

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 485 839 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91118731.8**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 18/28**

22 Anmeldetag: **04.11.91**

30 Priorität: **16.11.90 DE 4036591**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.92 Patentblatt 92/21

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

71 Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Wolf, Gerhard Dieter, Dr.**
Wilhelm-Busch-Strasse 29

W-4047 Dormagen 5(DE)

Erfinder: **Sirinyan, Kirkor, Dr.**

Humperdinckstrasse 12

W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Henning, Wolfgang, Dr.**

Zur Linde 27

W-5067 Kürten(DE)

Erfinder: **Merten, Rudolf, Dr.**

Berta-von-Suttner-Strasse 55

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **von Gizycki, Ulrich, Dr.**

Wiembachallee 24

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Benda, Bruce, Ing.**

Birkenfeld 16

W-5060 Bergisch Gladbach 1(DE)

54 **Primer zum Metallisieren von Substratoberflächen.**

57 Primer, bestehend im wesentlichen aus einem Film- bzw. Matrixbildner, einem Additiv, einem ionogenen und/oder kolloidalen Edelmetall, einem Füllstoff und einem Lösungsmittel, eignen sich zum Beschichten von Substratoberflächen zur anschließenden chemischen Metallisierung.

EP 0 485 839 A2

Es ist bekannt, daß polymere Werkstoffe vor dem chemischen und dem nachfolgenden galvanischen Metallisieren vorbehandelt werden müssen, z.B. durch Ätzen der Polymeroberfläche mit umweltbelastenden Chromschwefelsäuren.

Aus EP-A 0 081 129 ist weiterhin bekannt, daß eine Aktivierung, die durch "quellende Haftbekeimung" erzielt wird, zu gut haftenden Metallaufträgen führt. Dieses elegante Verfahren hat Jedoch den Nachteil, daß es bei kompliziert geformten Polymer-Spritzgußteilen zur Spannungsrißbildung führt. Ferner erfordert dieses Verfahren für jede Kunststoffart ein neues Quellaktivierungssystem und ist somit nicht universell anwendbar.

Aus US-A 3 560 257, US 4 368 281 und US 4 017 265 sowie DE-A 3 627 265 und DE-A 2 443 488 sind Verfahren zur Aktivierung bekannt, die haftvermittelnde Polymere enthaltende

Aktivatorlösungen verwenden. Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß sie den Einsatz relativ großer Mengen an teuren Edelmetallaktivatoren erfordern. Ferner führen sie nur bei ganz bestimmten Kunststoffen zum gewünschten Erfolg und sind somit auch nur eingeschränkt anwendbar.

Aus diesem Grund werden in der EP-A 0 361 754 Pd-haltige Primer vorgeschlagen, die den zusätzlichen Einsatz von Chromschwefelsäure erfordern.

Ferner sind aus der DE-A 36 27 256 Pd-haltige Primer auf PU(Polyurethan)-Basis bekannt. Der Nachteil dieser eleganten Verfahren besteht darin, daß sie bei kompliziert geformten Kunststoff-Spritzgußteilen zur Spannungsrißbildung führen.

Schließlich können aus der DE-A 38 14 506 spezielle, haftvermittelnde Kunststoff-Lackierungen entnommen werden, die aber in einigen Fällen zur geometrieabhängigen Fremdausscheidung führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Entwicklung eines wirtschaftlichen, universell anwendbaren Verfahrens zur chemischen Metallisierung, mit dem ohne vorheriges Ätzen mit Oxidantien Werkstoffoberflächen auf der Basis von Gläsern, Metallen und insbesondere Kunststoffen mit einem gut haftenden, auf naßchemischem Weg abgeschiedenen Metallüberzug versehen werden können.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Substratoberflächen mit einem speziellen Primer auf der Basis eines polymeren organischen Film- bzw. Matrixbildners, welcher noch zusätzlich ein Additiv enthält, beschichtet.

Dieser Primer besteht im wesentlichen aus

- a) einem Film- bzw. Matrixbildner,
- b) einem Additiv mit einer Gesamtoberflächenspannung im Bereich von 45-65 mN/m ,
- c) einem ionogenen und/oder kolloidalen Edelmetall bzw. dessen organometallischen kovalenten Verbindungen oder Komplexverbindungen mit diesem Metall,
- d) einem Füllstoff und
- e) einem Lösungsmittel.

Als Film- bzw. Matrixbildner a) werden erfindungsgemäß die bei Raumtemperatur zu verwendenden Lacksysteme, wie z.B. Alkydharze, ungesättigte Polyesterharze, Polyurethanharze, Epoxidharze, modifizierte Fette und Öle, Polymerisate oder Copolymerisate auf Basis Vinylchlorid, Vinylether, Vinylester, Styrol, Acrylsäure, Acrylnitril oder Acrylester, Cellulosederivate, oder die bei höherer Temperatur vernetzenden Einbrennlacke wie z.B. Polyurethane aus hydroxylgruppenhaltigen Polyethern, Polyestern oder Polyacrylaten und verkappten Polyisocyanaten, Melaminharze aus veretherten Melamin-Formaldehydharzen und hydroxylgruppenhaltigen Polyethern, Polyestern oder Polyacrylaten, Epoxidharze aus Polyepoxiden und Polycarbonsäuren, carboxylgruppenhaltigen Polyacrylaten und carboxylgruppenhaltigen Polyestern, Einbrennlacke aus Polyester, Polyesterimid, Polyesteramidimid, Polyamidimid, Polyamiden, Polyhydantoinen und Polyparabansäuren verwendet. Diese Einbrennlacke können in der Regel sowohl als Pulver als auch aus Lösung appliziert werden.

Film- bzw. Matrixbildner auf Basis von Polyurethansystemen, die aus folgenden Komponenten aufgebaut sind, sind besonders gut geeignet:

1. Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 362, Seiten 75-136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

$n = 2$ bis 4 , vorzugsweise 2 bis 3

und

- Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18 , vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 , vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen,

einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen, oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen bedeuten, z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-A 2 832 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"); Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4-und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

2. Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 400 bis 10.000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1000 bis 6000, vorzugsweise 2000 bis 6000, z.B. mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise aber 2 bis 6, Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie z.B. in der DE-A 2 832 253, Seiten 11-18, beschrieben werden.

3. Gegebenenfalls Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele hierfür werden in der DE-A 2 832 253, Seiten 19-20, beschrieben.

4. Gegebenenfalls kann der Film- bzw. Matrixbildner Hilfs- und Zusatzmittel, wie

α) Katalysatoren der an sich bekannten Art,

β) oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Stabilisatoren,

γ) Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe, wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler - der an sich bekannten Art -, wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane, sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel - der an sich bekannten Art -, z.B. Trischlorethylphosphat, Trikresylphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, enthalten.

Diese gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzmittel werden beispielsweise in der DE-A 2 732 292, Seiten 21-24, beschrieben.

Die eingesetzte Menge des Film- bzw. Matrixbildners kann breit variiert werden. Es werden in der Regel 3 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 - 20 Gew.-%, (bezogen auf die Gesamtformulierung) eingesetzt.

Als Additive b.) kommen organische und/oder metallorganische polymere bzw. prepolymerische Verbindungen mit der Molmasse 100-1 000 000, vorzugsweise 500-20 000 mit einer Gesamtoberflächenspannung im Bereich von 45-65 mN/m, vorzugsweise 45-60 mN/m, besonders bevorzugt 50-60 mN/m in Betracht. Ihre Menge kann zwischen 0,1 und 15 Gew.-% bezogen auf die Formulierung breit variiert werden, wobei 0,3-5 Gew.-% ganz besonders zu bevorzugen sind.

Es kommen beispielsweise Polymere auf Basis von Oxazolinen wie Polyethyloxazolin, welches beispielsweise durch kationische Polymerisation aus Methyltosylat und Methyloxazolin hergestellt wird, in Betracht. Ferner sind Polymethyl-, Polypropyl- und Polybutyloxazolin hervorragend geeignet. Ihre Menge kann zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, bezogen auf die Formulierung breit variiert werden, wobei 0,3-5 Gew.-% besonders zu bevorzugen sind.

Beispielhaft seien oligomere Polymethacrylsäure bzw. deren Ester wie Butyl-, Ethyl- und Methyl-ester, Polyamide auf Basis von Adipinsäure und Hexamethyldiamin, Polyethylenamine, -amide, Polyesterarten auf Basis von Adipinsäure, Phthalsäure, Butandiol, Trimethylolpropan und Polyacrylate wie Polyethyl- und Polybutylacrylat, Polyalkohole wie Polyvinylalkohol bzw. deren Mischungen untereinander genannt. Polyesterarten und aliphatische Polyamidtypen des Viskositätsbereichs von 10 000-35 000 cP bei 20 °C mit Hydroxylgehalt 5,5-0,15 % bzw. deren isocyanatmodifizierte Derivate sind ebenfalls gut geeignet. Ferner kommen Polyamine auf Basis beispielsweise von Ethylen-, Propylen- und Butylendiamin in Betracht.

Als Edelmetallkomplexe c.) kommen in den erfindungsgemäßen Primern organometallische Verbindungen der 1. oder 8. Nebengruppen des Periodensystems (insbesondere Pd, Pt, Au und Ag) in Betracht, wie sie beispielsweise in den EP-A 34 485, 81 438, 131 195 beschrieben werden. Besonders geeignet sind organometallische Verbindungen des Palladiums mit Olefinen (Dienen), mit α, β-ungesättigten Carbonylver-

bindungen, mit Kronenethern, mit Nitrilen und mit Diketonen wie Pentadion-2,4. Ganz besonders geeignet sind Butadienpalladiumdichlorid, Bisacetonitrilpalladiumdichlorid, Bisbenzonitrilpalladiumdichlorid, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydridpalladiumdichlorid, Mesityloxidpalladiumchlorid, 3-Hepten-2-on-palladiumchlorid, 5-Methyl-3-hexen-2-on-palladiumchlorid und Bispentadion-2,4-palladium.

5 Ferner kommen O-wertige Komplexverbindungen wie Palladium(O)-tetrakis-(triphenylphosphin) in Betracht. Als ionogene Edelmetalle kommen Salze, wie Halogenide, Acetate, Nitrate, Carbonate, Sulfate, Sulfide und Hydroxide, wie beispielsweise PdS , Na_2PdCl_4 , Na_2PdCN_4 , H_2PtCl_6 , AgNO_3 , Ag_2SO_4 , Ag_2S in Betracht.

10 Als kolloidale Edelmetallsysteme sei auf Pd-Mohr, Pd auf Kohle, Pd auf Al_2O_3 , Pd auf BaSO_4 und Pd auf A-Kohle hingewiesen.

Die Menge des Edelmetalls kann im Bereich 0,05 - 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, breit variiert werden. Die bevorzugte Edelmetallmenge liegt bei 0,1 - 1,0 Gew.-%.

15 Als Füllstoffe d.) kommen Oxide der Elemente Mn, Ti, Mg, Al, Bi, Cu, Ni, Sn, Zn und Si, ferner Silikate, Bentonite, Talkum und Kreide in Betracht. Vorzugsweise jedoch werden solche anorganischen bzw. organischen Füllstoffe eingesetzt, deren Widerstand vorzugsweise zwischen $0,01\text{-}10^4 \Omega/\text{cm}$ liegt. Der besonders bevorzugte Füllstoff ist Leitruf. In weiterhin bevorzugter Weise kommen Mischungen aus solchen anorganischen oder organischen Füllstoffen in Betracht.

Die Menge des Füllstoffes kann im Bereich von 0,5-35, vorzugsweise jedoch 3-20, besonders bevorzugt 5-15 Gew.-%, bezogen auf Primermasse, breit variiert werden.

20 Als Lösungsmittel e.) in den erfindungsgemäßen Primern kommen in der Druck- bzw. Lackiertechnik bekannte Substanzen in Betracht wie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylol, Benzin, Glycerin; Ketone, beispielsweise Methyläthylketon, Cyclohexanon; Ester, beispielsweise Essigsäurebutylester, Phthalsäuredioctylester, Glykolsäurebutylester; Glykolether, beispielsweise Ethylenglykolmonomethylether, Diglyme, Propylenglykolmonomethylether; Ester von Glykolethern, beispielsweise Ethylenglykolacetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat; Diacetonalkohol. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Lösungsmittel und ihre Verschnitte mit anderen Lösungsmitteln eingesetzt werden. Die eingesetzten Mengen betragen 50-90 Gew.-%, vorzugsweise 60-85 Gew.-%.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Primers geschieht im allgemeinen durch Vermischen der Bestandteile. Das Einarbeiten der Komponenten kann auch in getrennten Schritten durchgeführt werden.

30 Der Primer kann nach den üblichen Methoden wie Bedrucken, Bestempeln, Tauchen, Streichen, Rakeln und Besprühen auf die Kunststoffoberflächen aufgebracht werden.

Die Schichtdicke des Primers kann im Bereich von $0,1\text{-}200 \mu\text{m}$, vorzugsweise jedoch im Bereich von $5\text{-}30 \mu\text{m}$, variiert werden.

35 In diesen Zusammenhang sei ausdrücklich erwähnt, daß durch Einsatz von erfindungsgemäßen Primern eine quellende Haftbehandlung des Kunststoffes nicht erforderlich ist. Dadurch wird die Bildung von Spannungsrissen vermieden.

40 Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich auf Werkstücke Basis von anorganischen Gläsern, Metallen und insbesondere Kunststoffen. Besonders bevorzugt sind Kunststoffe, wie sie im Elektro-, Elektronik- und Haushaltsbereich eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang sei auf ABS-, PC- (Polycarbonat) bzw. deren Mischungen und flammfest ausgerüsteten Typen wie z.B. Bayblend® FR-90, 1441, 1439 und 1448, Polyamid-, Polyesterarten, PVC, Polyethylen und Polypropylen hingewiesen. Flammfestes Ausrüsten von Kunststoffen ist bekannt. Hierzu werden beispielsweise polybromierte Bisphenole und halogenierte Benzylphosphonate (GB-A 2 126 231, DE-A 4 007 242) eingesetzt.

45 Die so modifizierten Oberflächen können anschließend durch Reduktion sensibilisiert werden. Dazu können bevorzugt die in der Galvanotechnik üblichen Reduktionsmittel, wie Hydrazinhydrat, Formaldehyd, Hypophosphit oder Borane verwendet werden. Natürlich sind auch andere Reduktionsmittel möglich. Bevorzugt wird die Reduktion in wäßriger Lösung durchgeführt. Es sind aber auch andere Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Kohlenwasserstoffe einsetzbar. Selbstverständlich können auch Suspensionen oder Aufschlämmungen der Reduktionsmittel verwendet werden.

50 Die so aktivierten Oberflächen können direkt zur stromlosen Metallisierung eingesetzt werden. Es kann aber auch erforderlich sein, die Oberflächen durch Spülen von Reduktionsmittelresten zu reinigen.

55 Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Reduktion im Metallisierungsbad gleich mit dem Reduktionsmittel der stromlosen Metallisierung durchgeführt wird. Diese Ausführung stellt eine Vereinfachung der stromlosen Metallisierung dar. Diese ganz einfache Ausführungsform besteht nur noch aus den drei Arbeitsgängen: Eintauchen des Substrats in die Lösung der organischen Verbindung bzw. Aufbringen oder Aufsprühen des Primers, Verdampfen des Lösungsmittels und Eintauchen der so aktivierten Oberflächen in das Metallisierungsbad (Reduktion und Metallisierung).

Diese Ausführungsform ist ganz besonders für aminboranhaltige Nickelbäder oder formalinhaltige Kupferbäder geeignet.

Als in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Metallisierungsbäder kommen bevorzugt Bäder mit Nickelsalzen, Kobaltsalzen, Kupfersalzen, Gold- und Silbersalzen oder deren Gemische untereinander oder mit Eisensalzen in Betracht. Derartige Metallisierungsbäder sind in der Technik der stromlosen Metallisierung bekannt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es auch ohne vorheriges oxidatives Ätzen und/oder Quellen bzw. Behandeln mit Polymerketten aufweitenden Lösungsmitteln der Substratoberfläche, eine haftfeste Metallabscheidung durch die nachfolgende selektive stromlose Metallisierung nur mit Hilfe der Primeroberfläche ermöglicht.

Somit ermöglicht das neue Verfahren eine materialschonende und umweltfreundliche, kostengünstige, sowohl ganzflächige als auch partielle Metallabscheidung auf Werkstoffoberflächen. Nach dem neuen Verfahren metallisierte Werkstoffe zeichnen sich durch ihre hervorragende Abschirmung gegenüber elektromagnetischen Wellen aus. Diese Werkstoffe finden Verwendung im Elektro-, Automobil-, Elektronik- und Haushaltsbereich.

Die guten mechanischen Eigenschaften des polymeren Basismaterials wie Schlagzähigkeit, Kerbschlagzähigkeit, Biegefestigkeit und Randfaserdehnung werden durch den Lackierungs-, bzw. Metallisierungsvorgang nicht negativ beeinflusst.

Bei den in nachfolgenden Beispielen genannten Produktnamen handelt es sich zum Teil um eingetragene Warenzeichen.

Beispiel 1

Eine 100 x 100 mm große Testplatte aus einem Blend, bestehend aus 60 % eines Polyesters aus 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan und Kohlensäure und 40 % Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat mit einer Vicattemperatur von ca 90 °C, wurde mit einem 10 µm starken Primer einseitig versehen und bei 80 °C im Verlauf von 45 Minuten getrocknet.

Der Primer bestand aus

53,7	Gew.-Teilen Polyurethanharz,
198	Gew.-Teilen Lösemittelgemisch, bestehend aus Toluol, Diacetonalkohol und Isopropanol (1:1:1);
14,7	Gew.-Teilen Titandioxid;
5,4	Gew.-Teilen Talkum;
5,4	Gew.-Teilen Kreide;
7,2	Gew.-Teilen Ruß; 20 %ig in Butylacetat;
6,6	Gew.-Teilen Polyester mit 4,3 % OH-Gruppen mit einer Oberflächenspannung > 45 mN/m, 20 %ige Lösung in MEK (Methylethylketon) und DAA (Diacetonalkohol) (1:1);
9	Gew.-Teilen Schwebemittel auf Silikatbasis, 10 %iger Aufschluß in Xylol und
0,35	Gew.-Teilen Bisbenzonitrilpalladium-II-dichlorid.

Dann wurde die Testplatte in einem Reduktionsbad, bestehend aus 10 g Dimethylaminboran und 1,0 g NaOH in 1 Liter Wasser, bei 30 °C behandelt und anschließend bei Raumtemperatur in einem chemischen Verkupferungsbad im Verlaufe von 30 Minuten verкупfert, mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend bei 80 °C 30 Minuten getempert. Dabei bildete sich eine 1,5 µm starke Kupferschicht.

Man bekam eine einseitig metallisierte Platte. Diese Platte war gegenüber elektromagnetischen Wellen abschirmend.

Die Metallaufgabe haftete an der Primeroberfläche so gut, daß sie sowohl den Tesafilmtest nach DIN 53 151, als auch den Wärmeschocktest sehr gut bestand.

Ferner wies die Metallaufgabe eine Abzugsfestigkeit nach DIN 53 494 von 25 N/25 mm auf.

Beispiel 2

Eine Polyphenylenoxid/Polystyrol-Platte wurde mit einem Primer, bestehend aus

53,7 Gew.-Teilen	Polyurethanharz
200 Gew.-Teilen	Lösemittelgemisch, bestehend aus Toluol, Diacetonalkohol und Isopropanol (1:1:1)
15 Gew.-Teilen	Titandioxid
6 Gew.-Teilen	Talkum
8 Gew.-Teilen	Ruß, 20 %ig in Butylacetat
7 Gew.-Teilen	Poly-2-ethyl-2-oxazolin, 20 %ige Lösung in MEK
8 Gew.-Teilen	Schwebemittel auf Silikatbasis, 10 %iger Aufschluß in Xylol,
0,5 Gew.-Teilen	3-Hexen-2-on-palladiumchlorid,

einseitig versehen und bei 80 ° C im Verlaufe von 45 Minuten getrocknet.

Die so lackierte Platte wurde in einem chemischen Verkupferungsbad im Verlaufe von 45 Minuten mit einer 2 µm starken Cu-Auflage versehen.

Man bekam eine einseitig metallisierte Kunststoff-Platte mit einer sehr guten Metallhaftung.

Diese Platte war gegenüber elektromagnetischen Wellen gut abschirmend.

Beispiel 3

Eine 100 x 100 mm große Testplatte aus einem Blend, bestehend aus ca. 70 % eines Polyesters aus 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan und Kohlensäure und ca. 30 % Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat mit einer Vicattemperatur von ca. 110 ° C, wurde nach Beispiel 1 mit einer Lackauflage und dann mit einer Metallaufgabe versehen. Man bekam eine gegenüber elektromagnetischen Wellen gut abschirmende Platte mit einer guten Metallhaftung.

Beispiel 4

Eine 100 x 100 mm große ABS-Platte wurde mit einem Primer, bestehend aus 50 Gew.-Teilen einer Polyolkomponente aus.

88,76 Gew.-Teilen	eines Polyesterpolyols des Molekulargewichts 2000 aus Adipinsäure, Ethylenglykol und 1,4-Dihydroxybutan (Molverhältnis der Diole 70:30)
8,0 Gew.-Teilen	Ethylenglykol
0,5 Gew.-Teilen	Wasser
0,5 Gew.-Teilen	Triethylendiamin
0,55 Gew.-Teilen	eines handelsüblichen Polysiloxanstabilisators
1,25 Gew.-Teilen	Na ₂ PdCl ₄ und
1,0 Gew.-Teil	Tetrabutylammoniumchlorid,

und 50 Gew.-Teilen einer Polyisocyanat-Komponente aus

90,0 Gew.-Teilen	eines NCO-Prepolymeren aus 65,0 Gew.-Teilen 4,4'-Diisocyanatdiphenylmethan und 38,0 Gew.-Teilen des in Polyolkomponente verwendeten Polyesterpolyols
250,0 Gew.-Teilen	Lösemittelgemisch, bestehend aus Toluol, Diacetonalkohol und Isopropanol (1:1:1)
15,0 Gew.-Teilen	Kreide
8,0 Gew.-Teilen	Ruß, 20 %ig in Butylacetat
10,0 Gew.-Teilen	Polyester mit 3,2 % OH-Gruppen mit einer Oberflächenspannung > 48 mN/m, 20 %ige Lösung in Methylethylketon und Diacetonalkohol (1:1),

mittels Roboter 15 µm stark einseitig beschichtet, dann nach Beispiel 1 vercupfert und bei 70 ° C 20 Minuten getempert. Man bekam eine gegenüber elektromagnetischen Wellen abgeschirmende Kunststoffplatte mit guter Metallhaftung. Die Haftung der Metallaufgabe betrug 20 N/25 mm.

Beispiel 5

Eine 100 x 150 mm große Testplatte aus einem Polycarbonat wurde mit einer ca. 15 µm dicken Primerschicht versehen und bei 65 ° C im Verlauf von 30 Minuten getrocknet.

5 Der Primer bestand aus

- 50 Gew.-Teilen eines physikalisch trocknenden 1-K.-Polyurethanharzes;
- 750 Gew.-Teilen Lösungsmittelgemisch, bestehend aus Toluol, Diacetonalkohol und Isopropanol (1:1:1);
- 55 Gew.-Teilen Titandioxid;
- 10 25 Gew.-Teilen Talkum
- 25 Gew.-Teilen Kreide
- 50 Gew.-Teilen des Polyamidschmelzklebers der Fa. Schering des Typs Eurolen 2140, 20 %ige Lösung in MEK : DAA = 1:1
- 4 Gew.-Teilen Silbernitrat

15 Nach dem Trocknen wurde die Testplatte in einem chemischen Verkupferungsbad im Verlaufe von 30 Minuten verkupfert, mit Wasser gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Es hatte sich eine 2 µm starke Kupferschicht gebildet, die eine Abzugsfestigkeit nach DIN 53 494 von 15 N/25 mm aufwies.

20 Diese metallisierte Platte wies gegenüber elektromagnetischen Wellen eine hervorragende Abschirmung auf.

Patentansprüche

- 25 1. Primer zum Abscheiden von haftfesten Metallaufträgen auf Substratoberflächen durch gegebenenfalls Sensibilisieren und anschließende stromlose naßchemische Metallisierung, dadurch gekennzeichnet, daß er als wesentliche Bestandteile
 - a) Film- bzw. Matrixbildner,
 - b) Additiv mit einer Gesamtoberflächenspannung im Bereich von 45-65 mN/m,
 - c) ionogenes und/oder kolloidales Edelmetall oder dessen kovalente- bzw. Komplexverbindung mit
 - 30 organischen Liganden,
 - d) organische und/oder anorganische Füllstoffe und
 - e) organische Lösemittel
 enthält.
- 35 2. Primer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Filmbildner aus einem Polyurethan besteht.
3. Primer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Additive mit einer Oberflächenspannung von 45-65 mN/m in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, bezogen auf Primermasse, enthält.
- 40 4. Primer nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv ein aliphatischer Polyester und/oder Polyamid und/oder Polyoxazolidon ist.
5. Primer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Komplexverbindungen oder anorganische Salze der Elemente Cu, Au, Ag, Pt, Pd oder Ru in 0,05-2,5 Gew.-%, bezogen auf die Primermasse,
- 45 enthält.
6. Primer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Füllstoffe in 0,5-35 Gew.-%, bezogen auf die Primermasse, enthält,
- 50 7. Primer nach Anspruch 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß er als Füllstoff Silikate und/oder Leitrüße enthält.
8. Verfahren zur Beschichtung von Substratoberflächen für deren stromlose Metallisierung, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit einem Primer gemäß Anspruch 1 behandelt werden.
- 55 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor der naßchemischen Metallisierung eine Sensibilisierung mit Reduktionsmitteln wie Formalin, Dimethylaminoboran oder Hydrazin vorgenommen wird.

- 10.** Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 8 zur Herstellung von metallisierten Formkörpern für die Abschirmung elektromagnetischer Wellen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55