



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 613

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 09 K 13/00

(22) Přihlášeno 05 12 79

(21) PV 8450-79

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 31 10 83

(75)

Autor vynálezu

BEČKA Miloslav, prom. chem., Lučany nad Nisou,
ŽABKOVÁ Milada, Rychnov u Jablonce nad Nisou,
BLAŽEK Zdeněk a HARAZIM Bohumír, Jablonec nad Nisou

(54) Způsob selektivního rozpouštění cínu, olova, slitin cín—olovo, nebo měkkých pájek

1

2

Vynález se týká způsobu selektivního rozpouštění cínu, olova, slitin olova a cínu, nebo měkkých pájek založených na bázi těchto kovů, které mohou mít příměsi Sb, Bi, Cd, z povrchu výrobků zhotovených z mědi, slitiny mědi a zinku, slitiny mědi a niklu, slitiny niklu a železa, dále z niklu, železa, stříbra, zlata a nekovových materiálů opatřených vrstvou uvedených kovů a slitin a to bez narušení těchto kovů.

Dosud popsané způsoby selektivního rozpouštění Sn, Pb a jejich slitin byly založeny na použití aromatických nitrosloúčenin v alkalickém prostředí za přítomnosti komplexotvorné složky, kterou jsou např. vina. Podle patentu USA č. 2 689 781 byly zavedeny silné kyselé roztoky aromatických nitrosloúčenin jako oxidačních činidel. Předpokladem rozpouštění sloučenin olova a cínu je použití kyseliny fluoroborité, fluorokřemičité, amidosulfonové, které jsou definované disociačním stupněm větším než 0,05 a jejichž koncentrace v roztoku je 1 až 50 procent.

Nedostatkem uvedených alkalických roztoků je velice pomalé rozpouštění olova, cínu a jejich slitin, dále dochází k částečnému rozpouštění základního materiálu. Kyselé roztoky podle USA patentu č. 2 698 781 jsou podstatou řady firemních výrobků. Rychlost rozpouštění je vysoká a dosahuje až 4 $\mu\text{m}/\text{min}$. Neumožňují ale dosažení hladkého povrchu rozpouštěných kovů a jejich povrch je znečištěn produkty rozpouštění. Ve vodných kyselých roztocích je většina

aromatických nitrosloúčenin obtížně rozpustných.

Uvedené nedostatky řeší způsob selektivního rozpouštění cínu, olova, slitin cín—olovo, nebo měkkých pájek založených na bázi těchto kovů, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v použití roztoku, který obsahuje aromatické nitrosloúčeniny s jednou nebo více NO_2 skupinami v molekule a ve kterých může být vodík nahrazen dalšími atomy nebo funkčními skupinami jako Cl, Br, COOH , NH_2 , NO, rozpuštěné v alifatických monokarbonových kyselinách obecného vzorce $\text{R}-\text{COOH}$, kde R je vodík nebo radikál, s počtem atomů uhlíku 1—9, ve kterém může být jeden nebo více vodíků nahrazeno jinými funkčními skupinami, například Cl, Br, OH.

Monokarbonová kyselina může být jedna nebo více kyselin ve směsi, například kyselina mravenčí, kyselina octová, kyselina monochloroctová, kyselina trichloroctová, kyselina propionová, kyselina mléčná a pod. Organická kyselina je donorem vodíkových iontů pro oxidační proces a současně rozpouštědlem aromatických nitrosloúčenin. Jako rozpouštědla mohou být použity alifatické kyseliny koncentrované nebo ředěné až na 50 % vodou nebo polárními organickými rozpouštědly. Z polárních organických rozpouštědel jsou vhodné alkoholy, například methylalkohol, ethylalkohol, isopropylalkohol, glykol, ethylenglykol, dále ketony, například aceton, nebo také heterocyklické látky například 1,4-dioxan a tetrahydrofu-

ran. Volba rozpouštědla je daná výhodnými poměry rozpouštění nitrosloučenin, jejich reakčních splodin a produktů rozpouštění kovů. Koncentrace i typ použité alifatické kyseliny ovlivňuje hladkost povrchu rozpouštěných kovů i rychlost rozpouštění, přičemž výhodná koncentrace je nad 80 %. Jako aromatické nitrosloučeniny se používají takové, jejichž rozpustnost v popsanych organických kyselinách nebo jejich roztocích je minimálně 1 g/l. Mohou obsahovat další funkční skupiny jako Cl, Br, COOH, OH, NH₂, NO. Je to například kyselina m-nitrobenzensulfonová, kyselina m-nitrobenzoová, kyselina 3-nitro-2-aminobenzoová, 2,4-dinitrochlorbenzen, o-nitrofenol, 2,4-dinitrorezorcin, kyselina methylnitrobenzoová, kyselina chlornitrobenzoová, tetranitrodifenylamin, trinitrofenol. Výhodné jsou sloučeniny s dvěma nebo více nitroskupinami na benzenovém jádru, například kyselina dinitrobenzoová, 2,4-dinitrochlorbenzen, které umožňují rychlejší rozpouštění s lesklým povrchem rozpouštěného kovu. Organické nitrosloučeniny se používají v koncentraci od 1 g/l až do nasyceného roztoku. Rozpustnost slitiny Sn—Pb v hmotnostním poměru 60/40 v 0,1 M roztoku nitrosloučenin rozpouštěných v ledové kyselině octové je uvedena v tabulce 1. Teplota rozpouštěcího roztoku je 60 °C.

Tabulka 1

nitro-sloučenina	rozpustnost slitiny Sn—Pb 60/40 [g.m ² .min. ⁻¹]	popis povrchu kovu
p-nitrofenol	37,6	bílý povlak, matný
kys. m-nitrobenzensulfonová	6,5	tmavý povlak, matný
2,4-dinitrobenzoová kyselina	68,3—83,5	lesklý, světlý
2,4-dinitrochlorbenzen	84,2	lesklý, světlý
kys. m-nitrobenzoová	22,4	světlý, matný
tetranitrodifenylamin	63,5	lesklý, světlý

Účinek roztoků zlepšuje přídavek tenzidů, dále pohyb mícháním lázně nebo zbylím. Výhodné jsou tenzidy ze skupiny poly-

ethylenglykolů a ethoxylovaných alkylfenolů v koncentraci 0,1 až 20 g/l. Usnadňují odstranění reakčních produktů z povrchů kovů a zlepšují jejich rozpouštění při následném oplachování výrobků. Podobného účinku je dosahováno použitím ultrazvuku a účinek je patrný z tabulky 2, kde slitina Sn—Pb v hmotnostním poměru 60/40 byla rozpouštěna v roztoku 2,4-dinitrochlorbenzenu v ledové kyselině octové. Popsané rozpouštěcí roztoky jsou aplikovány při teplotě -10 °C až +100 °C, výhodně při 20 až 70 °C. Rozpustnost Pb, Sn a jejich slitin a hladkost povrchu vzrůstá se stoupající rozpustností kovů.

Zlepšuje se tedy zvyšováním koncentrace alifatických kyselin, zvýšením koncentrace nitrosloučenin, přídavkem tenzidů, nebo použitím ultrazvuku. Obecně platí předpoklad, že čím rychlejší je rozpouštění kovů, tím musí být intenzivnější transport roztoku k povrchu atakovaného kovu. V případě nedostatečného transportu klesá rychlost rozpouštění s dobou působení roztoku na povrch kovů a to při stejné rozpouštěcí schopnosti roztoku. Výše uvedené závislosti rozpouštění jsou omezeny navrženými koncentracemi a pracovními podmínkami. Vliv teploty, koncentrace nitrosloučenin a působení ultrazvuku je uveden v tabulce 2 a platí pro 2,4-dinitrochlorbenzen rozpouštěný v ledové kyselině octové. Rozpustnost a kvalita povrchu záleží také na počtu nitroskupin v molekule a je ovlivňována dalšími substituenty. Za optimálních podmínek je výsledný povrch rozpouštěného kovu lesklý, postupným nasycováním roztoku rozpouštěnými kovy se lesk povrchu snižuje. Rozpouštěcí kapacita roztoku dosahuje 50 až 120 g/l rozpouštěných kovů, vyšší koncentrační hranice je dosahována periodickými přídavky nitrosloučeniny. Vzhledem ke zhoršování povrchu v závislosti na stupni nasycení roztoku rozpouštěnými kovy je v praktické aplikaci vhodné, s ohledem na maximální využití roztoku, volit vícelázňový postup. To představuje použití vyčerpanější lázně na počátku rozpouštěcího procesu a zakončení v lázni čerstvé nebo málo nasycené. Po ukončeném rozpouštění kovů se provádí oplachy, a to buď vodou, v případě, že organická nitrosloučenina je rozpustná ve vodě, nebo v alifatických kyselinách. K oplachu je použita alifatická kyselina, která byla použita na rozpouštění nitrosloučeniny nebo také jiná polární rozpouštědla, ve kterých se nitrosloučenina rozpouští a teprve potom následuje oplach vodou. Popsaným způsobem rozpouštění cínu, olova a jejich slitin není narušen povrch základního materiálu. Železo a jeho slitiny se mohou částečně rozpouštět, proto je výhodný přídavek inhibitoru koroze železa podle známých postupů.

Tabulka 2

°C Teplota	Rozpustnost slitiny Sn—Pb 60/40 [g.m ² .min. ⁻¹]		Konc. 2,4-dinitrochlor- benzenu [M]
	staticky	v ultra- zvukovém poli	
25	7,8	253,0	0,4
40	21,2	—	0,4
50	—	282,0	0,4
60	119,9— 162,4	—	0,4
80	—	713,0	0,4
50	—	107,5	0,1
60	84,2	—	0,1
80	—	672,0	0,1

(*) Frekvence ultrazvuku 25 kHz

Příklad 1

100 g 2,4-dinitrochlorbenzenu
1000 ml ledové kyseliny octové

V tomto roztoku se při 60 °C rozpouští slitina Sn—Pb 60/40 s dále uvedenými výsledky:

koncentrace 2,4-dinitrochlorben- zenu g/l	rozpustnost slitiny Sn—Pb [g.m ² .min. ⁻¹]	popis povrchu
15	13,8	čistý kov, pololesk
5	38,6	čistý kov, pololesk
25	64,2	lesklý povrch
100	135,3	lesklý povrch

Po skončeném rozpouštění se povrch důkladně opláche v ledové kyselině octové a potom ve vodě.

Příklad 2

Na mosazné předměty pájené pájkou ze slitiny Sn—Pb je působeno s cílem částeč-

ného odstranění přebytku pájky a získání maximálně hladkého povrchu dvěma roztoky:

- roztokem 100 g/l 2,4-dinitrochlorbenzenu v ledové kyselině octové, doba působení 5 min.
- roztokem 30 g/l 2,4-dinitrochlorbenzenu ve vodné 70 % kyselině octové, který obsahuje 5 g/l ethoxylovaného nonylfenu, doba působení 1 min.

Výsledný povrch je lesklý, s vysokým úběrem rozpouštěných kovů. První roztok umožňuje vysokou rozpustnost slitiny Sn—Pb a je využíván do úplného nasycení. Při vysoké koncentraci rozpouštěných kovů dochází ke zhoršování povrchu. Tento nedostatek je vyrovnán použitím druhého roztoku, který umožní získání lesklých povrchů — dolešťování. Tím, že je používán krátkodobě, prodlužuje se interval optimální funkce roztoku. Dále umožňuje následný oplach přímo ve vodě. První roztok se periodicky doplňuje 2,4-dinitrochlorbenzenem při zpomalení rychlosti rozpouštění. Druhý roztok se nedoplňuje, využívá se pokud poskytuje uspokojivé výsledky.

Příklad 3

Na mosazné předměty pájené měkkou pájkou slitiny Sn—Pb je působeno s cílem odstranění přebytku pájky a získání maximálně hladkého povrchu postupně dvěma roztoky, a to:

- 100 g kyseliny m-nitrobenzensulfonové se rozpustí v 1 l 20 % kyseliny fluoroborité, zahřeje se na 50 °C a 3 min. se působí v ultrazvukovém poli na pájený předmět.
- 30 g 3,5-dinitrobenzoové kyseliny se rozpustí v 1 l ledové kyseliny octové, zahřeje se na 70 °C a 30 sec. se dolešťuje. Následuje oplach vodou. Dosažený povrch pájky je hladký, lesklý, nedochází k napadení slitiny mědi.

Příklad 4

75 g/l kyseliny m-nitrobenzensulfonové se rozpustí ve směsi kyseliny propionové a ethylalkoholu 1:1 až 2:1, při 40 až 60 °C se získají čisté, světlé povrchy slitiny Sn—Pb, prosté produktů rozpouštění.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob selektivního rozpouštění cínu, olova, slitin cín—olovo, nebo měkkých pájek založených na bázi těchto kovů, které mohou obsahovat příměsi antimonu, vizmutu, kadmia, z povrchu výrobku zhotovených z mědi, slitiny mědi a zinku, slitiny mědi a niklu, slitiny niklu a železa, dále z niklu,

železa, stříbra, zlata a nekovových materiálů opatřených vrstvou uvedených kovů a slitin a to bez narušení povrchu těchto kovů, vyznačující se tím, že k rozpouštění jsou použity roztoky aromatických nitrosloučenin, které obsahují jednu nebo více NO₂ skupin v molekule a ve kterých může

být vodík nahrazen dalšími atomy nebo funkčními skupinami jako Cl, Br, COOH, OH, NH₂, NO, rozpuštěné v alifatických monokarbonových kyselinách obecného vzorce R—COOH, kde R je vodík nebo radikál s počtem atomů uhlíku C₁ až C₉, ve kterém může být jeden nebo více vodíků nahraze-

no jinými atomy nebo funkčními skupinami, například Cl, Br, OH.

2. Způsob podle bodu 1 význačný tím, že jako alifatická kyselina je použita kyselina octová koncentrovaná, nebo ředěná 1:1 s ethylalkoholem, methylalkoholem, isopropylalkoholem, acetonem nebo dioxanem.