

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 166 360**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
26.10.88

51

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

21

Anmeldenummer: **85107522.6**

22

Anmeldetag: **18.06.85**

54

Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen für die stromlose Metallisierung.

30

Priorität: **29.06.84 DE 3424065**

73

Patentinhaber: **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)**

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.10.88 Patentblatt 88/43

84

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

56

Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 051 946
US - A - 3 681 209

EP 0 166 360 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

Es ist bekannt, dass man für die nasschemische Metallisierung von nichtmetallischen Substraten Lösungen oder Dispersionen von Salzen der Elemente der Gruppe 1B oder 8 des Periodensystems der Elemente in polaren organischen Lösungsmitteln zur Aktivierung einsetzen kann (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,
 - nur für bestimmte Substrate, z.B. wie Acrylnitril-Butadien-Styrolcopolymerisate geeignet sind,
 - einen zusätzlichen Komplexierungs- bzw. Reduzierungsschritt erfordern,
 - nicht in schnell trocknenden aprotischen Lösemitteln durchführbar sind, da die Edelmetallsalze darin unlöslich sind.

Es ist weiterhin bekannt, dass auch Lösungen der 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 Gruppe 1B oder 8 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 oben-

drein 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), Methyläthylketon 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, zur Vorbehandlung für die Metallisierung von Substratoberflächen vorzugsweise in aprotischen Lösemitteln gut lösliche, praktisch unbegrenzt lagerstabile Aktivierungssysteme auf der Basis von metallorganischen Verbindungen der Elemente der Gruppen 1B und 8 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 Komplexbildungsfähigen Lösemitteln nahezu unbeeinflusst bleiben.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäss dadurch, dass man als metallorganische Verbindungen solche mit einer «Wirt/Gast»-Wechselbeziehung verwendet.

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

Als selektive Komplexliganden kommen cyclische oder 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 Mediums zu diesem hinausgerichtet werden.

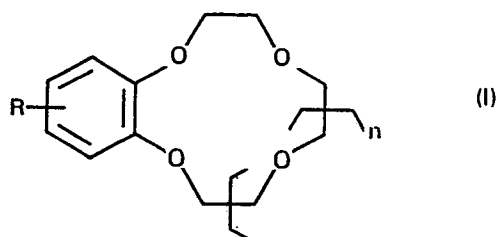
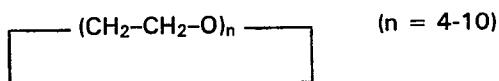
Bekanntlich ist die Selektivität des Wirtsmoleküls gegenüber dem zu komplexierenden Gast-Ion bzw. -Molekül von dessen Ringgrösse, sterischem Aufbau bzw. chemischer Beschaffenheit (ob polar oder hydrophob) abhängig. In der Literatur sind zahlreiche selektive Wirtsmoleküle, die mit den Alkali- oder Erdalkalitionen 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.

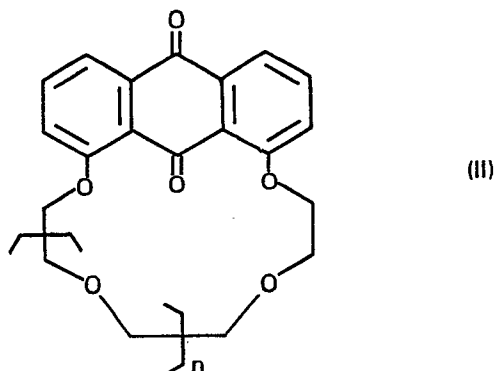
Gut geeignet sind Kronenether, Cryptanden und Podanden oder deren Derivate sowie cyclische Peptide; weiterhin tetrahydrofuranhaltige, esterverknüpfte Makrolide und analoge Verbindungen auf der Basis von Heteroatomen wie S und N, die beispielsweise in biologischen Systemen als Transportregulatoren bekannt 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.

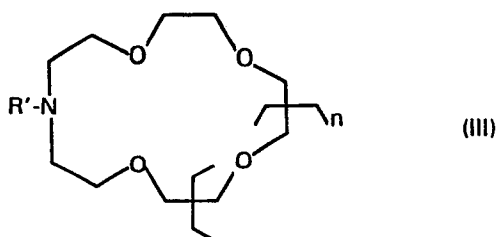
Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens werden substituierte bzw. unsubstituierte Wirtsliganden auf der Basis von cyclischen oder acyclischen Kronenethern, die in ihrem Ringsystem noch zusätzlich Heteroatome wie N und S enthalten können, besonders bevorzugt eingesetzt. Solche Verbindungen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



$n = 0-4$
R = Alkyl, Aryl oder Halogen



$n = 0-4$



$n = 0-4$
R' = Alkyl oder Aryl.

Bevorzugt sind die vorstehend genannten cyclischen Verbindungen.

Eine andere Variante der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man die erwähnten Wirtsmoleküle in polymeren oder oligomeren Verbindungen kovalent einbaut und sie dann mit den gewünschten Aktivierungsmedien komplexiert. Solche oligomere oder polymere Systeme sind bekannt und werden beispielsweise in «Novel Polyurethanes with Macrocyclic (Crown-Ether) Structures in the Polymer Backbone», J.E. Herweh, *J. of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 21, 3101 (1983) beschrieben.

Der anorganische Teil der Wirt/Gast-Moleküle wird vorzugsweise

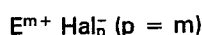
1) aus Verbindungen der Formel



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

2) aus den 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 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 Edelmetallsysteme leiten sich vor allem von den Metallen Pd, Pt, Au und Ag ab und sind 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 seinen endohydrophilen Hohlraum auf und transportiert es in die organische Lösungsphase, wobei durch das entstandene Potentialgefälle auch der Teil $[\text{E}^{m+} \text{Hal}_z^-]$ in die gewünschte Lösungsphase 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 Lösemittel mit Siedepunkt bei 80°C wie Perchlorethylen, 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 erfindungsgemässen Aktivierungssysteme ist, dass man die besagten Edelmetalle in einer wässrigen Phase vorlegt und sie wiederum nach dem erwähnten Prin-

zip in eine organische Phase, die die komplexbildungsfähige Wirtsmoleküle enthalten, diffundieren bzw. komplexieren lässt, organische Phase von der wässrigen trennt, sie gegebenenfalls neutralwäscht, durch Umkristallisation oder Eindampfen von dem Lösungsmittel befreit und dann in einem gewünschten flüssigen Medium für die Aktivierung einsetzt.

Obwohl solche Systeme in protischen und aprotischen Lösemitteln unter in der Technik von Kunststoffgalvanisierung üblichen Bedingungen unbegrenzt lagerstabil sind, weisen sie überraschenderweise eine gute Aktivierungseigenschaft für die stromlose chemische Metallisierung auf.

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

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Aktivatoren diffundieren in mikroskopischen Hohlräumen (free volumes) von gängigen Polymeren womit eine zusätzliche Haftung der Aktivierungskeime bzw. stromlos abgeschiedener Metallaufgaben erzielt wird. Die genaue Definition der «freien Volumentheorie» kann der Übersichtsarbeit J. Crank «The Mathematics of Diffusion» Oxford University Press, London (1975) entnommen werden.

Die Aktivatoren können in Konzentrationsbereichen von 0,001 g/l (bezogen auf das Edelmetall) bis hin zur jeweiligen Löslichkeitsgrenze eingesetzt werden. Vorzugsweise arbeitet man mit 0,1 bis 3,0 g/l dieser Substanzen.

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 mit einem Fotometer.

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

Der Einfluss von elektronenanziehenden bzw. elektronenschiebenden Substituenten auf die Lichtabsorptionseigenschaften von Kohlenstoffmolekülen ist bekannt und kann beispielsweise aus D.H. Williams und J. Flemming «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», Georg Thieme Verlag Stuttgart (1971) entnommen werden.

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

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.

Besonders geeignet für eine chemische Verankerung des Aktivators an der Substratoberfläche sind funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen, Car-

bonsäurehalogenidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Carbonestergruppen, Carbonamid- und Carbonimidgruppen, Aldehyd- und Ketongruppen, Ethergruppen, Sulfonamidgruppen, Sulfonsäuregruppen und Sulfonatgruppen, Sulfonsäurehalogenidgruppen, Sulfonsäureestergruppen, halogenhaltige, heterocyclische Reste, wie Chlortriazinyl-, -pyrazinyl-, -pyrimidinyl- oder -chinoxalinyllgruppen, aktivierte Doppelbindungen, wie bei Vinylsulfonsäure- oder Acrylsäurederivaten, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Isocyanatgruppen, Olefingruppen und Acetylengruppen sowie Mercaptogruppen und Epoxidgruppen, ferner höherkettige Alkyl- oder Alkenylreste ab C_8 , insbesondere Olein-, Linolein-, Stearin- oder Palmitingruppen.

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 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 Haftfestigkeit 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.

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 wird das so vorbehandelte Substrat in einem üblichen Metallisierungsbad metallisiert.

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.

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, Alkali-hypophosphite, 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 erfin-

dungsgemässen Verfahrens besonders bevorzugt eingesetzt.

Durch die Einwirkung der Aktivatorsysteme mit ihrer charakteristischen Quellenwirkung auf die Substrate wird eine Art «Haftbeimung» erzielt, die man sich vielleicht so vorstellen kann, dass dabei an der Substratoberfläche den Aktivierungskeimen zugängliche Zwischenräume entstehen, an denen die bei der stromlosen Metallisierung abgeschiedenen Metalle verankert sind,

Die durch die «quellende Haftbeimung» hervorgerufene Oberflächenveränderung macht sich durch eine Veränderung der Lichttrennung, Trübung, Lichtdurchlässigkeit (bei durchsichtigen Folien und Platten), Schichtdickenveränderung oder bei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Form von Rissen, Kavernen oder Vakuolen bemerkbar.

Das für das jeweilig zu metallisierende Polymersubstrat geeignete Quellmittel muss von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermittelt werden. Ein Quellmittel verhält sich dann optimal, wenn es innerhalb vernünftiger Zeiten die Oberflächen der Substrate anquellt, ohne das Substrat völlig aufzulösen oder auch nur dessen mechanische Eigenschaften wie Kerbschlagfestigkeit negativ zu beeinflussen und ohne die metallorganischen Aktivatoren zu verändern.

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

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 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 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. 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.

Als Substrate für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sich: Stähle, Titan, Glas, Aluminium, Textilien und Flächengebilde auf der Basis von natürlichen und/oder synthetischen Polymeren, Keramik, Kohlenstoff, Papier, Thermoplaste wie Polyamidtypen,

ABS-(Acrylnitrilbutadienstyrol) 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 Verfahrens folgende Parameter zu beachten:

- Die eingesetzten Verbindungen zur Aktivierung von Substratoberflächen dürfen nicht zu einer irreversiblen Zerstörung des Metallisierungsbades führen.
- Die lichtabsorbierenden Substituenten dürfen nicht eine Fixierung der Aktivatoren an die Substratoberfläche verhindern.
- Die lichtabsorbierenden Substituenten dürfen nicht eine Komplexbildung des Trägermoleküls mit den Elementen der Gruppe 1B und 8 verhindern.
- Die besagten Elemente dürften mit Wirtsliganden keine so starke Wechselwirkung eingehen, dass sie eine Katalyse zur chemischen Metallabscheidung 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

17,5 g wässrige Na_2PdCl_4 -Lösung (Pd-Gehalt: 1,5 Gew.-%), werden mit 1 l CH_2Cl_2 (technisch), welches noch zusätzlich 2,5 g 1,4,7,10,13-Pentaoxycyclododecan enthält, bei RT (Raumtemperatur) versetzt. Es wird 10 Minuten nachgerührt, bevor die wässrige Phase von der organischen abgetrennt wird. Man bekommt eine rotbraune homogene Aktivatorlösung. Mit dieser Lösung wird eine Kunststoffplatte aus handelsüblichem Polyester mit den Abmessungen 15×10 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 Ammoniak auf pH 7,9 eingestellt wird, metallisiert. Nach 20 Minuten wird auf der Substratoberfläche eine gleichmässige metallisch glänzende Nickelaufgabe mit einer elektrischen Leitfähigkeit abgeschieden.

Vergleichsbeispiel

17,5 g wässrige Na_2PdCl_4 -Lösung (Pd-Gehalt: 1,5 Gew.-%), werden mit 1 l CH_2Cl_2 (technisch) versetzt und 120 Minuten nachgerührt (keine Reaktion!). Hierbei bleibt das Natriumtetrachloropalladinit in der wässrigen Phase. Die farblose organische Phase wird gemäss Beispiel 1, bezüglich seiner Aktivität, für die nasschemische Metallisierung geprüft. Trotz 120 minütiger Behandlung im chemischen Metall-

sierungsbad kann auf der Substratfläche kein Ni abgeschieden werden.

Beispiel 2

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

1.500 ml CH₂Cl₂

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

1.200 ml Ethanol

450 ml H₂O

24 ml NH₃-Lösung (25%ig)

50 ml 2n-DMAB (Dimethylaminboran)

125 g CaCl₂

5 Minuten bei RT sensibilisiert, mit destilliertem Wasser gespült und dann in einem herkömmlichen hypophosphithaltigen Vernickelungsbad der Fa. Blasberg AG, Solingen, bei 30°C 25 Minuten vernickelt. Die Haftfestigkeit der Metallaufgabe, bestimmt durch die Abzugskraft nach 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:

- eine halbe Minuten dekapieren in 10%iger H₂SO₄
- Spülen
- 5 Minuten im Halbglanznickelbad, Spannung 9 Volt, Badtemperatur 60°C
- Spülen
- eine halbe Minute dekapieren
- 90 Minuten im Kupferbad; Spannung 1,9 Volt, Badtemperatur 28°C
- Spülen.

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

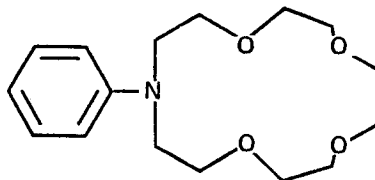
0,3 Mol Na₂ PdCl₄ in 1 l H₂O_{dest.} werden mit 5 l CH₂Cl₂, welches 0,9 Mol 1,4,7,10,13-Pentaoxycyclodecan enthält bei 40°C versetzt, 1,5 Stunden nachgerührt und dann abgekühlt. Die organische Phase wird von der wässrigen abgetrennt. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel unter Vakuum der metallorganischen Verbindung entzogen. Anschliessend wird die neue Verbindung aus Toluol und CH₂Cl₂ (1:1 Vol-%) umkristallisiert. Man erhält eine rotbraune kristalline Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von ~ 225°C. Sie weist in CH₂Cl₂ ein Absorptionsmaximum bei 21 · 10³ cm⁻¹ im UV-Bereich auf.

Beispiel 3

Eine 20 × 100 × 2 mm starke handelsübliche glasplattenverstärkte Epoxidharzplatte wird gemäss Beispiel 1 aktiviert, gemäss Beispiel 2 sensibilisiert und dann in einem handelsüblichen Verkupferungsbad 20 Minuten verkupfert. Man erhält eine durchgehend verkupferte Kunststoffplatte.

Beispiel 4

15 g wässrige Li₂PtCl₆-Lösung (Pt-Gehalt: 1,6 Gew.-%) werden mit 1 l Petrolether (technisch), welcher noch zusätzlich 2,7 g Kronenether der Formel

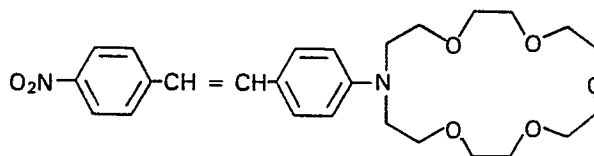


enthält bei 30°C versetzt und 20 Minuten nachgerührt. Dann wird die wässrige Phase von der organischen abgetrennt.

Man erhält eine dunkelgefärbte homogene Aktivierungslösung. Mit dieser Lösung wird eine ABS-Platte mit den Abmessungen 100 × 100 × 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 Metallaufgabe.

Beispiel 5

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



1 l CH₂Cl₂ und 1,0 g salzsaurer KAuCl₄-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 × 100 × 2 mm starke, spritzgegossene Platte aus einem Acrylnitril/Butadien/Styrol-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 H₂O
 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 (~ 45%ig) zur Befreiung des Spritzgussteiles von Fettresten und 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-Natriumtetrachloropalladinit

0,1 mol Na₂PdCl₄ (wasserfrei) werden mit 5 l reinem CH₂Cl₂, welches 0,2 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan enthält, versetzt, bei Siedetemperatur 30 Minuten nachgerührt, abfiltriert und dann abgekühlt. 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 CH₂Cl₂ weist im UV-Bereich ein Absorptionsmaximum bei $22 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Beispiel 7

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

1000 ml CCl₂ = CCl₂
 0,01 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
 0,005 mol H₂PtCl₆

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.

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

0,1 mol H₂PtCl₆ werden mit 8 l CH₂Cl₂ (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 die neue Verbindung aus CH₂Cl₂ und CCl₂ = CCl₂ (1:1 Vol-%) umkristallisiert. Man erhält eine oranggelbe Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 133°C. Sie weist in CH₂Cl₂ im UV-Bereich ein Absorptionsmaximum bei $37 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Beispiel 8

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

1000 ml CCl₃ - CH₃
 0,01 mol 1,4,7,10,13-Pentaoxocyclododecan
 0,005 mol H₂PtCl₆

5

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.

10

Herstellung von 1,4,7,10,13-Pentaoxocyclododecanhexachloroplatinsäure

15

0,1 mol H₂PtCl₆ werden mit 8 l CH₂Cl₂ (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 CH₂Cl₂ und Toluol (1:0,25 Vol-%) umkristallisiert. Man erhält eine orange Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 163°C. Sie weist in CH₂Cl₂ ein Absorptionsmaximum bei $42 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf.

20

Beispiel 9

25

Ein 10 × 10 cm Gestrick aus einem Polyester-Baumwolle-Mischgewebe wird bei RT 60 Sekunden in einem Aktivierungsbad, welches aus 0,01 mol 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan und 0,01 mol H₂AuCl₄ 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 beginnt 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.

30

35

Beispiel 10

40

Ein 10 cm × 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-Pentaoxacyclooctadecan und 0,005 mol H₂AuCl₄ in CH₃CCl₃ besteht, aktiviert, getrocknet und dann in einem handelsüblichen Verkupferungsbad verkupfert. Im Verlaufe von ca. 15 Minuten wird auf der Probenoberfläche eine glänzende, gut haftende und elektrisch leitende Cu-Auflage abgeschieden.

45

50

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

55

Patentansprüche

60

1. Verfahren zur stromlosen nasschemischen Metallisierung von Substratoberflächen, wobei diese vor der Metallisierung mit Lösungen metallorganischer Verbindungen auf der Basis von Elementen der Gruppe 1B oder 8 des Periodensystems in vorzugsweise aprotischen Lösemitteln aktiviert werden, dadurch gekennzeichnet, dass man als metallorganische Verbindungen solche mit einer «Wirt/Gast»-Wechselbeziehung verwendet.

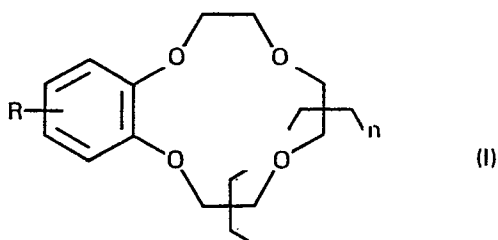
65

7

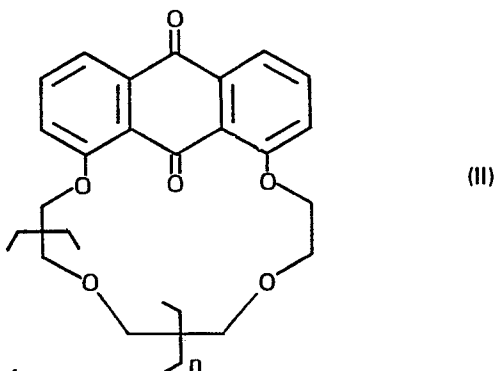
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die komplexbildungsfähigen Wirtsmoleküle in den metallorganischen Verbindungen Kronenether, Cryptanden oder Podanden sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der selektive Komplexligand bzw. das Wirtsmolekül in der metallorganischen Verbindung eine cyclische Verbindung ist, welche in Gegenwart des zu komplexierenden Mediums die zur Komplexbildung bzw. Wirt/Gast-Wechselwirkung erforderliche Struktur annimmt.

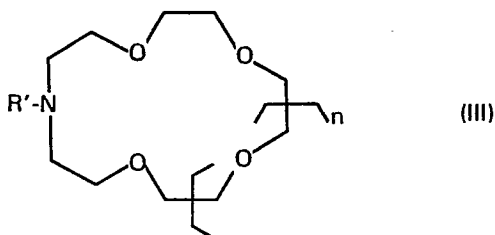
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirtsmoleküle cyclische Kronenether der Formeln



wobei
 $n = 0-4$
 $R = \text{Alkyl, Aryl oder Halogen}$



wobei
 $n = 0-4$

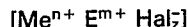


wobei
 $n = 0-4$
 $R' = \text{Alkyl oder Aryl, enthalten.}$

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 Gruppen 1B und 8 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.

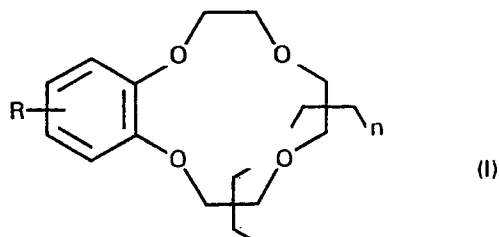
Claims

1. Process for the electroless wet chemical metalisation of substrate surfaces, these being activated before metalisation with the aid of solutions of organometallic compounds based on elements from group 1B or 8 of the periodic system in, preferably, aprotic solvents, characterised in that the organometallic compounds used are those with a «host/guest» interrelationship.

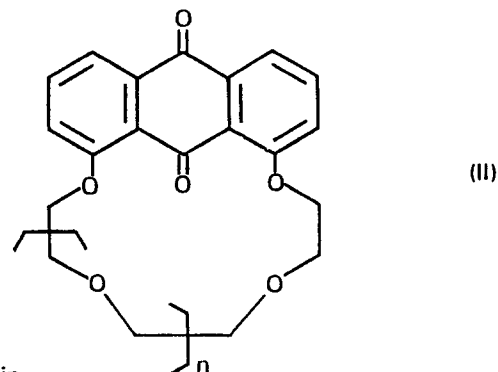
2. Process according to Claim 1, characterised in that the host molecules which are capable of complex formation in the organometallic compounds are crown ethers, cryptands or podands.

3. Process according to Claim 1, characterised in that the selective complex ligand or the host molecule in the organometallic compound is a cyclic compound which, in the presence of the medium to be complexed, assumes the structure required for complex formation or host/guest interaction.

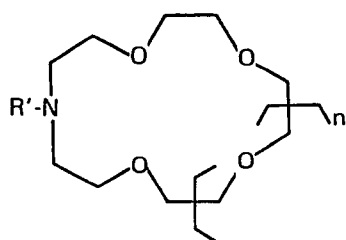
4. Process according to Claim 1, characterised in that the host molecules contain cyclic crown ethers of the formulae



wherein
 $n = 0-4$
 $R = \text{alkyl, aryl or halogen}$



wherein
 $n = 0-4$



(III)

wherein

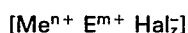
n = 0-4

R' = alkyl or aryl.

5. Process according to Claim 1, characterised in that the selective complex ligand and the host molecule in the organometallic compounds have a pure hydrocarbon structure.

6. Process according to Claim 1, characterised in that the host molecules of the organometallic compounds contain additional functional groups.

7. Process according to Claim 1, characterised in that the medium to be complexed in the host/guest molecules is a compound of the formula



wherein Me represents hydrogen, alkali metal, alkaline earth metal or heavy metal atoms or represents NH_4 , Hal represents halogen and E represents a noble metal atom of the groups 1B and 8 of the periodic system with the valency m and the coordination number z, wherein $z - m = n$.

8. Process according to Claim 1, characterised in that the guest molecule to be complexed is a compound from the series H_2PdCl_4 , $Na_2(PdCl_2Br_2)$, Na_2PdCl_4 , $Ca PdCl_4$, $Na_4 (PtCl_6)$, $AgNO_3$ and $CuCl$.

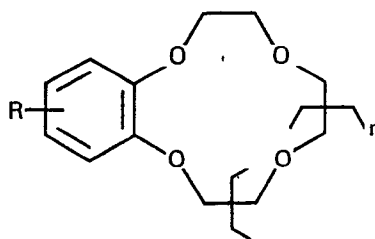
Revendications

1. Procédé de métallisation chimique humide sans courant de surfaces de substrats, où ces dernières, avant la métallisation, sont activées avec des solutions de composés organométalliques à base d'éléments du groupe 1B ou 8 du système périodique dans des solvants de préférence aprotiques, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés organométalliques ceux ayant une relation d'échange «hôte/invité».

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les molécules-hôtes capables de former des complexes dans les composés organométalliques sont des éthers couronnes, des «cryptanden» ou des «potanden».

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand complexeur sélectif ou la molécule-hôte dans le composé organométallique est un composé cyclique qui, en présence du milieu à complexer, admet la structure nécessaire à la formation d'un complexe ou à l'action d'échange hôte/invité.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les molécules-hôtes contiennent des éthers couronnes de formules

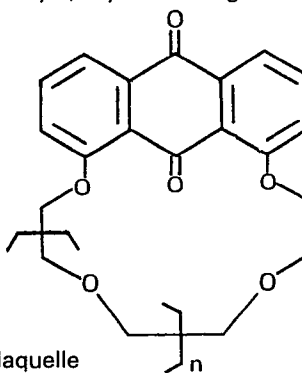


(I)

dans laquelle

n = 0-4

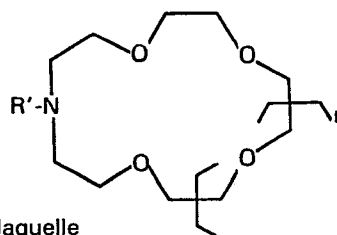
R = alcoyle, aryle ou halogène



(II)

dans laquelle

n = 0-4



(III)

dans laquelle

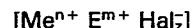
n = 0-4

R' = alcoyle ou aryle.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand complexeur sélectif ou la molécule-hôte dans les composés organométalliques présentent un squelette hydrocarboné pur.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les molécules-hôtes des composés organométalliques contiennent des groupes fonctionnels supplémentaires.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu à complexer dans les molécules hôte/invité est un composé de formule



dans laquelle Me représente des atomes d'hydrogène alcalins, alcalino-terreux ou de métaux lourds, ou encore un NH_4 , Hal de l'halogène, E un atome de métal noble des groupes 1B-8 du système périodique, de valence m et d'indice de coordination z, z-m étant égal à n.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la molécule d'invité à complexer est un composé de la série H_2PdCl_4 , $Na_2(PdCl_2Br_2)$, Na_2PdCl_4 , $Ca PdCl_4$, $Na_4 (PtCl_6)$, $AgNO_3$ et $CuCl$.