



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 490

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 12 80
(21) PV 9316 - 80

(51) Int. Cl.³ C 23 C 3/00

(40) Zveřejněno 10 09 81
(45) Vydáno 01 03 84

(75)
Autor vynálezu MAŠEK PAVEL ing.,
HORSKÝ MIROSLAV ing.CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Roztok pro aktivaci povrchu nevodivých materiálů při pH vyšším než 4 před bezproudovým chemickým pokovováním

Vynález řeší roztok pro aktivaci povrchu nevodivých materiálů při pH vyšším než 4 před bezproudovým - chemickým pokovováním jednostupňovým aktivátorem.

Podstatou roztoku je, že je složen z chloridu paladnatého v množství 0,005 až 5 g/l s výhodou 0,3 až 0,6 g/l a organické komplexotvorné látky jako stabilizátoru v molárním poměru k obsahu paladia 0,01 : 1 až 10 : 1 s výhodou 0,0 : 1 až 1 : 1. Podstata způsobu spočívá v aktivaci povrchu izolantů při pH vyšším než 4 před bezproudovým chemickým pokovováním.

Vynálezu může být využito v elektrokeramice při výrobě korundových dílů spájenou molybdenovou nebo molybdomanganovou vrstvou, v oboru pouzder pro integrované obvody.

Vynález řeší restek pro aktivaci povrchu nevedivých materiálů při pH vyšším než 4 před bezpredevým chemickým pekeveváním jednostupňevým aktiváterem.

Bezpredevé chemické nanášení kovů se uskutečňuje formou regulevané, katalytické redukce kevevých lentů i pekevevacích resteků na předem určených površích. Proběhnutí této reakce na nevedivých (izelačních) materiálech je podmíněno adsorpčním nanosením tenké vrstvy katalyticky působícího drahého kovu na nevedivý povrch. Tím se vytvoří záredečná katalytická centra, na nichž se reakce rezběhne a dále se pak udržuje v chedu autokata - lytickým působením vylučovaného kovu. Proces nanosení záredečné katalytické vrstvy se nazývá aktivace. Pro aktivaci povrchu izelačních materiálů (plastické hmoty, sklo, keramika) byla vyvinuta řada aktivačních resteků - aktiváterů, jejichž složení, účinnost a pracovní oblast pH se velmi různí. Převážně pracují tyto aktivátory v silně kyselém prostředí, v některých případech (zejména u plastických hmot) je aktivační proces spojen s leptáním a aktiváter je tudíž modifikován leptacími substancemi. Základní složkou aktivačních resteků jsou rozpustné soli drahých kovů kupř. stříbre, zlato, platina, paladium, osmium, iridium, rhenium, rutenium. Nejširšího využití bylo dosaženo u soli paladia. Výsledkem první fáze výveje aktiváterů pro nevedivé materiály bylo vytvoření tzv. dveustupňevé aktivace. Tento systém je tvořen 1.stupněm - sensibilizačním a 2.stupněm - katalyzačním. Při sensibilizaci je nejprve pekevevaný předmět vystaven působení silně ekyseleného roztoku chleridu cínatého, čímž se na jeho povrch naadsorbují lentý Sn^{2+} . Ve druhém - katalyzačním stupni se pak předmět ponoří do ekyseleného roztoku chleridu paladnatého. Vlivem naadsorbovaných lentů Sn^{2+} dojde k redukcí



a k uchycení kevevého paladia na povrchu, čímž se vytvoří záredečná katalytická centra pro bezpredevý pekevevací proces. V další fázi výveje pak byly připraveny tzv. jednostupňevé aktivátory, které představují kombinované směsi obsahující Sn^{2+} a Pd^{2+} v silném kyselém prostředí (kyselina chlerovodíková). Při použití těchto jednostupňevých aktiváterů se na povrch aktivevaného materiálu adsorbuje paladium ve formě složitých chlore-paladnat-eínatých komplexů, které jsou navíc kryty ochranným koleidem. Pro odkrytí katalytických účinných center je proto zapotřebí provést ještě akcelerační krok, při kterém se působením silných kyselin nebo zásad ochranný koleid odstraní. V některých případech se místo akcelera-ce používá pomocné redukce, jejímž smyslem je vyredukování adsorbovaného paladia v kevevé formě a tudíž vytvoření katalyticky účinných záredečných center. Nedostatkem uvedeného postupu je, že jak u dveustupňevého tak i u jednostupňevého aktivačního systému se jedná o technolegicky poměrně náročný postup, který zahrnuje jednak manipulaci s chemicky velmi agresivními látkami ($\text{pH} < 1$) a dále vyžaduje mnohonásobné vodní oplachové systémy se značnou spotřebou vody.

Nedostatky současného stavu techniky jsou odstraněny restekem pro aktivaci povrchu nevedivých materiálů při pH vyšším než 4 před bezpredevým chemickým pekeveváním, jehož podstatou je, že je složen ze soli paladia v množství 0,005 až 5 g paladia na 1 l a erga-nické komplexetverné látky jako stabilizáteru v molárním poměru k obsahu paladia 0,01 : 1 až 10 : 1.

Výhedeu vynálezu je odstranění akceleračního křeku, čímž se vyloučí působení dalších chemicky agresivních látek na aktivované materiály a celý postup se zjednoduší, a aktivální restek pracuje v oblasti blízké neutrální. Dále je výhedeu předkládaného způsobu aktivace značná rozpustnost všech složek aktiválního resteku, jakož i splnění reakcí deprevásejících adsorpční jevy, což umožňuje dekalné opláchnutí aktivovaných předmětů a použití jednoduchého oplachového zařízení. Další výhedeu je dlouhodobá stabilita aktiválního resteku.

Vynález bude blíže popsán a vysvětlen na možných příkladech provedení dle vynálezu.

Aktivální restek se připraví částečnou neutralizací kyselého vodného resteku soli paladia, přičemž stabilita vzniklého aktivátoru se zajistí přidávkou organické komplexotvorné látky se slabými redukčními účinky. K neutralizaci lze použít resteků hydroxidů alkalických kovů v libovolném ředění. Optimální koncentrace je 1 N až 5 N - (OH)⁻. Restek například chloridu paladnatého ve vodě musí být okyselený takovým množstvím kyseliny chlorovodíkové, aby všechno paládium bylo ve formě chlorokomplexu (tzn. molární poměr $\text{PdCl}_2 : \text{HCl}$ musí být minimálně 1 : 2). K přípravě resteku lze použít i K_2PdCl_4 , který se v pevné formě jednoduše připraví smísením stechiometrických množství KCl a PdCl_2 v koncentrovaných restecích a následným zahuštěním ke krystalizaci. K_2PdCl_4 vypadne z matečného resteku ve formě červenohnědých čtverečných hranelků, stálých na vzduchu a dobře rozpustných ve vodě. Při neutralizaci resteku K_2PdCl_4 leuham je třeba postupovat velmi opatrně a pracovat se slabým restekem hydroxidu. Dosažení hodnoty pH, kdy začíná být restek aktivní, je vizuálně indikováno intenzivním zhnědnutím. Takto připravené resteky jsou velmi katalyticky účinné (lze jimi aktivovat nevedivé materiály i při silném středění), ale jejich stabilita je velmi malá. V krátké době z nich vypadne paládium ve formě hydrolyzovaného kysličníku paladnatého. Stabilita aktiválního resteku se však podstatně zvýší přidáním organické komplexotvorné látky. Molární poměr mezi Pd^{2+} a organickou komplexotvornou látkou se může pohybovat v širokém rozmezí a je dán vlastnostmi použité sloučeniny. Obvykle leží tento poměr v oblasti 1 : 0,01 až 1 : 1. Velmi vysoké účinnosti aktiválního resteku a zároveň dlouhodobé stability se dosáhne tím, že se smísení všech složek resteku a následná neutralizace provede v přibližně desetkrát menším obsahu destilované vody (tzn. při desetkrát vyšší koncentraci) a teprve poté se takto připravený koncentrát zředí na požadovaný objem.

Konkrétní příklady složení aktiválních resteků a jejich přípravy:

Příklad 1.

Složení aktivátoru	PdCl_2 (chlorid paladnatý)	1,0 g/l
	resorcin	0,4 g/l
	pH = 5,5	

Restek se připraví tím způsobem, že se obě základní složky v daném množství rozpustí v přibližně 100 ml destilované vody a vzniklý restek se neutralizuje 1 N - NaOH na požadovanou hodnotu pH. Její přibližné dosažení je vizuálně identifikováno intenzivním ztmavnutím resteku. Z tohoto koncentrátu se pak aktivátor připraví zředěním destilovanou vodou na 1 : 1.

Příklad 2.

Složení aktivátoru	PdCl_2 (chlorid paladnatý)	0,5 g/l
--------------------	-------------------------------------	---------

resorcineaze-p-benzensulfonová kyselina 0,05 g/l
pH = 5,5

Postup přípravy je zcela totožný s příkladem 1.

Příklad 3.

Složení aktivátoru PdCl₂ (chlorid paladnatý) 1,0 g/l
pyrogallol 0,1 g/l
ercinel 0,1 g/l
kyselina salicylová 0,1 g/l
pH = 6,0

Postup přípravy je zcela totožný s příkladem 2.

Aktivačních roztoků připravených postupem obsaženým v předkládaném vynálezu lze s výhodou použít při aktivaci před bezproudivým chemickým pekečováním povrchů izolantů, zvláště izolantů citlivých na působení agresivních kyselých a alkalických činidel. Hodí se například pro aktivaci povrchu keramických dielektrických materiálů.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Roztok pro aktivaci povrchu nevedivých materiálů při pH vyšším než 4 před bezproudivým chemickým pekečováním, vyznačený tím, že je složen ze solí paladia v množství 0,005 až 5 g paladia na 1 l a organické komplexotvorné látky jako stabilizátoru v molárním poměru k obsahu paladia 0,01 : 1 až 10 : 1.
2. Roztok podle bodu 1 vyznačený tím, že komplexotvornou látku tvoří mono-, di- a trihydroxybenzen, např. pyrekatechin, resorcín, hydroxyhydrochinon, mono-, di- a trihydroxybenzové kyseliny, např. kyselina α -, β -, γ -resorcylevá, salicylová, protokatechinová
o-, m-, p-fenylendiaminy,
o-, m-, p-aminofenoly a jejich deriváty, kupř. metel
ercinel, 5-aminoresorcín,
mono- a di-hydroxyderiváty naftalenu a kyseliny hydroxynaftaleové, kyseliny fenelsulfenové, feneldisulfenové, pyrekatechin, disulfenové a kyselina 1,2,4 - aminenaftelsulfenová, organické látky obsahující v molekule charakteristické seskupení atomů:

