

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 508 265 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92105453.2**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 18/28**

22 Anmeldetag: **30.03.92**

30 Priorität: **11.04.91 DE 4111817**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.92 Patentblatt 92/42

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

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

72 Erfinder: **Reichert, Günther, Dr.**

Dünnwalder Mauspfad 358

W-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Kobelka, Frank, Dipl.-Ing.**

Burscheider Strasse 145

W-5090 Leverkusen 3(DE)

Erfinder: **Wolf, Gerhard-Dieter, Dr.**

Wilhelm-Busch-Strasse 29

W-4047 Dormagen 1(DE)

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

Wiembachallee 24

W-5059 Leverkusen 3(DE)

54 **Formulierung zum Aktivieren von Substratoberflächen für deren stromlose Metallisierung.**

57 Zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen für deren stromlose Metallisierung eignen sich hervorragend Formulierungen enthaltend einen metallorganischen Aktivator, einen Füllstoff, ein Lösungsmittel und eine wäßrige Dispersion eines Polyurethanpolymeren.

Die so aktivierten Kunststoffteile werden nach erfolgter Metallisierung vorzugsweise zur Abschirmung von elektromagnetischen Wellen eingesetzt.

EP 0 508 265 A2

Es ist allgemein bekannt, daß polymere Werkstoffe vor dem chemischen Metallisieren vorbehandelt werden müssen, z.B. durch Ätzen der Polymeroberfläche mit Chromschwefelsäuren. Dieses Verfahren ist jedoch nur auf solche Polymeren anwendbar, deren Oberfläche sich oxidativ unter Bildung von Kavernen und Vakuolen verändern läßt.

Ferner ist bekannt, daß das Arbeiten mit Chromschwefelsäure: SO₃-Dampf oder anderen Oxidantien mit einer Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften, wie der Kerbschlagzähigkeit und des elektrischen Oberflächenwiderstands des polymeren Werkstoffs, einhergeht. Darüber hinaus stören oftmals Spuren von sechswertigem Chrom, die rasch zu einer Vergiftung der Metallbäder führen.

Die bekannten Verfahren zur stromlosen Metallisierung von Werkstoffen bestehen im übrigen aus mehreren Verfahrensstufen und haben den Nachteil: daß sie nicht direkt auf alle Polymeren anwendbar sind. Oftmals muß eine chemische oder physikalische Aufrauung durchgeführt werden.

Es ist deshalb bereits vorgeschlagen worden, die Polymeroberflächen sehr schonend mit metallorganischen Katalysatoren zu aktivieren (vgl. z.B. US-A 3 560 257 und EP-A 81 129). Diese an sich sehr elegante Methode ist indessen ebenfalls nicht universell anwendbar. Darüber hinaus führt der Einsatz von Lösungsmitteln häufig zur Auslösung der Spannungsrißkorrosion des unter Zug- oder Druckspannung stehenden Polymerspritzgußteiles.

Andere Verfahren, wie sie in US-A 3 560 257 und 4 017 265 sowie DE-A 3 627 256 beschrieben werden, haben den Nachteil, daß sie relativ größere Mengen an teuren Edelmetallaktivatoren erfordern.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man ohne die genannten Nachteile gut haftende Metallschichten auf Kunststoffoberflächen erzeugen kann, wenn man diese ohne vorheriges Beizen mit einer Aktivatorformulierung auf der Basis von organischen Edelmetallverbindungen, Füllstoffen, eines Lösungsmittels und einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanpolymeren als Bindemittel behandelt. Die Formulierungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wäßrige Dispersion eines Polyurethanpolymeren enthalten.

Bevorzugte Formulierungen enthalten;

- a) 0,03 bis 3,0 Gew.-Teile einer organischen Edelmetallverbindung als Aktivator,
- b) 10 bis 30 Gew.-Teile eines Lösungsmittels mit einem Flammpunkt >20 °C und Siedepunkt ≥ 70 °C,
- c) 0,5 bis 3,0 Gew.-Teile eines Füllstoffs,

und

- d) 12 bis 28 Gew.-Teile eines Polyurethanpolymeren als wäßrige Disper-

sion.

Es ist überraschend, daß die erfindungsgemäßen Formulierungen eine haftere Metallisierung bewirken. Bevorzugte Sprühaktivatorformulierungen enthalten 0,05 bis 1,5 Gew.-Teile an Komponente a) und 10 bis 20 Gew.-Teile an Komponente b).

Als Aktivatoren kommen in den erfindungsgemäßen Formulierungen organometallische Verbindungen der 1. und 8. Nebengruppen des Periodensystems (insbesondere Pd, Pt, Au, Ag) in Betracht, wie sie beispielsweise in den EP-A 34 485, 81 438, 131 198 beschrieben werden. Besonders geeignet sind organometallische Komplex-Verbindungen des Palladiums mit Olefinen (Dienen), mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, mit Kronenethern und mit Nitrilen. Ganz besonders geeignet sind Bisacetonitrilpalladiumdichlorid, Butadienpalladiumdichlorid, 4-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydridpalladiumdichlorid, Mesityloxidpalladiumdichlorid, 3-Hepten-2-on-palladiumchlorid und 5-Methyl-3-hexan-2-on-palladiumchlorid.

Falls gewünscht, können auch Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

Die Aktivatoren oder die Gemische derselben werden gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in die wäßrige Dispersion eingebracht. Dies geschieht im allgemeinen durch Vermischen der Bestandteile. Das Einarbeiten der Formulierungskomponenten kann auch in getrennten Schritten durchgeführt werden. Beispielsweise kann man den Aktivator zuerst in einem Lösungsmittel der Gesamtformulierung, z.B. in Ethanol vorlösen bzw. dispergieren und anschließend den Füllstoff, z.B. Aerosil® zugeben.

Dann wird der Aktivator mittels Zugabe von Formalin reduziert zur metallischen Form oder mittels Komplexbildnern komplexiert und in die wäßrige Dispersion des Bindemittels eingebracht. Dies erfolgt durch Rühren oder Dispergieren. Als Komplexbildner werden z.B. Chloride, Thiosulfate, Rhodanide, Cyanide, Ammoniak oder Amine eingesetzt. Beispiele komplexer Verbindungen sind Pd(NH₃)₂Cl₂, Pd(NH₃)₄Cl₂, Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, K₂PdCl₄, K₂Pd(CN)₄, [NH₄]₂PdCl₆, [NH₄]₂PdCl₄, Pt(NH₃)₄Cl₂, K₂PtCl₄, KAg(CN)₂, KAg(S₂O₃), KAu(CN)₂, NaAuCl₄.

Dadurch wird erreicht, daß bei Zugabe der komplexierten Aktivatoren zu der wäßrigen Dispersion eine Koagulation vermieden oder herabgesetzt wird.

Das Vorliegen des Aktivators in der komplexierten wie auch in der reduzierten metallischen Form führt zu besonders guten Ergebnissen bezüglich störungsfreier Oberflächen bei der Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Formulierungen.

Auch kommen nullwertige Komplexverbindungen wie Palladium(O)-tetrakis(triphenylphosphin), Bis[bis-(1,2-diphenylphosphino)-ethan]-palladium-

(O) oder Bis(dibenzylidenaceton)-palladium(O) in Betracht.

Als Kolloidale Edelmetallsysteme, die ebenfalls als Aktivoren dienen können, seien Pd, Ag, Au, Pt auf Aktivkohle, auf Aluminiumoxid, auf Calciumcarbonat, auf Bariumcarbonat, auf aktiviertem Aluminiumoxid und Palladium-Schwarz, Platinmohr genannt.

Als Füllstoffe kommen aus der Druck- bzw. Lackierungstechnik bekannte Hilfsstoffe wie Pigmente, disperse Kieselsäuren, Ruße, Silikate, Oxide, rheologische Additive und Tonminerale in Betracht.

Insbesondere sei auf die Oxide der Elemente Mn, Ti, Mg, Al, Bi, Cu, Ni, Sn, Zn, Si, sowie deren Mischoxide hingewiesen.

Bevorzugten Einsatz finden Silikate, Bentonite, Talkum und Kreide.

Die Menge des Füllstoffs kann im Bereich 0,5 - 3 Gew.-Teilen, bezogen auf die Masse der Formulierung, variieren.

Es können auch neben den dispergierbaren Polymeren, Aktivoren und Füllstoffen weitere Bestandteile, wie Tenside, Verlaufsmittel, Entschäumer, Farbstoffe und Metallfarbstoffe in geringen Konzentrationen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, zugemischt werden.

Als Lösungsmittel in den erfindungsgemäßen Formulierungen kommen in der Druck- bzw. Lackiertechnik bekannte Substanzen in Betracht wie Ketone, beispielsweise Methylethylketon, Cyclohexanon, Ester, beispielsweise Essigsäurebutylester, Phthalsäuredioctylester, Glykolsäurebutylester, Glykolether, beispielsweise Ethylenglykolmonomethylether, Diglyme, Propylenglykolmonomethyletheracetat; Alkohole wie Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol; Diacetonalkohol. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Lösungsmittel und ihrer Verschnitte mit anderen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Die eingesetzten Lösungsmittel dienen nur zur Lösung der organischen Pd-Verbindung und können gegebenenfalls nach erfolgter Reduktion des Edelmetall-Aktivators durch Abdampfen entfernt werden.

Deshalb brauchen nur geringe Mengen an Lösungsmittel eingesetzt zu werden. Ferner kann durch den Einsatz von Lösungsmitteln die Korngröße des erzeugten metallischen Edelmetalls bei der Reduktion beeinflusst werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel der wäßrigen Dispersion mit einem Polymergehalt von 10-60, bevorzugt 20-55, besonders bevorzugt 30-50 Gew.-%, sind aus der Polyurethanchemie bekannt. Sie werden beispielsweise hergestellt durch Umsetzung von Polyestern und/oder Polyethern mit aromatischen oder aliphatischen Polyisocyanaten (Angew. Chemie 82 (1970), 53-63; DE-OS 23 14

512; DE-OS 23 14 513; DE-OS 26 51 506).

Zur Herstellung einer lagerstabilen, versprühbaren und toxikologisch unbedenklichen Formulierung ist es vorteilhaft, Polyurethane einzusetzen, die keine freien Isocyanatgruppen, gegebenenfalls verkappte Isocyanatgruppen und/oder anionische Gruppen z.B. SO₃-Gruppen enthalten.

Als besonders geeignet haben sich lineare, aliphatische Polyurethane erwiesen, wie sie beispielsweise aus Hexandiol, Neopentylglykol und Polyisocyanaten hergestellt werden.

Neben den Aktivoren und Salzen, Füllstoffen, Bindemitteln und Lösungsmitteln enthalten die Formulierungen gegebenenfalls Tenside, Verlaufsmittel und/oder Farbstoffe.

Vorzugsweise durch Aufsprühen der erfindungsgemäßen Formulierungen mittels aus der Lackindustrie bekannten Verfahren können Oberflächen zum Zwecke einer haftfesten chemischen Metallisierung aktiviert werden. Selbstverständlich kann das Aufsprühen der Formulierungen durch Tauchen, Aufpinseln und Aufrollen ersetzt werden.

Als Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich Papier, Emaille, Keramik, Polyethylen, Polypropylen, Epoxidharze, Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyimide, Polyhydantoin, ABS-Kunststoffe, Silikone, Polyvinylhalogenide und Polyvinylidenfluorid in Form von Folien, Platten, Papieren und Vliesen. Besonders bevorzugt sind Substrate, wie sie in der Elektronikindustrie als Gehäuse eingesetzt werden, z.B. ABS- und Polycarbonat-Kunststoffe bzw. deren Blends, Polyphenylsulfid, Polybutylenterephthalat und deren Blends und Polypropylenoxid.

Nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Formulierungen auf die Oberfläche, z.B. die Innenseite eines Gehäuses, werden die Lösungsmittel entfernt. Dies geschieht durch Trocknen oder Tempern bei substratspezifischen Temperaturen, beispielsweise zwischen Raumtemperatur und 240 °C unter Normaldruck, erhöhtem Druck oder Vakuum. Die Trocknungszeit kann dabei variiert werden.

Die so behandelten Oberflächen müssen anschließend nur im Fall des komplexierten Aktivators durch Reduktion aktiviert werden, z.B. durch Reduktionsmittel wie Formaldehyd, Hypophosphite, Rongalit und Borane.

Es sei ausdrücklich erwähnt, daß im Fall der erfindungsgemäßen Formulierungen, in denen der Aktivator bereits vollständig reduziert vorliegt, die Oberflächen keinen weiteren Behandlungsschritt erfordern. Ferner unterbleibt ein Auftreten von Spannungen und Störungen bei der Metallabscheidung.

Eine Form des Verfahrens besteht deshalb darin, daß die Reduktion, z.B. im Fall der komplexierten Aktivoren, im Metallisierungsbad gleich mit dem Reduktionsmittel der stromlosen Metallisierung durchgeführt wird. Dies gilt für geeignete

Nickel- und Kupferbäder.

Eine bevorzugt ausgeführte Form des Verfahrens besteht darin, daß Formulierungen eingesetzt werden, in denen der Aktivator bereits durch Reduktion in aktiver Form vorliegt.

Die mit den erfindungsgemäßen Formulierungen behandelten Oberflächen können direkt stromlos metallisiert werden. Die dafür in Frage kommenden Metallisierungsbäder sind in der Technik der stromlosen Metallisierung bekannt.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich besonders für die partielle Aktivierung geometrisch komplizierter Oberflächen, besonders zur Herstellung von ein- oder beidseitig metallisierten Formkörpern bzw. von innenseitig metallisierten Gehäuseteilen für die Elektronikindustrie zum Zwecke der elektromagnetischen Abschirmung. Durch dieses Verfahren können selbstverständlich auch strukturierte Metallflächen mittels einer geeigneten Maske hergestellt werden.

Bei den in den nachfolgenden Beispielen mit dem Buchstaben "®" gekennzeichneten Produkten handelt es sich um eingetragene Warenzeichen.

Beispiel 1

Als 40%ige wäßrige Dispersion eines linearen: leicht verzweigten und emulgatorfreien Polyurethans wurden solche auf Basis von linearen Polyester und aliphatischen Polyisocyanaten eingesetzt, die SO₃-Gruppen enthalten. Die mittlere Teilchengröße lag bei 100-300 µm. Die Dichte (DIN 51 757) bei 20 °C lag bei ca. 1:0 g/cm³.

Die Rezeptur einer Sprühaktivatorformulierung bestand aus folgenden Komponenten:

- 1 Gew.-Teil
Bis-(benzonnitril)-palladium(II)-dichlorid
- 500 Gew.-Teilen
einer 40%igen wäßrigen Dispersion des Polyurethans
- 300 Gew.-Teilen
Wasser
- 15 Gew.-Teilen
Aerosil® 380 (380 m²/g nach BET)
- 1:4 Gew.-Teilen
37%iges frisches wäßriges Formalin
- 200 Gew.-Teilen
Ethanol

Die Herstellung der Formulierung kann z.B. so erfolgen: daß die Pd-Verbindung in 200 ml Ethanol gelöst wird. anschließend wird mit 200 ml H₂O verdünnt: 15 g Aerosil® 380 (380 m²/g nach BET) in die Vorlösung eingerührt bzw. dispergiert. Dann wird mittels einer Spritze 1:4 ml frisches wäßriges Formalin unter Rühren zugefügt.

Nach 2-stündiger Rührzeit wird die Suspension unter Rühren mit der 40%igen wäßrigen Dispersion des Polyurethans vermischt. Zuletzt wird mit 100

ml Wasser nachverdünnt

Die so hergestellte Sprühaktivatorformulierung wurde mittels einer Sprühpistole mit Luftunterstützung (4 bar) auf spritzgegossenen Testplatten (Formteilen) versprüht. Der Spritzabstand betrug ca. 40 cm; der Düsenquerschnitt betrug 1,5 mm; die Luftzudosierung (2-6 bar) konnte variiert werden. Als Testplattensubstrat wurde ein Blend aus ABS-Polymerisat (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat) und einem Polycarbonat aus 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan und Kohlensäure eingesetzt.

Die Platte wurde nach Abtrocknen bei 70 °C 1 h lang getempert, im Metallbad bei 23 °C 4 h lang in einem handelsüblichen formalinhaltigen Kupferbad metallisiert und anschließend bei 70 °C 1 h lang getempert. Man erhielt eine zusammenhängende Metallschicht.

Hafffestigkeit nach DIN 53494; 30 N/25 mm.

Setzt man anstelle der Testplatte aus den oben beschriebenen Blend Platten aus Polyamid oder aus einem Polyurethan ein, so werden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

Beispiel 2

Die Herstellung der Sprühaktivatorformulierung und die Durchführung des Verfahrens erfolgte wie in Beispiel 1, nur daß 2 Gew.-Teile Bis-(benzonnitril)-palladium(II)-dichlorid in der Sprühaktivatorformulierung eingesetzt wurden.

Die Rezeptur der Sprühaktivatorformulierung bestand aus folgenden Komponenten:

- 2 Gew.-Teilen Bis-(benzonnitril)-palladium(II)-dichlorid
- 500 Gew.-Teilen einer 40%igen wäßrigen Dispersion des Polyurethans wie in Beispiel 1
- 300 Gew.-Teilen Wasser
- 15 Gew.-Teilen Aerosil® 380 (380 m²/g nach BET)
- 1,4 Gew.-Teilen 37%iges frisches wäßriges Formalin
- 200 Gew.-Teilen Ethanol.

Die Formulierung wurde mittels einer Sprühpistole mit Luftunterstützung auf einer spritzgegossenen Testplatte aus einem Polycarbonat aus 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan und Kohlensäure versprüht, die Platte bei 100 °C 1 h lang getempert, nach Abkühlen der Platte im Metallbad bei 23 °C 2 h lang metallisiert. Anschließend wurde bei 100 °C 1 h lang getempert. Man erhielt zusammenhängende Metallschicht.

Hafffestigkeit nach DIN 53494; 18 N/25 mm.

Beispiel 3

Die Herstellung der Sprühaktivatorformulierung

und die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1, nur daß 0,7 ml Formalin eingesetzt wurden.

Die Rezeptur der Sprühaktivatorformulierung bestand aus folgenden Komponenten:

1	Gew.-Teil Bis-(benzotrill)-palladium(II)-dichlorid
500	Gew.-Teilen einer 40%igen wäßrigen Dispersion des Polyurethans wie im Beispiel 1
300	Gew.-Teilen Wasser
15	Gew.-Teilen Aerosil® 380 (380 m ² /g nach BET)
0,7	Gew.-Teilen 37%iges frisches wäßriges Formalin
200	Gew.-Teilen Ethanol.

Die Formulierung wurde mittels einer Sprühpi-
stole mit Luftunterstützung auf einer spritzgegosse-
nen Testplatte (Formteil) aus einem ABS-Polymerisat
(Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat) ver-
sprüht, die Luftzudosierung wurde dabei auf 4 bar
eingestellt. Die Platte wurde bei 70 °C 1 h lang
getempert, nach Abkühlen der Platte auf Raumtem-
peratur im Metallbad bei 23 °C 4,5 h lang metalli-
siert. Man erhielt eine zusammenhängende Metall-
schicht.

Haftfestigkeit nach DIN 53494; 29 N/25 mm.

Beispiel 4

Es wurde die gleiche 40%-ige wäßrige Disper-
sion eines Polyurethans wie in Beispiel 1 einge-
setzt.

Die Rezeptur der Sprühaktivatorformulierung
bestand aus folgenden Komponenten:

1	Gew.-Teil Bis-(benzotrill)-palladium(II)- dichlorid
500	Gew.-Teilen der 40%igen wäßrigen Dis- persion des Polyurethans
500	Gew.-Teilen Wasser
15	Gew.-Teilen Aerosil® 380 (380 m ² /g nach BET)
1:4	Gew.-Teilen 37%iges frisches wäßriges Formalin
200	Gew.-Teilen Ethanol.

Die Herstellung der Formulierung erfolgte so,
daß die Palladiumverbindung in 200 ml Ethanol
vorgelöst wurde. Anschließend wurde mit 200 ml
Wasser verdünnt, 15 g Aerosil® 380 (380 m²/g
nach BET) in diese Vorlösung eingerührt bzw. dis-
pergiert. Dann wurde mittels einer Spritze 1,4 ml
frisches wäßriges Formalin unter Rühren zugefügt.

Nach zweistündiger Rührzeit wurde die Sus-
pension mit 300 ml Wasser verdünnt und an-
schließend unter weiterem Rühren auf ca. 80 °C-
100 °C erwärmt, bis Ethanol restlos entfernt war.
Verluste an verdampftem Wasser wurden durch
Nachfüllen ausgeglichen.

Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtem-

peratur wurde die Suspension unter Rühren mit der
40%igen wäßrigen Dispersion des Polyurethans
vermischt.

Die so hergestellte Sprühaktivatorformulierung
wurde mittels einer Sprühpi-
stole mit Luftunterstüt-
zung (4 bar) auf spritzgegosse-
nen Testplatten
(Formteilen) versprüht. Der Spritzabstand betrug
ca. 40 cm; der Düsenquerschnitt betrug 1,5 mm;
die Luftzudosierung (2-6 bar) konnte variiert wer-
den.

Als Testplattensubstrat wurde ein Blend aus
ABS-Polymerisat (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Cop-
olymerisat) und einem Polycarbonat aus 4,4'-
Dihydroxydiphenyl-2,2-propan und Kohlensäure
eingesetzt`

Die Platte wurde nach Abtrocknen bei Raum-
temperatur 24 h lang getrocknet, im Metallbad bei
23 °C 3 Std. lang in einem handelsüblichen formal-
inhaltigen Kupferbad metallisiert und anschließend
bei 70 °C 1 h lang getempert. Man erhielt eine
zusammenhängende Metallschicht.

Haftfestigkeit nach DIN 53494:25 N/25 mm.

Beispiel 5

Es wurde die gleiche 40%-ige wäßrige Disper-
sion eines Polyurethans wie in Beispiel 1 einge-
setzt.

Die Rezeptur der Sprühaktivatorformulierung
bestand aber aus folgenden Komponenten:

1	Gew.-Teil Bis-(benzotrill)-palladium(II)- dichlorid
500	Gew.-Teilen der 40%igen wäßrigen Dis- persion des Polyurethans wie in Beispiel 1
500	Gew.-Teilen Wasser
15	Gew.-Teilen Aerosil® 380 (380 m ² /g nach BET)
1,4	Gew.-Teilen 37%iges frisches wäßriges Formalin
200	Gew.-Teilen Ethanol.

Die Herstellung der Formulierung erfolgt wie in
Beispiel 4.

Die Formulierung wurde mittels einer Sprühpi-
stole mit Luftunterstützung auf einer spritzgegosse-
nen Testplatte aus Polycarbonat aus 4,4'-
Dihydroxydiphenyl-2,2-propan und Kohlensäure
versprüht, die Platte wurde nach Abtrocknen bei
Raumtemperatur 24 h lang getrocknet, im Metall-
bad bei 23 °C 1,5 h lang in einem handelsüblichen
formalinhaltigen Kupferbad metallisiert und an-
schließend bei 100 °C 1 h lang getempert. Man
erhielt eine zusammenhängende Metallschicht.

Haftfestigkeit nach DIN 53494; 20 N/25 mm.

Beispiel 6

Es wurde die gleiche 40%-ige wäßrige Disper-

sion eines Polyurethans wie in Beispiel 1 eingesetzt.

Die Rezeptur der Sprühaktivatorformulierung bestand aber aus folgenden Komponenten:

1	Gew.-Teil Bis-(benzonitril)-palladium(II)-dichlorid	5
500	Gew.-Teilen einer 40%igen wäßrigen Dispersion des Polyurethans wie in Beispiel 1	
300	Gew.-Teilen Wasser	10
15	Gew.-Teilen Aerosil® 380 (380 m ² /g nach BET)	
0,7	Gew.-Teilen 37%iges wäßriges frisches Formalin	
200	Gew.-Teilen Ethanol.	15

Die Herstellung der Formulierung erfolgte so, daß die Palladiumverbindung in 200 ml Ethanol vorgelöst wurde, anschließend wurde mit 200 ml Wasser verdünnt, 15 g Aerosil® 380 (380 m²/g nach BET) in diese Vorlösung eingerührt bzw. dispergiert. Dann wurde mittels einer Dosiereinrichtung (Spritze) 0,7 ml frisches wäßriges Formalin unter Rühren zugefügt.

Nach 2-stündiger Rührzeit wurde die Suspension mit 300 ml Wasser verdünnt und anschließend unter weiterem Rühren auf ca. 80 °C-100 °C erwärmt, bis Ethanol restlos entfernt war. Verluste an verdampftem Wasser wurden durch Nachfüllen mit Wasser ausgeglichen.

Nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wurde die Suspension unter Rühren mit der 40%igen wäßrigen Dispersion des Polyurethans vermischt.

Die so hergestellte Sprühaktivatorformulierung wurde mittels einer Sprühpistole mit Luftunterstützung (4 bar) auf spritzgegossenen Testplatten (Formteilen) versprüht. Der Spritzabstand betrug ca. 40 cm; der Düsenquerschnitt betrug 1,5 mm; die Luftzudosierung (2-6 bar) konnte variiert werden.

Als Testplattensubstrat wurde ein ABS-Polymerisat eingesetzt.

Die Platte wurde nach Abtrocknen bei Raumtemperatur 24 h lang getrocknet, bei 23 °C 3 h lang in einem handelsüblichen formalinhaltigen Kupferbad metallisiert und anschließend bei 70 °C 1 h lang getempert. Man erhielt eine zusammenhängende Metallschicht.

Haftfestigkeit nach DIN 53494: 28 N/25 mm.

Patentansprüche

1. Aktivatorformulierung zur Aktivierung von Substratoberflächen für deren stromlose Metallisierung auf der Basis von organischen Edelmetallverbindungen, Füllstoffen, Lösungsmitteln und einer Dispersion eines Bindemittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine

wäßrige Dispersion eines Polyurethanpolymeren ist.

2. Aktivatorformulierung gemäß Anspruch 1, enthaltend
 - a) 0,03 bis 3,0 Gew.-Teile einer organischen Edelmetallverbindung als Aktivator
 - b) 10 bis 30 Gew.-Teile eines Lösungsmittels mit einem Flammpunkt)20 ° C und Siedepunkt \geq 70 ° C.
 - c) 0,5 bis 3,0 Gew.-Teile eines Füllstoffs,
 - d) 12 bis 28 Gew.-Teile eines Polyurethanpolymeren als wäßrige Dispersion.
3. Aktivatorformulierung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivatoren a) komplexe Palladiumverbindungen oder Palladium in metallischer Form oder kolloider Form sind.
4. Aktivatorformulierung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ein Alkohol, Keton, Etherester oder Ketonalkohol ist.
5. Aktivatorformulierung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel Ethanol, Propanol oder Methylethylketon ist.
6. Aktivatorformulierung gemäß Anspruch 1: dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanpolymere aus einem Polyester oder Polyether mit endständigen OH-Gruppen und einem Polyisocyanat aufgebaut ist.
7. Verfahren zur Aktivierung von Substratoberflächen für deren stromlose Metallisierung, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit einer Formulierung gemäß Anspruch 1 behandelt werden.