

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 166 360
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **85107522.6**

(51)

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

(22)

Anmeldetag: **18.06.85**

(30)

Priorität: **29.06.84 DE 3424065**

(71)

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

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.01.86**
Patentblatt 86/1

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

(84)

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

(54)

Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen für die stromlose Metallisierung.

(57)

Für die stromlose Metallisierung von vorzugsweise nichtmetallischen Substraten eignen sich hervorragend Aktivierungsbäder, die eine metallorganische Verbindung auf der Basis von Elementen der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems enthalten, die eine «Wirt/Gast»-Wechselbeziehung aufweisen. Besonders geeignet sind Aktivatoren aus Palladiumverbindungen und cyclischen Kronenethern.

EP 0 166 360 A2

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
K/Ke-c

Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen für
die stromlose Metallisierung

Es ist bekannt, daß man Lösungen oder Dispersionen von Salzen der Elemente der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in polaren organischen Lösungsmitteln zur Aktivierung von nichtmetallischen Substraten für die naßchemische Metallisierung einsetzen kann
5 (vgl. z.B. US-A 1 154 152 und DE-A 2 934 584).

Diese Verfahren haben den Nachteil, daß sie

- ein vorheriges Beizen der zu metallisierenden Substratoberfläche erfordern,
- 10 - nur für bestimmte Substrate, z.B. wie Acrylnitril-Butadien-Styrolcopolymerisate geeignet sind,
- einen zusätzlichen Komplexierungs- bzw. Reduzierungsschritt erfordern,
- 15 - nicht in schnell trocknenden aprotischen Lösemitteln durchführbar sind, da die Edelmetallsalze darin unlöslich sind.

Es ist weiterhin bekannt, daß auch Lösungen oder Dispersionen der Pd-O-Komplexe von α,β -ungesättigten Ketonen (vgl. DE-A 2 451 217) oder der Komplexe von N-haltigen Verbindungen (vgl. DE-A 2 116 389) zur Aktivierung von Substratoberflächen verwendet werden können. Diese Verfahren erfordern aber ebenfalls eine oxidative Abbaubehandlung der zu metallisierenden Oberflächen, wodurch auch ihre technische Anwendung nur auf bestimmte Substrate beschränkt ist. Zudem müssen sie auch mit Hilfe von Reduktions- bzw. Komplexierungsmitteln nachbehandelt werden, damit sie im nachfolgenden Metallisierungsschritt katalytisch eine stromlose Metallabscheidung ermöglichen. Darüber hinaus haben die genannten Systeme den Nachteil, daß sie nur in vergleichsweise toxischen Aromaten und nicht in den handelsüblichen Lösemitteln, wie 1,1-Dichlorethan, Trichlorethylen, Ethanol und Cyclohexan, ausreichend löslich sind, und eine ungenügende Lagerungsstabilität zeigen.

Aus der DE-A 2 934 584 sind weiterhin wasserhaltige Aktivierungsbäder bekannt, welche Umsetzungsprodukte von Edelmetall-Halogen-Komplexen mit Polyglykol(ethern) enthalten. Diese Aktivierungslösungen weisen unter anderem den Nachteil auf, daß die damit behandelten Substrate wegen der hohen Siedepunkte der Polyglykole vor der Metallisierung getempert oder mit Waschbädern behandelt werden müssen, wodurch ein Teil des Aktivators verloren geht.

Schließlich sind elegante Aktivierungssysteme auf der Basis von Komplexverbindungen der Elemente der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems bekannt, die eine zusätzliche funktionelle Gruppierung zur Haftverbesserung aufweisen (vgl. DE-A 3 148 280). Mit Hilfe von auf das jeweilige Substrat abgestimmten funktionellen Gruppen lassen sich unterschiedliche Substrate wie Glas, Keramik, Polyester-, Polyamid- und ABS-Kunststoffe ohne vorheriges Beizen mit einer haftfesten Metallaufgabe versehen. Aber auch diese eleganten Aktivierungssysteme haben den Nachteil, daß sie unter in der Technik der Kunststoffgalvanisierung üblichen Bedingungen nur begrenzt, im besten Falle einige Monate lagerstabil sind. Diese begrenzte Lagerstabilität wird obendrein erst dann gewährleistet, wenn man die Aktivatoren in besonders gereinigten Lösemitteln löst.

Aus diesem Grunde müssen technische Lösemittel, die übliche Verunreinigungen, Stabilisatoren und Fremdionen enthalten, mit hohem Aufwand von diesen Bestandteilen befreit werden, was die Verfahrenskosten zusätzlich erhöht.

Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist, daß sie in technisch interessanten, jedoch zur Komplexbildung fähigen Lösemitteln, wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Methylethylketon und Pentandion (2,4) nicht verwendet werden können. Sie werden nämlich in diesen Medien durch zusätzliche Komplexbildung so stabilisiert, daß sie keine katalytische Wirkung mehr aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, vorzugsweise in aprotischen Lösemitteln gut lösliche, praktisch unbegrenzt lagerstabile Aktivierungssysteme auf der Basis von metallorganischen Verbindungen der Elemente
5 der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems zu entwickeln, die sich zusätzlich durch ihre ausgezeichnete Stabilität gegenüber Feuchtigkeit, Luftsauerstoff, gängigen Lösemittelstabilisatoren und Verunreinigungen auszeichnen und deren Aktivierungseigenschaften von den erwähnten
10 komplexbildungsfähigen Lösemitteln nahezu unbeeinflusst bleiben.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, daß man als metallorganische Verbindungen solche mit einer "Wirt/Gast"-Wechselbeziehung verwendet.

15 Verbindungen, bestehend aus selektiven Komplexliganden bzw. Wirtsmolekülen und dem zu komplexierenden Gast-Ion bzw. -Molekül, sind allgemein bekannt.

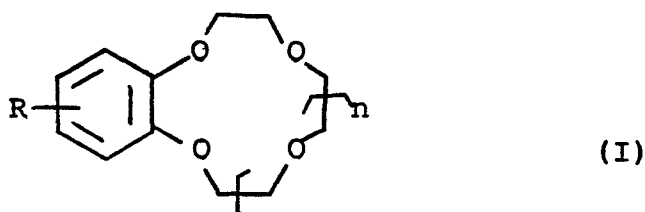
Als selektive Komplexliganden kommen cyclische oder
20 acyclische Verbindungen infrage, die wegen ihrer chemischen und/oder physikalischen Beschaffenheit ein Wirtsmolekül sind oder in Gegenwart von zu komplexierenden ionogenen oder neutralen Verbindungen die zur Komplex- bzw. Adduktbildung erforderliche Form annehmen, wobei die polaren Bereiche in Gegenwart des zu komplexierenden
25 Mediums zu diesem hinausgerichtet werden.

Bekanntlich ist die Selektivität des Wirtsmoleküls gegenüber dem zu komplexierenden Gast-Ion bzw. -Molekül von dessen Ringgröße, sterischem Aufbau bzw. chemischer Beschaffenheit (ob polar oder hydrophob) abhängig. In der Literatur sind zahlreiche selektive Wirtsmoleküle, die mit den Alkali- oder Erdalkalikationen wie Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder NH_4^+ [vgl. E. Weber, "Kontakte" (Darmstadt) 1, (1984) und J.G. Schindler, "Bioelektrochemische Membranelektroden" S. 77 - 104, Walter de Gruyter Verlag, Berlin/New York (1983)] oder mit Schwermetallionen wie Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} und Ag^+ sowie mit Anionen wie Cl^- und SO_4^{2-} [vgl. vorstehend zitierte Arbeit von J.G. Schindler, S. 104 - 112] sowie mit den neutralen Liganden bzw. Verbindungen einen selektiven Gast-Wirtkomplex bilden können, beschrieben worden.

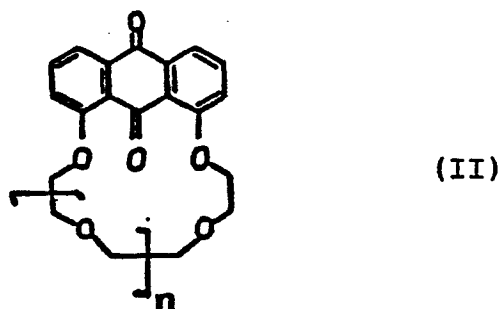
Zur Durchführung des erfindungsgemäß neuen Verfahrens eignen sich alle Wirtskomplexliganden, die in ihrer Kette Heteroatome (O, N und S) enthalten. Gut geeignet sind Kronenether, Cryptanden und Podanden oder deren Derivate sowie cyclische Peptide; weiterhin tetrahydrofuranhaltige, esterverknüpfte Makrolide und analoge Verbindungen auf der Basis von Heteroatomen wie S und N, die beispielsweise in biologischen Systemen als Transportregulatoren bekannt sind.

Eine Definition der Begriffe "Kronenether", "Cryptande" und "Podanden" kann den Übersichtsarbeiten F. Vögtle, "Kontakte" (Darmstadt) (1977) und (1978), E. Weber, "Kontakte" (Darmstadt) (1984) sowie Vögtle Chemikerzeitung 97, 600 - 610 (1973) entnommen werden.

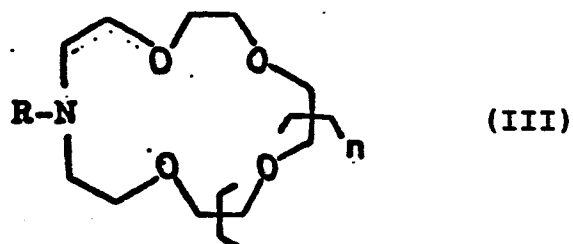
Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden substituierte bzw. unsubstituierte Wirtsliganden auf der Basis von cyclischen oder acyclischen Kronenethern, die in ihrem Ringsystem noch zusätzlich Heteroatome wie N und S enthalten können, besonders bevorzugt eingesetzt. Solche Verbindungen sind in DE-A 2 842 862 bzw. EP-A 10 615 beschrieben und entsprechen z.B. den Formeln



10 $n = 0-4$
 $R = \text{Alkyl, Aryl, Halogen u.a.}$



$n = 0-4$



15 $n = 0-4$

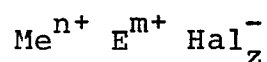
R = Alkyl oder Aryl; z.B. Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, Phenylazophenyl u.a.

Bevorzugt sind die vorstehend genannten cyclischen Verbindungen.

- 5 Eine andere Variante der Durchführung des erfindungs-
gemäßen Verfahrens besteht darin, daß man die erwähnten
Wirtsmoleküle in polymeren oder oligomeren Verbindungen
kovalent einbaut und sie dann mit den gewünschten Akti-
10 vierungsmedien komplexiert. Solche oligomere oder poly-
mere Systeme sind bekannt und werden beispielsweise in
"Novel Polyurethanes with Macroheterocyclic (Crown-Ether)
Structures in the Polymer Backbone", J.E. Herweh, J. of
Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 21,
3101 (1983) beschrieben.

- 15 Der anorganische Teil der Wirt/Gast-Molekeln wird vor-
zugsweise

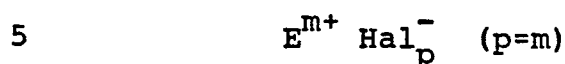
- 1) aus Verbindungen der Formel



- 20 worin Me für Wasserstoff-, Alkali- oder Erdalkali-
atome bzw. Schwermetallatome (Fe, Co, Ni oder Cu)
oder für NH_4 , Hal für Halogen (vorzugsweise Cl und
Br) und E für ein Edelmetallatom der 1. oder 8.
Nebengruppe des Periodensystems, (vorzugsweise Pt,
Pd und Au) mit der Wertigkeit m und der Koordina-
25 tionszahl z steht, wobei $z-m=n$ ist, oder

2) aus der Kationen, der besagten Elemente vorzugsweise Ag^+ , Cu^{2+} und Cu^+ oder vorzugsweise

3) aus nichtkomplexen Salzen dieser Elemente der Formel



oder

4) aus üblichen Kolloidal-Systemen dieser Edelmetalle gebildet.

Bevorzugt anzuwendende Edelmetallverbindungen sind
10 solche der Formel H_2PdCl_4 , $\text{Na}_2(\text{PdCl}_2\text{Br}_2)$, Na_2PdCl_4 , Ca PdCl_4 , $\text{Na}_4(\text{PtCl}_6)$, AgNO_3 , HAuCl_4 und CuCl . Bevorzugt sind die Pd-Verbindungen.

Geeignete kolloidale Edelmetallssysteme leiten sich vor allem von den Metallen Pd, Pt, Au und Ag ab und sind
15 beispielsweise in "Kunststoffgalvanisierung" von R. Weiner, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ. (1973), Seiten 180 - 209, beschrieben.

Für den im Punkt 1) angegebenen Fall nimmt der elektrisch neutrale Ligand an der Phasengrenze das Kation M^{n+} in
20 seinen endohydrophilen Hohlraum auf und transportiert es in die organische Lösungsmittelphase, wobei durch das entstandene Potentialgefälle auch der Teil $[\text{E}^{m+} \text{Hal}_2^-]$ in die gewünschte Lösungsmittelphase mittransportiert wird. Dieses Phänomen ist grundsätzlich auch für die

Systeme, die in Punkten 2), 3) und 4) aufgeführt werden, relevant.

Die Herstellung der Aktivierungslösung kann durch Lösen des Wirtsmoleküls in einem geeigneten aprotischen Löse-
mittel mit Siedepunkt bei 80°C wie Perchlorethylen,
5 1,1,1-Trichlorethan, CH_2Cl_2 , Petrolether oder Chloroform
und Zugabe des Edelmetallsystems nach dem schon erwähnten
Prinzip erfolgen.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung der erfin-
10 dungsgemäßen Aktivierungssysteme ist, daß man die
besagten Edelmetalle in einer wäßrigen Phase vorlegt
und sie wiederum nach dem erwähnten Prinzip in eine
organische Phase, die die komplexbildungsfähige Wirts-
moleküle enthalten, diffundieren bzw. komplexieren
15 läßt, organische Phase von der wäßrigen trennt, sie ge-
gebenenfalls neutralwäscht, durch Umkristallisation
oder Eindampfen von dem Lösungsmittel befreit und dann
in einem gewünschten flüssigen Medium für die Aktivie-
rung einsetzt.

Obwohl solche Systeme in protischen und aprotischen
20 Lösemitteln unter in der Technik von Kunststoffgalva-
nisierung üblichen Bedingungen unbegrenzt lagerstabil
sind, weisen sie überraschenderweise eine gute Aktivie-
rungseigenschaft für die stromlose chemische Metalli-
25 sierung auf.

Da sie sowohl in mikro- bzw. makroporösen Membran-
matrices als auch in anorganischen porösen Festkörpern
ausgesprochen gut diffundieren, sind sie sowohl zur
Metalldotierung als auch zur Aktivierung für die an-
5 schließende durchgehende stromlose Metallisierung
von solchen porösen Systemen hervorragend geeignet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aktivatoren diffun-
dieren in mikroskopischen Hohlräumen (free volumes)
von gängigen Polymeren womit eine zusätzliche Haf-
10 tung der Aktivierungskeime bzw. stromlos abgeschiedener
Metallaufgaben erzielt wird. Die genaue Definition der
"freien Volumen-Theorie" kann der Übersichtsarbeit
J. Crank "The Mathematics of Diffusion" Oxford Univer-
sity Press, London (1975) entnommen werden.

15 Die Aktivatoren können in Konzentrationsbereichen von
0,001 g/l (bezogen auf das Edelmetall) bis hin zur je-
weiligen Löslichkeitgrenze eingesetzt werden. Vorzugs-
weise arbeitet man mit 0,1 bis 3,0 g/l dieser Substan-
zen.

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

Im übrigen können die Sorptionseigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Komplexverbindungen durch Einführung spezieller Substituenten (insbesondere NO_2 , $-\text{NR}_3^+$, $-\text{SO}_3\text{H}$ und $-\text{CN}$) noch erhöht werden.

- 5 Der Einfluß von elektronenanziehenden bzw. elektronen-schiebenden Substituenten auf die Lichtabsorptions-eigenschaften von Kohlenstoffmolekülen ist bekannt und kann beispielsweise aus D.H. Williams und J. Flemming "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie",
10 Georg Thieme Verlag Stuttgart (1971) entnommen werden.

Zur Erhöhung der Abzugsfestigkeit der Aktivator- bzw. Metallauflage können die besagten Wirtsmoleküle zusätzlich mit einer weiteren funktionellen Gruppe versehen werden.

- 15 In bestimmten Fällen wird mit der weiteren funktionellen Gruppe eine sehr gute Haftfestigkeit der Substratoberfläche erreicht, wobei diese Haftfestigkeit auf eine chemische Reaktion mit der Substratoberfläche oder auf eine Ad- bzw. Absorption zurückgehen kann.
- 20 Besonders geeignet für eine chemische Verankerung des Aktivators an der Substratoberfläche sind funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Carbonestergruppen, Carbonamid- und Carbonimidgruppen, Aldehyd- und
25 Ketongruppen, Ethergruppen, Sulfonamidgruppen, Sulfonsäuregruppen und Sulfonatgruppen, Sulfonsäurehalogenid-

gruppen, Sulfonsäureestergruppen, halogenhaltige, heterocyclische Reste, wie Chlortriazinyl-, -pyrazinyl-, -pyrimidinyl- oder -chinoxalinyllgruppen, aktivierte Doppelbindungen, wie bei Vinylsulfonsäure- oder Acrylsäurederivaten, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Isocyanatgruppen, Olefingruppen und Acetylengruppen sowie Mercapto-
5 gruppen und Epoxidgruppen, ferner höherkettige Alkyl- oder Alkenylreste ab C₈, insbesondere Olein-, Linolein-, Stearin- oder Palmitingruppen.

- 10 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 Absorption z.B. Wasserstoffbrückenbindungen
15 oder von der Waalssche-Kräfte infrage kommen.

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

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

Bei der praktischen Durchführung des neuen Aktivierungsverfahrens geht man im allgemeinen so vor, daß man die zu metallisierenden Substratoberflächen mit einer Lösung des selektiven 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.

- 10 Geeignete Lösungsmittel sind außer den obengenannten Perchlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, CH_2Cl_2 , n-Hexan, Petrolether, Cyclohexanon, Alkohole, wie n-Butanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Ketone wie Methylethylketon, Aldehyde wie n-Butanal-1, DMF und DMSO.
- 15 Wenn die organometallische Verbindung Liganden enthält, die eine chemische Fixierung auf der Substratoberfläche ermöglichen, kann eine Aktivierung auch aus wäßriger Phase möglich sein.

- Als Reduktionsmittel für die Sensibilisierung eignen sich Aminoborane, Alkalihypophosphite, Alkaliborhydride, Hydrazinhydrat und Formalin. 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 beson-
der bevorzugt eingesetzt.

Durch die Einwirkung der Aktivatorsysteme mit ihrer
5 charakteristischen Quellwirkung auf die Substrate wird
eine Art "Haftbekeimung" erzielt, die man sich viel-
leicht so vorstellen kann, daß dabei an der Substrat-
oberfläche den Aktivierungskeimen zugängliche Zwischen-
räume entstehen, an denen die bei der stromlosen Metal-
10 lisierung abgeschiedenen Metalle verankert sind.

Das durch die "quellende Haftbekeimung" hervorgerufene
Oberflächenveränderung macht sich durch eine Verände-
rung der Lichttrennung, Trübung, Lichtdurchlässigkeit
(bei durchsichtigen Folien und Platten), Schichtdicken-
15 veränderung oder bei rasterelektronenmikroskopischen
Aufnahmen in Form von Rissen, Kavernen oder Vakuolen
bemerktbar.

Das für das jeweilig zu metallisierende Polymersub-
strat geeignete Quellmittel muß von Fall zu Fall
20 durch entsprechende Vorversuche ermittelt werden. Ein
Quellmittel verhält sich dann optimal, wenn es inner-
halb vernünftiger Zeiten die Oberflächen der Substrate
anquellt, ohne das Substrat völlig aufzulösen oder
auch nur dessen mechanische Eigenschaften wie Kerbschlag-
25 festigkeit negativ zu beeinflussen und ohne die metall-
organischen Aktivatoren zu verändern.

Geeignete Quellmittel sind die sogenannten Θ -Lösungsmittel bzw. ihre Verschnitte mit Fällungsmitteln, wie sie etwa im "Polymer Handbook" J. Brandrup et al, New York, IV, 157 - 175, (1974) beschrieben sind.

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

Nach einer bevorzugten Verfahrensvariante werden die Aktivierungsbäder mit einem Fotometer als Detektor
10 überwacht. Dabei soll die Wellenlänge des Filters dem etwaigen Absorptionsmaximum der Lösung entsprechen. Das Meßsignal wird mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet, im Takt von 0,1 Sek. bis zu mehreren Minuten von einem Taktgeber abgerufen. So können mit
15 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 Re-
20 duktionsmittel 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-,
25 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.

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

Ohne den Umfang des erfindungsgemäßen Verfahrens einzuschränken, empfiehlt es sich, bei der Durchführung des
15 Verfahrens folgende Parameter zu beachten:

- Die eingesetzten Verbindungen zur Aktivierung von Substratoberflächen dürfen nicht zu einer irreversiblen Zerstörung des Metallisierungsbades führen.
- 20 - Die lichtabsorptionsfähigen Substituenten dürfen nicht eine Fixierung der Aktivatoren an die Substratoberfläche verhindern.
- Die lichtabsorptionsfähigen Substituenten dürfen nicht eine Komplexierung des Trägermolekuls mit den
25 Elementen der 1. und 8. Nebengruppe verhindern.

- Die besagten Elemente dürften mit Wirtsliganden keine so starke Wechselwirkung eingehen, daß sie eine Katalyse zur chemischen Metallabscheidung verhindern.
- 5 - 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
10 führen.
- Um eine ausreichende Aktivierung zu erzielen, soll die Aktivierungszeit von einigen Sekunden bis zu einigen Minuten betragen.

Beispiel 1

17,5 g wäßrige Na_2PdCl_4 -Lösung (Pd-Gehalt: 1,5 Gew.-%),
werden mit 1 l CH_2Cl_2 (technisch), welches noch zusätz-
lich 2,5 g 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclododecan enthält, bei
5 RT (Raumtemperatur) versetzt. Es wird 10 Minuten nach-
gerührt, bevor die wäßrige Phase von der organischen
abgetrennt wird. Man bekommt eine rotbraune homogene
Aktivatorlösung. Mit dieser Lösung wird eine Kunststoff-
platte aus handelsüblichem Polyester mit den Abmessun-
10 gen 15 x 10 cm und 3 mm Dicke 3 Minuten behandelt. Das
so aktivierte Substrat wird getrocknet und anschließend
in einem stromlosen Vernickelungsbad, das 30 g/l
 $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 g/l Dimethylaminboran 2n-Lösung, 11,5 g/l
Citronensäure und 3,0 g/l Borsäure enthält und mit Ammo-
15 niak auf pH 7,9 eingestellt wird, metallisiert. Nach 20
Minuten wird auf der Substratoberfläche eine gleichmäßige
metallisch glänzende Nickelauflage mit einer elektrischen
Leitfähigkeit abgeschieden.

Vergleichsbeispiel

20 17,5 g wäßrige Na_2PdCl_4 -Lösung (Pd-Gehalt: 1,5 Gew.-%),
werden mit 1 l CH_2Cl_2 (technisch) versetzt und 120 Mi-
nuten nachgerührt (keine Reaktion!). Hierbei bleibt
das Natriumtetrachloropalladinit in der wäßrigen Phase.
Die farblose organische Phase wird gemäß Beispiel 1,
25 bezüglich seiner Aktivität, für die naßchemische Me-
tallisierung geprüft. Trotz 120 minütiger Behandlung
im chemischen Metallisierungsbad kann auf der Substrat-
fläche kein Ni abgeschieden werden.

Beispiel 2

Eine 90 x 150 mm, 3 mm starke glasfaserverstärkte (30 Gew.-%) Kunststoffplatte aus Polyamid-6 wird in einem Aktivierungsbad, welches

- 5 1.500 ml CH_2Cl_2
 2,5 g 1,4,7,10,13-Pentaoxycyclododecan-
 Natriumtetrachloropalladinit

enthält, 5 Minuten bei RT haftaktiviert und getrocknet. Anschließend wird die Platte in einem Bad, bestehend aus

- 10 1.200 ml Ethanol
 450 ml H_2O
 24 ml NH_3 -Lösung (25 %ig)
 50 ml 2n-DMAB (Dimethylaminboran)
 125 g CaCl_2

- 15 5 Minuten bei RT sensibilisiert, mit destilliertem Wasser gespült und dann in einem herkömmlichen hypophosphit-haltigen Vernickelungsbad der Fa. Blasberg AG, Solingen, bei 30°C 25 Minuten vernickelt. Die Haftfestigkeit der Metallaufgabe, bestimmt durch die Abzugskraft nach
 20 DIN 53 494, beträgt 40 N/25 mm. Die galvanische Verstärkung von der o.a. Polyamid-Platte für die Bestimmung der Abzugskraft wurde wie folgt durchgeführt:

- a) eine halbe Minute dekapieren in 10 %iger H_2SO_4
 b) Spülen

- c) 5 Minuten im Halbglanznickelbad, Spannung 9 Volt, Badtemperatur 60°C
- d) Spülen
- e) eine halbe Minute dekapieren
- 5 f) 90 Minuten im Kupferbad; Spannung 1,9 Volt, Badtemperatur 28°C
- g) Spülen.

Die Herstellung von 1,4,7,10,13-Pentaoxycyclododecan-Natriumtetrachloropalladinit

- 10 0,3 Mol Na_2PdCl_4 in 1 l $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}}$ werden mit 5 l CH_2Cl_2 , welches 0,9 Mol 1,4,7,10,13-Pentaoxycyclodecan enthält, bei 40°C versetzt, 1,5 Stunden nachgerührt und dann abgekühlt. Die organische Phase wird von der wäßrigen abgetrennt. Nach dem Filtrieren wird das Lösemittel
- 15 unter Vakuum der metallorganischen Verbindung entzogen. Anschließend wird die neue Verbindung aus Toluol und CH_2Cl_2 (1:1 Vol-%) umkristallisiert. Man erhält eine rotbraune kristalline Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von $\sim 255^\circ\text{C}$. Sie weist in CH_2Cl_2 ein Absorptions-
- 20 maximum bei $21 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ im UV-Bereich auf.

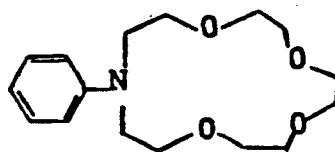
Beispiel 3

- Eine 20 x 100 x 2 mm starke handelsübliche glasmattenverstärkte Epoxidharzplatte wird gemäß Beispiel 1 aktiviert, gemäß Beispiel 2 sensibilisiert und dann in
- 25 einem handelsüblichen Verkupferungsbad 20 Minuten verkupfert. Man erhält eine durchgehend verkupferte Kunststoffplatte.

Beispiel 4

15 g wäßrige Li_2PtCl_6 -Lösung (Pt-Gehalt: 1,6 Gew.-%) werden mit 1 l Petrolether (technisch), welcher noch zusätzlich 2,7 g Kronenether der Formel

5

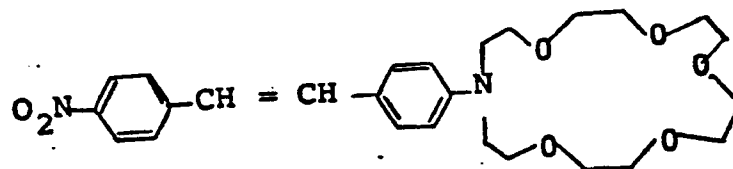


enthält bei 30°C versetzt und 20 Minuten nachgerührt. Dann wird die wäßrige Phase von der organischen abgetrennt.

Man erhält eine dunkelgefärbte homogene Aktivierungs-
 10 lösung. Mit dieser Lösung wird eine ABS-Platte mit den Abmessungen 100 x 100 x 2 mm 5 Minuten behandelt. Der so aktivierte Probekörper wird bei RT getrocknet, gemäß Beispiel 2 sensibilisiert, und dann gemäß Beispiel 2 vernickelt. Man erhält eine elektrisch leitende Metall-
 15 auflage.

Beispiel 5

Ein 10 x 10 cm großes Quadrat eines Gestrickes aus einem Polyester-Baumwolle-Mischgewebe wird bei RT 20 Sekunden
 20 in einem Aktivierungsbad, welches aus 2,9 g Kronenether der Formel



1 l CH_2Cl_2 und 1,0 g salzsaurer KAuCl_4 -Lösung (Au-Gehalt: 20 Gew.-%) durch 20 minütiges Rühren angesetzt wird, getaucht und danach in einem handelsüblichen Vernickelungsbad der Fa. Shipley AG, Stuttgart, stromlos vernickelt. Nach wenigen Sekunden beginnt sich die Oberfläche metallisch glänzend zu färben. Nach 20 Minuten haben sich ~ 20 g Metall/m² abgeschieden.

Beispiel 6

Eine 200 x 100 x 2 mm starke, spritzgegossene Platte aus einem Acrylnitril/Butadien/Syrol-Polymeren wird in einem Aktivierungsbad, welches aus

500 ml Petrolether
200 ml Ethanol
2 g 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan-Natriumtetrachloropalladinit

besteht, im Verlaufe von 5 Minuten haftaktiviert, an der Luft getrocknet und dann in einem Sensibilisierungsbad bestehend aus

450 ml H_2O
25 ml DMAB-Lösung (2n wäßrig)
15 ml NaOH-Lösung (~ 45 %ig wäßrig)
10 g Hydroxylaminammoniumchlorid

5 Minuten behandelt.

Der Aktivator haftet an der Substratoberfläche so fest, daß er trotz einer anschließenden Behandlung in einer handelsüblichen, konzentrierten NaOH-Lösung ($\sim 45\%$) zur Befreiung des Spritzgußteiles von Fettresten und
5 Formtrennmitteln nicht zu entfernen ist.

Der so aktivierte Probekörper kann anschließend nach Beispiel 2 mit einer gut haftenden chemogalvanischen Metallaufgabe versehen werden.

Herstellung von 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan-
10 Natriumtetrachloropalladinit

0,1 mol Na_2PdCl_4 (wasserfrei) werden mit 5 l reinem CH_2Cl_2 , welches 0,2 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan enthält, versetzt, bei Siedetemperatur 30 Minuten nachgerührt, abfiltriert und dann abgekühlt.
15 Das Lösemittel wird unter Vakuum der metallorganischen Verbindung entzogen. Anschließend wird die neue Verbindung aus gereinigtem 1,1,1-Trichlorethan umkristallisiert. Man erhält eine rotbraune kristalline Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 223°C . Ihre Lösung in CH_2Cl_2
20 weist im UV-Bereich ein Absorptionsmaximum bei $22 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Beispiel 7

Eine 200 x 100 x 3 mm starke, spritzgegossene, handelsübliche Polyamid-6-Platte wird in einem Aktivierungsbad,
25 welches aus

1000 ml $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$
 0,01 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
 0,005 mol H_2PtCl_6

5 besteht, 5 Minuten aktiviert, nach Beispiel 2 sensibilisiert und dann nach Beispiel 2 auf dem chemischen Wege vernickelt bzw. galvanisch verstärkt. Man bekommt einen Polymer-Metall-Verbundwerkstoff mit guter Metallhaftung.

10 Herstellung von 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan-Hexachloroplatinsäure

15 0,1 mol H_2PtCl_6 werden mit 8 l CH_2Cl_2 (nachgereinigt), welches 2 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan enthält, versetzt, bei 40°C 30 Minuten nachgerührt, abfiltriert und dann das Lösemittel unter Vakuum der metallorganischen Verbindung entzogen. Anschließend wird
 20 die neue Verbindung aus CH_2Cl_2 und $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ (1:1 Vol-%) umkristallisiert. Man erhält eine orangefarbene Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 133°C. Sie weist in CH_2Cl_2 im UV-Bereich ein Absorptionsmaximum bei $37 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Beispiel 8

Eine 200 x 100 x 3 mm starke Polyamid-6,6-Platte wird in einem Aktivierungsbad, welches aus

1000 ml $\text{CCl}_3\text{-CH}_3$
 0,01 mol 1,4,7,10,13-Pentaoxocyclododecan
 0,005 mol H_2PtCl_6

besteht, 5 Minuten aktiviert, nach Beispiel 2 sensibilisiert und dann nach Beispiel 2 auf dem chemischen Wege vernickelt bzw. galvanisch verstärkt. Man erhält einen Polymer-Metall-Verbundwerkstoff mit guter Metallhaftung.

Herstellung von 1,4,7,10,13-Pentaoxocyclododecan-hexachloroplatinsäure

10 0,1 mol H_2PtCl_6 werden mit 8 l CH_2CCl_2 (nachgereinigt), welches 0,2 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan enthält, versetzt, bei 40°C 30 Minuten nachgerührt, unter Vakuum bis zur Trocknung eingeengt und dann aus CH_2Cl_2 und Toluol (1:0,25 Vol-%) umkristallisiert. Man erhält
 15 eine orange Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 163°C. Sie weist in CH_2Cl_2 ein Absorptionsmaximum bei $42 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Beispiel 9

Ein 10 x 10 cm Gestrick aus einem Polyester-Baumwolle-Mischgewebe wird bei RT 60 Sekunden in einem Aktivierungsbad, welches aus 0,01 mol Gast-Wirt-Molekül auf der Basis von 0,01 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan und 0,01 mol HAuCl_4 besteht und ein Absorptionsmaximum bei $31 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ im UV-Bereich aufweist, getaucht und dann gemäß Beispiel 5 vernickelt. Nach wenigen Minuten be-
 25 ginnt sich die Oberfläche metallisch glänzend zu färben.

Nach 18 bis 20 Minuten haben sich 20 g Metall/m² abgeschieden. Die oben aufgeführte gelbe Verbindung weist einen unscharfen Schmelzpunkt von 123°C auf.

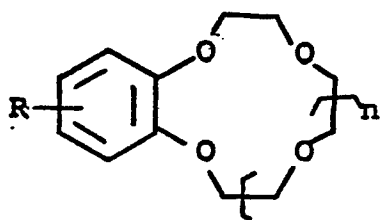
Beispiel 10

- 5 Ein 10 cm x 10 cm Gestrick aus einem Baumwollgewebe wird bei RT 45 Sekunden in einem Aktivierungsbad, welches aus einem Gast/Wirt-Molekül auf der Basis von 0,005 mol 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclododecan und 0,005 mol H₂AuCl₄ in CH₃CCl₃ besteht, aktiviert, getrocknet und dann in
10 einem handelsüblichen Verkupferungsbad verkupfert. Im Verlaufe von ca. 15 Minuten wird auf der Probenoberfläche eine glänzende, gut haftende und elektrisch leitende Cu-Auflage abgeschieden.

- Die eingesetzte Komplexverbindung hat einen unscharfen
15 Schmelzpunkt bei 97°C und ein UV-Absorptionsmaximum bei $51 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Patentansprüche

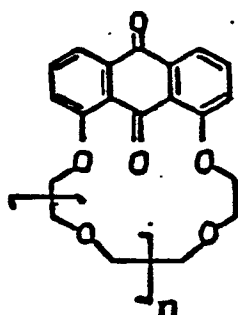
1. Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen für die stromlose naßchemische Metallisierung mit Hilfe von Lösungen metallorganischer Verbindungen auf der Basis von Elementen der 1. oder 8. Neben-
5 gruppe des Periodensystems in aprotischen Löse-
mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als metall-
organische Verbindungen solche mit einer "Wirt/Gast"-
Wechselbeziehung verwendet.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die komplexbildungsfähigen Wirtsmoleküle in
den metallorganischen Verbindungen Kronenether,
Cryptanden oder Podanden sind.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der selektive Komplexligand bzw. das Wirtsmole-
kül in der metallorganischen Verbindung eine cycli-
sche Verbindung ist, welche in Gegenwart des zu
komplexierenden Mediums die zur Komplexbildung bzw.
Wirt/Gast-Wechselwirkung erforderlichen Struktur
20 annimmt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Wirtsmoleküle cyclische Kronenether der
Formeln



(I)

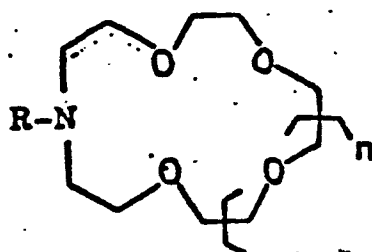
$n = 0-4$

R = Alkyl, Aryl, Halogen u.a.



(II)

5 $n = 0-4$



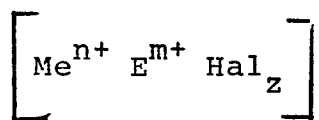
(III)

$n = 0-4$

R = Alkyl oder Aryl; z.B. Methyl, Ethyl, Phenyl, Biphenyl, Phenylazophenyl u.a. enthalten.

- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der selektive Komplexligand bzw. das Wirtsmolekül in den metallorganischen Verbindungen ein reines Kohlenwasserstoffgerüst aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirtsmoleküle der metallorganischen Verbindungen zusätzliche funktionelle Gruppen enthalten.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu komplexierende Medium in den Wirt/Gast-Molekülen eine Verbindung der Formel

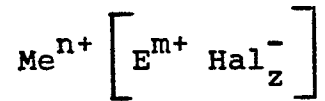


ist, worin Me für Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallatome, oder für NH_4 , Hal für Halogen, E für ein Edelmetallatom der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems, mit der Wertigkeit m und der Koordinationszahl z steht, wobei $z-m=n$ ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu komplexierende Gastmolekel eine Verbindung aus der Reihe H_2PdCl_4 , $\text{Na}_2(\text{PdCl}_2\text{Br}_2)$, Na_2PdCl_4 , Ca PdCl_4 , $\text{Na}_4(\text{PtCl}_6)$, AgNO_3 und CuCl ist.

9. Metallorganische Verbindungen auf der Basis von Elementen der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems mit einer "Wirt/Gast"-Wechselbeziehung.

10. Metallorganische Verbindungen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirtsmoleküle cyclische Kronenether, Cryptanden oder Podanden und der anorganische Teil Verbindungen der Formel



worin

Me für Wasserstoff-, Alkali- oder Erdalkali-
atome oder Schwermetallatome oder für NH_4 ,

5 Hal für Halogen

und

E für ein Edelmetallatom der 1. oder 8. Neben-
gruppe des Periodensystems mit der Wertig-
keit m und der Koordinationszahl z stehen,
10 wobei $z-m=n$ ist,

sind.