowie deren Mischungen oder Mischpolymerisate.

- 40 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 irreversiblen Zerstörung des Metallisierungsbades führen.
- 45 - Die lichtabsorptionsfähigen Substituenten dürfen nicht eine Fixierung der Aktivatoren an die Substratoberfläche verhindern.
- Die lichtabsorptionsfähigen Substituenten dürfen 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 Metallabscheidung verhindern.
- 50 - 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.

55

Beispiel 1

- 60 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 2) 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 NiSO₄ · 6H₂O 11,5 g Citronensäure, 18 ml 2 n DMAB-
- 65 (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.

5

Beispiel 2

10 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 Nickelauflage bedeckt. Nach ca. 17 Minuten hat die chemische Nickelschicht eine mittlere Stärke von ca. $0,20 \mu\text{m}$. Nach 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 $1,1 \text{ A/dm}^2$ auf eine Stärke von ca. $40 \mu\text{m}$ verstärkt.

20

Beispiel 3

25 Ein 150x200 mm große spritzgegossene Polyethylenterephthalatplatte wird bei Raumtemperatur 30 Sekunden in einem Aktivierungsbad, welches aus 0,4 g Mesityloxidplatinkomplex und 650 ml Tetrachlorethen angesetzt wird, aktiviert, bei RT getrocknet und dann nach Beispiel 1 vernickelt. Man bekommt eine metallisch glänzende Polymerplatte mit einer $\sim 0,15 \mu\text{m}$ starken elektrisch leitenden Nickelauflage.

30

Beispiel 4

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

40

Beispiel 5

45 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 vercupfert. Bereits nach 5 Minuten ist eine gut haftende, elektrisch leitende Kupferschicht abgeschieden worden.

50

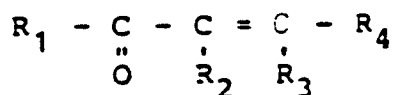
Beispiel 6

55 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 Metallaufgabe höher als die Zerreißfestigkeit der Metallschicht.

Beispiel 7

60 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 Metallaufgabe.

65



(I)

wherein, independently of one another,

R₁ and R₄ denote an optionally substituted alkyl, cycloalkyl or aryl radical and

R₂ and R₃ denote hydrogen or alkyl,

are used.

2. Process according to Claim 1, characterised in that complex compounds of Pd, Pt, Ag or Au are used.

3. Process according to Claim 1, characterised in that complex compounds based on ketones of the formula given in Claim 1,

wherein

R₁ and R₄ denote C₁-C₆-alkyl and

R₂ and R₃ denote H or C₁-C₄-alkyl,

are used.

4. Process according to Claim 1, characterised in that the solutions or dispersions are used without additional complexing agents of the series of donors and π-acceptors.

5. Process according to Claim 1, characterised in that the complex compounds are used in concentrations of 0.1 - 3.0 g/litre of solvent

6. Process according to Claim 1, characterised in that the activated substrates are introduced into wet chemical metallising baths, especially Cu, Ni, Co, Ag and Au baths.

7. Process according to Claim 1, characterised in that the concentration of the complex solutions in the activation baths is monitored continuously with a photometer.

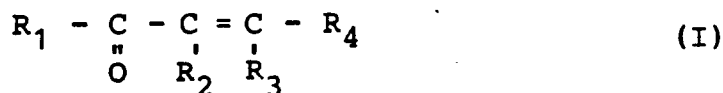
8. Process according to Claim 1, characterised in that the palladium complex of n-but-3-en-2-one is used.

9. The palladium complex of n-hept-3-en-2-one.

10. Use of the complex compound according to Claim 9 for the activation of substrates to be metallised.

Revendications

1. Procédé d'activation de surfaces de substrats pour la métallisation sans courant électrique au moyen de solutions ou de dispersions de composés complexes d'éléments des 1er et 8è sous-groupes du système périodique, caractérisé en ce qu'on utilise des composés complexes de ces éléments aux degrés d'oxydation 1 à 4 avec des cétones non saturées de formule



dans laquelle, indépendamment les une des autres,

R₁ et R₄ désignent un reste alkyle, cycloalkyle ou aryle éventuellement substitué et

R₂ et R₃ désignent l'hydrogène ou un groupe alkyle.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des composés complexes de Pd, Pt, Ag ou Au.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des composés complexes à base de cétones de la formule indiquée dans la revendication 1, dans laquelle

R₁ et R₄ représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ et

R₂ et R₃ représentent H ou un groupe alkyle en C₁ à C₄.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des solutions ou dispersions sans autres complexants de la série des donneurs et des accepteurs π.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise les composés complexes à des concentrations de 0,1 à 3,0 g/litre de solvant.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit les substrats activés dans des bains chimiques de métallisation par voie humide, notamment des bains de Cu, Ni, Co, Ag et Au.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on surveille continuellement avec un photomètre la concentration des solutions de complexes dans les bains d'activation.

8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise le complexe de palladium de la n-butène-3-one-2.

9. Le complexe de palladium de la n-heptène-3-one-2.

10. Utilisation du composé complexe suivant la revendication 9 pour l'activation de substrats à métalliser.