



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.08.1969 (P. 135205)

Pierwszeństwo: 06.08.1968 dla zastrz. 1—7
03.07.1969 dla zastrz. 8

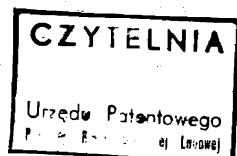
Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.01.1976

MKP C23c 3/02

Int. Cl.² C23C 3/02



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hooker Chemicals and Plastics Corporation,
Niagara Falls (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób metalizowania przedmiotów wykonanych z tworzywa niemetalicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób metalizowania przedmiotów wykonanych z tworzywa niemetalicznego w celu uczynienia powierzchni tych przedmiotów podatnymi do wytwarzania na nich znanymi sposobami nieelektrycznymi lub elektroli-
tycznymi powłok metalowych.

Ostatnio wzrasta znacznie zapotrzebowanie na przedmioty, zwłaszcza niekosztowne przedmioty z tworzyw sztucznych, mające powierzchnie metalizowane. Przedmioty takie stosuje się szeroko w przemyśle motoryzacyjnym, do wyrobu urządzeń stosowanych w gospodarstwie domowym oraz w przemyśle radiowym i telewizyjnym, jak również do wyrobu ozdobnych pojemników itp.

Znane sposoby metalizowania przedmiotów z tworzyw sztucznych obejmują, na przykład pokrywanie przedmiotów lakierem czy szlakiem i następnie sproszkowanym metalem w celu wytworzenia przewodzącej warstwy i następnie galwanizowanie przedmiotu, rozpylanie warstwy metalicznej za pomocą pistoletu, rozpylanie katodowe, osadzanie na powierzchni przedmiotu odparowywanego metalu w komorach próżniowych, redukcję chemiczną związków metali na pokrywanych powierzchniach oraz platerowanie. Wszystkie te sposoby poza szeregiem zalet posiadały również wady. Były, albo drogie, albo dawały nierównomierne powłoki, które ulegały złuszczeniu.

Jedną z najstarszych, ale jednocześnie najlepszą ze znanych metod wykorzystywaną do pokry-

2

wania mas plastycznych jest proces chemicznej redukcji. Polega na tym, że na oczyszczonej powierzchni przeznaczonej do metalizowania tworzy się cienką powłokę ze srebra (lub miedzi) na drodze redukcji związku metalu za pomocą czynnika redukującego. W praktyce wykonywano to następująco. Oczyszczono dokładnie przedmiot niemetaliczny, następnie zanurzono w roztworze białego fosforu rozpuszczonego w dwusiarczku węgla. Po wyjęciu przedmiotu z kąpieli odczekiwano, aż odparuje dwusiarczek węgla, a następnie szybko pokrywano przedmiot azotanem srebra, który natychmiast ulegał redukcji tworząc warstwę srebra na powierzchni. Stosowania tej metody musiano jednakże poniechać ze względu na niebezpieczną pracę z białym fosforem, substancją palną, powodującą zatrucia i trudno gojące się poparzenia oraz ze względu na toksyczność dwutlenku siarki.

Stosowano również metodę wykorzystywaną przy produkcji luster. Roztwory tlenku srebra redukowano za pomocą takich związków jak formaldehyd, cukier gronowy czy sól Seignetta. Oczyszczony przedmiot polewano jednocześnie roztworem zawierającym srebro i roztworem związku redukującego. Po krótkim czasie srebro ulegało redukcji tworząc na przedmiocie powłokę. Również ten sposób nie był wolny od wad. W miejscach podtrzymywania przedmiotu nie uzyskiwano przewodzącej powłoki, a poza tym towarzyszyły takiej obróbce duże straty srebra.

Wynalazek ma na celu opracowanie sposobu metalizowania przedmiotów wykonanych z różnego rodzaju tworzyw niemetalicznych, a zwłaszcza polimerów termoplastycznych.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie powłoki metalowej silnie przylegającej, nie ulegającej łuszczeniu się, działaniu podwyższonej temperatury i korozji. Powłoki wytworzone tym sposobem są przewodnikami, przy czym elektryczność statyczna ulega łatwo rozproszeniu z tych powierzchni. Powłoki te chronią przedmioty przed ścieraniem, zadrapywaniem i innymi mechanicznymi uszkodzeniami powierzchni, zmniejszają ich porowatość i zwiększają przewodnictwo cieplne. Sposób według wynalazku jest stosowany przy wytwarzaniu luster, urządzeń do przechowywania wody i innych cieczy oraz do wytwarzania ochronnych powłok na obudowach, pojazdach mechanicznych łądowych i wodnych, na słupach sieci energetycznych, słupach oświetlenia ulicznego, do regulowania przewodnictwa cieplnego odzieży oraz ścian budynków itp.

Sposób według wynalazku polega na tym, że przedmiot poddaje się działaniu związku fosforu o niskim stopniu utleniania, w celu osadzenia tego związku na powierzchni przedmiotu, po czym na tę powierzchnię działa się roztworem soli metalu lub związku kompleksowego, wytwarzając powłokę metalo-fosforową. Następnie przedmiot z powłoką metalo-fosforową poddaje się procesowi galwanizacji, w celu wytworzenia przylegającej powłoki metalicznej, ewentualnie przedmiot z powłoką metalo-fosforową pokrywa się przewodzącą powłoką metalową sposobem nieelektrycznym i następnie galwanicznie na tej przewodzącej powłoce wytwarza przylegającą powłokę metalową o żądanej grubości.

Sposób według wynalazku nadaje się do metalizowania przedmiotów niemetalicznych, wykonanych z tworzyw sztucznych, z materiałów celulozowych i ceramicznych, takich jak materiały włókiennicze, papier, drewno, korek, tektura, glina, porcelana, skóra, szkło porowate, cement azbestowy itp. Typowymi przykładami tworzyw sztucznych, do których stosuje się sposób według wynalazku, są homopolimery i kopolimery etylenowe nienasyconych węglowodorów alifatycznych, alicyklicznych i aromatycznych, takie jak: kopolimery polietylenu, polipropylenu, polibutanu i etylenopropylenu, kopolimery etylenu lub propylenu z innymi olefinami, polibutadien, polimery butadienu, polizoprenu, naturalne i syntetyczne, polistyren i polimery pentenu, heksenu, heptenu, oktenu, 2-metylopropenu, 4-metyloheksenu-1, dwucyklo-(2,2,1)-2-heptenu, pentadienu, heksadienu, 2,3-dwumetylobutadienu, 1,3,4-winylocykloheksenu, cyklopentadienu, metyloestyrenu itp.

Można również stosować żywice poliindenowe, indenokumaronowe, polimery chlorowcoetyleny, takie jak policzterofluoroetylen i polimonochlorotrójfluoroetylen, polimery estrów kwasu akrylowego i estrów kwasu metakrylowego, żywice akrylowe i metakrylowe, takie jak ester etylowy kwasu akrylowego, ester n-butyłowy kwasu metakrylowego, ester izobutyłowy kwasu metakrylowego, ester ety-

lowy kwasu metakrylowego i ester metylowy kwasu metakrylowego, żywice alkidowe, pochodne celulozy, takie jak octan celulozy, acetylosańian celulozy, azotan celulozy, etyloceluloza, hydroksyetyloceluloza, metyloceluloza, sól sodowa karboksymetylocelulozy, żywice epoksydowe, żywice furazowe (alkohol furfurylowy lub furfureloketon), żywice węglowodorowe z ropy naftowej, żywice izobutyłowe (polizobutylen), żywice izocyjanianowe (poliuretany), żywice melaminowe, takie jak żywica melamino-formaldehidowa i melamino-moczniko-formaldehidowa, żywice olejowe, fenolowe, na przykład fenolo-formaldehidowe, fenolo-elastomery, epoksyfenole, fenolo-poliamidy, acetale fenolo-winyłowe, polimery poliamidowe, takie jak poliamidy, epoksy-poliamidy, a zwłaszcza długolano-cuchowe, syntetyczne polimery amidowe, zawierające powtarzające się grupy karboksyamidowe jako elementy głównego łańcucha, żywice poliestrowe, takie jak nienasycone poliestry kwasów dwuzasadowych i związków dwuwodorotlenowych, żywice poliestrowe, elastomerowe i rezorcynowe, takie jak rezorcyno-formaldehidowe, rezorcyno-furfuralowe, rezorcynofenolo-formaldehidowe, rezorcyno-poliamidowe i rezorcyno-mocznikowe, kauczuk naturalny i syntetyczny, syntetyczny poliizopren, kauczuk regenerowany, kauczuk chlorowany, polibutadien, kauczuk cykliczowany, kauczuk butadieno-akrylonitrylowy, kauczuk butadieno-styrenowy, butylo-kauczuk, kauczuk neoprenowy (polichloropren), polisiarczki (tiokol), żywice terpenowe, mocznikowe i winyłowe, takie jak polimery winyloacetatu, octanu winylu lub kopolimery alkoholu winyłowego i octanu winylu, alkohol winyłowy, chlorek winylu, winylobutyrol, kopolimer chlorku winylu i octanu winylu, kopolimer winylopirolidonu i chlorek winylidenu, poli-formaldehyd, tlenek polifenylenu, polimery dwuallilofthalanów i ftalanów, poliwyglany fosgenu lub tiofosgenu, związki dwuwodorotlenowe, takie jak dwufenole, termoplastyczne polimery dwufenoli i epichlorohydryny, kopolimery szczepione i polimery nienasyconych węglowodorów z nienasyconym monomerem, takie jak szczepione kopolimery polibutadienu, styrenu i akrylonitrylu, żywice ABS, polimery ABS — chlorek poliwinylu, znane pod nazwą Cycovin oraz polimery chlorku akrylo-poliwinylu, znane pod nazwą Kydex 100.

Zgodnie z wynalazkiem można stosować polimery bez wypełniaczy lub z wypełniaczami, takimi jak włókno szklane, sproszkowane szkło, ziarno szklane, azbest, talk i inne wypełniacze mineralne, mąka drzewna i inne wypełniacze roślinne, węgiel w różnych postaciach, barwniki, pigmenty, woski itp. Jeżeli jako wypełniacz stosuje się wosk, to korzystnie jest stosować wosk twardy, gdyż wytworzona powłoka lepiej przylega do przedmiotu. Przedmioty poddawane metalizacji według wynalazku mogą mieć różną postać fizyczną, na przykład mogą tworzyć kształtki, płyty, pręty, włókna, błony i materiały włókniste.

Według wynalazku, przedmiot poddaje się działaniu co najmniej jednego związku fosforu o niskim stopniu utlenienia, korzystnie w środowisku rozpuszczalnika. Związek fosforu o niskim stopniu utlenienia, to jest niższym niż 5, czyli o licz-

nianie powierzchni tworzywa sztucznego i wnika-
bie utlenienia —3 do +3, wytwarza się przez
reakcję pierwiastkowego fosforu, korzystnie fosforu
białego, jak również zanieczyszczonego fosforu tech-
nicznego, zwanego żółtym, z odpowiednim odczyn-
nikiem nukleofilowym lub związkiem organometala-
licznym, także i związkiem Grignarda.

Odpowiednimi związkami nukleofilowymi są
związki zasadowe, mające wolną parę elektronów
przy atomie węgla, tlenu, azotu, siarki lub fosforu.
Korzystnymi reagentami nukleofilowymi są związ-
ki o wzorze MZ_y , w którym M oznacza metal alka-
liczny (grupa I A) lub metal ziem alkalicznych
(grupa II A), y oznacza liczbę 1 lub 2, a Z ozna-
cza grupę wodorotlenową, alkoholową, amidową
siarczynową, tiosiarczanową, merkaptydową, cyja-
nianową, tiocyjanianową, cyjankową, azydkową itp.

Związki organometaliczne stosowane według wy-
nalazku mają ogólny wzór R_xD , w którym D ozna-
cza metal z grupy I A, II lub III A okresowego
układu pierwiastków, x oznacza liczbę 1—3, a R
oznacza rodnik alkilowy o 1—18 atomach węgla,
rodnik aryłowy o 6—18 atomach węgla, rodnik ali-
cykliczny o 5—18 atomach węgla, rodnik aralkilo-
wy o 6—18 atomach węgla lub rodnik alkiloarylo-
wy o 6—18 atomach węgla. Rodniki te mogą być
ewentualnie podstawione chlorowcem, grupami ni-
trowymi lub innymi podstawnikami. Przykładami
tych związków organometalicznych są: dwu-(n-bu-
tylo)-kadm, dwufenylo-kadm, dwumetylo-kadm,
dwuizopropilo-kadm, dwu-(p-nitrofenylo)-
kadm, trójenylo-metylo-sód, dwuanilino-kadm,
dwuetylo-cynk, dwu-(o-tolilo)-cynk, chlorek metylo-
cynk, fenyl-lit, butyl-lit, cykloheksylo-lit, trójety-
lo-glin itp.

Jako związki organometaliczne stosuje się według
wynalazku również znane związki Grignarda, na
przykład halogenki alkilmagnezowe, takie jak jo-
dek metylomagnezowy, bromek etylomagnezowy,
chlorek n-propylomagnezowy, chlorek izopropilo-
magnezowy, bromek fenylomagnezowy itp.

Zgodnie z wynalazkiem jako wodorotlenek sto-
suje się na przykład wodorotlenek sodowy, pota-
sowy, litowy, cezowy, magnezowy, strontowy, wap-
niowy, barowy itp., a jako alkohole stosuje się
alkohole lub fenole, w których atom wodoru w
grupie wodorotlenowej jest zastąpiony przez metal.
Związki te mają ogólny wzór $M(OR)_y$, w którym
M, y i R mają wyżej podane znaczenie. Alkohol lub fe-
nol, od których związki te są wyprowadzone może być
podstawiony rodnikiem wodorotlenowym, atomami
chlorowca, grupami nitrowymi itp. Przykładami ta-
kich związków są: metanolan litu, etanolan litu, me-
tanolan lub etanolan sodu, metanolan lub etanolan
potasu, etanolan cezu, metanolan baru, etanolan
wapnia, pentadekanolan sodu, fenolan sodu, feno-
lan potasu, fenolan wapnia, chlorofenolan sodu,
potasu lub baru, fenylan sodu, potasu lub magnezu,
p-nitrofenolan sodu lub wapnia, β -naftolan sodu,
potasu lub wapnia itp.

Jako amidki metali stosuje się związki o wzorze
 MZ_y , w których Z oznacza grupę o wzorze $R'R''N$,
w którym R' i R'' oznaczają atomy wodoru lub
rodnik R albo grupę o wzorze $R-C=O$, w któ-
rym R ma wyżej podane znaczenie. Przykładami

tych amidów są: amidek sodu, potasu, litu, cezu,
magnezu, wapnia lub baru, a-nilid sodu, nitroanilid
potasu, chloroanilid wapnia, etyloamid sodu, dwu-
etyloamid potasu, propyloamid sodu, cyklopentylo-
amid sodu, N-acetyloamid sodu itp.

Jako siarczyny i tiosiarczyny stosuje się na przy-
kład siarczyny sodu, potasu, litu, wapnia, baru, ma-
gnezu tiosiarczan sodu, potasu, wapnia, baru, mag-
nezu itp., zaś jako merkaptyny stosuje się, na
przykład metylomerkaptyn sodu, etylomerkaptyn
potasu, propylomerkaptyn cezu, butylomerkaptyn
wapnia, oktylomerkaptyn baru, fenylomerkaptyn
sodu, nitrofenylomerkaptyn potasu, chlorofenyl-
omerkaptyn wapnia, tiolilomerkaptyn sodu, p-etylo-
fenylomerkaptyn potasu itp. Jako cyjaniany, tio-
cyjaniany, cyjanki i azydki stosuje się na przykład
cyjanian sodu, potasu, baru lub wapnia, tiocyja-
nian sodu, potasu, litu, magnezu lub baru, cyja-
nek sodu, potasu lub strontu, azydek sodu, pota-
su, baru itp.

Według wynalazku, fosfor poddaje się reakcji
ze związkiem nukleofilowym lub organometalicz-
nym w stosunku molowym fosforu do reagentu
wynoszącym od 100:1 do 1:100, a korzystnie 10:1
do 1:10. Reakcję prowadzi się zazwyczaj w tem-
peraturze niższej od temperatury rozkładu nukleo-
filowego reagentu lub związku organometalicznego
i w temperaturze niższej od temperatury wrzenia
rozpuszczalnika, jeżeli proces prowadzi się w śro-
dowisku rozpuszczalnika. Korzystnie reakcję tę
prowadzi się w temperaturze od -20°C do około
 200°C , a zwłaszcza w temperaturze około 0 — 60°C .
Czas trwania reakcji zależy od rodzaju użytego
reagentu nukleofilowego lub związku organometala-
licznego, rozpuszczalnika i temperatury i przeważ-
nie wynosi od 1 minuty do 24 godzin.

Otrzymane związki fosforu o niskim stopniu
utlenienia stosuje się zwykle w środowisku roz-
puszczalnika, przy czym można poddawać reakcji
fosfor ze związkiem nukleofilowym lub organome-
talicznym w rozpuszczalniku lub też bez rozpusz-
czalnika i otrzymany produkt mieszać z rozpusz-
czalnikiem. Na przykład można poddawać reakcji
fosfor z etanolanem sodu i mieszać z etanolem.

W podobny sposób można prowadzić reakcję
fosforu z mieszaniną związków nukleofilowych w
znanym rozpuszczalniku, albo poddawać fosfor
kolejno reakcji z poszczególnymi związkami i łą-
czyć otrzymane produkty. Jako rozpuszczalniki
lub rozcieńczalniki stosuje się rozpuszczalniki lub
ich mieszaniny rozpuszczające związki fosforu ale
nie reagujące z nimi tak, że aktywność związków
mogłaby być zmniejszona. Można ewentualnie sto-
sować rozpuszczalniki zmniejszające lub niweczące
powoli aktywność związków fosforowych, jeżeli
równocześnie mają one właściwości kompensują-
ce straty aktywności, na przykład jeżeli powodują
one **specznięcie powierzchni obrabianego tworzy-
wa.**

Korzystnie stosuje się rozpuszczalniki obojętne
lub słabo kwaśne, polarne lub niepolarne, a
zwłaszcza o właściwościach silnie solwatujących,
protyczne lub dwupolarne aprotyczne. Bardzo od-
powiednie są rozpuszczalniki powodujące specz-
nianie powierzchni tworzywa sztucznego i wnika-

jące pod tę powierzchnię bez jej uszkodzania. Przykładami odpowiednich rozpuszczalników lub rozcieńczalników są związki alifatyczne lub aromatyczne zawierające do 30 atomów węgla, a mianowicie węglowodory, eter, tioetery, związki karbonylowe, takie jak estry i ketony, związki zawierające azot, takie jak amidy, aminy, nityle i nitrozwiązki, alkohole, fenole, merkaptazy i związki chlorowcowe. Przykładami alkoholi są: metanol, etanol, propanol, butanol, oktanol, dekanol, alkohol benzylowy, cykloheksanol, glikol etylenowy, gliceryna itp. Przykładami węglowodorów aromatycznych o 6—18 atomach węgla, są benzen, toluen, ksylen, etylobenzen, naftalen, tetralina itp., a przykładami eterów są: eter metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, metylo-III-rzęd. butylowy, 3-metoksyheksan, anizol, karbitol, tlenek dwufenylu itp. Jako alkany o 1—18 atomach węgla stosuje się na przykład metan, etan, propan, heksan, oktan, dekan, oktadekan, cyklopentan, cykloheptan, cykloheptan. Przykładami innych rozpuszczalników są: siarczki dwupropylu, siarczki dwubutylu, siarczki dwumetylu, czterowodorotiofen, mrówczan butylu, octan metylu, octan etylu, octan benzylu, węgiel fenylu, formamid, dwumetyloformamid, amid kwasu octowego, N-metylo-2-pirolidon, aceton, nitrobenzen, monochlorobenzen, acetofenon, izoforon, czterowodorofuran, chlorowcowane węglowodory, takie jak chloroform, czterochlorek węgla, trójchloroetylen, trójchloroetan, dwuchloropropan, dwubromek etylu, chlorobromek etylu, anilina, heksyloamina, acetonitryl, benzonitryl, sześciometylofosforoamid, dodecylomerkaptan, fenol, rezorcyna, katechina, hydrochinon, p-III-rzęd. butylofenol, p-chlorofenol, p-fenylfenol, krezol, tiofenol, merkaptofenol itp.

Stężenie związku fosforu o niskim stopniu utlenienia, w przeliczeniu na fosfor, wynosi od około 0,0001% aż do roztworu nasyconego, a korzystnie 0,01—0,5% w stosunku wagowym do ilości roztworu,

W wyniku traktowania związkiem fosforu o niskim stopniu utlenienia, związek ten odkłada się na powierzchni traktowanego przedmiotu, przy czym może on również przenikać w głąb tworzywa. Proces odkładania się zależy w pewnej mierze od rodzaju zastoso- wanego rozpuszczalnika, a mianowicie od działania rozpuszczalnika na tworzywo.

Przed poddaniem działaniu związków fosforu o niskim stopniu utlenienia powierzchnia przedmiotu powinna być oczyszczona. Nie jest jednak konieczne stosowanie specjalnego wytrawiania czy polerowania. Działanie związkami fosforu prowadzi się zwykle w temperaturze niższej od temperatury mięknięcia tworzywa i poniżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Zwykle stosuje się temperaturę od około -30°C do około 135°C , a korzystnie około $15-100^{\circ}\text{C}$. Czas trwania procesu zależy od rodzaju tworzywa, rozpuszczalnika i temperatury procesu i zwykle wynosi od 1 sekundy do 1 godziny lub dłużej, a korzystnie 1—10 minut.

Po potraktowaniu związkiem fosforu przedmiot płucze się rozpuszczalnikiem, suszy w atmosferze obojętnego gazu, takiego jak azot, dwutlenek węgla itp. albo za pomocą napromienników lub w inny znany sposób. Czas suszenia wynosi od 1 sekundy do 30 minut, korzystnie od 5 sekund do 10

minut, a najkorzystniej 5—120 sekund. Płukanie i suszenie nie są zabiegami istotnymi dla przebiegu procesu według wynalazku. Następnie traktowany przedmiot magazynuje się lub poddaje dalszej fazie procesu.

W drugiej fazie procesu według wynalazku, na przedmiot poddany uprzednio działaniu związku fosforu działa się roztworem soli metalu lub kompleksową solą metalu, która ma zdolność reagowania ze związkiem fosforu o niskim stopniu utlenienia, tworząc metalofosforową powłokę, to jest powłokę utworzoną na powierzchni obrabianego przedmiotu. Powłoka ta może mieć charakter związku jonowego lub roztworu (stopu). Jako metale stosuje się pierwiastki z grupy I B, II B, IV B, V B, VI B, VII B i VIII B okresowego układu pierwiastków, podanego na str. 60—61 dzieła Langeliego *Handbook of Chemistry*, wydanie 10. Korzystnie stosuje się sole takich metali jak miedź, srebro, złoto, chrom, mangan, kobalt, nikiel, pallad, tytan, cyrkon, wanad, tantal, kadm, wolfram, molibden, itp. Sole te mogą zawierać różne aminy, na przykład kwasów nieorganicznych, takich jak kwas siarkowy, solny, bromowodorowy, jodowodorowy, fluorowodorowy, azotowy, fosforowy, chlorowy, nadchlorowy, borowy, węglowy, cyjanowodorowy itp. Można też stosować sole kwasów organicznych, takie jak mrówczany, octany, cytryniany, maślane, waleriany, kapryniany, heptylany, kaprylany, nafteniany, 2-etylokaproniany, cynamoniany, stearyniany, oleiniany, palmityniany, dwumetyloglioksyminy itp. Ogólnie biorąc kwasy organiczne stosowane w tym celu zawierają 1—18 atomów węgla. Korzystnie stosuje się na przykład siarczan miedzi, chlorek miedzi, azotan srebra lub cyjanek niklu.

Można też stosować kompleksy soli ze związkiem który daje roztwór o wartości pH większej niż 7. Szczególnie nadają się do tego celu amoniakalne kompleksy soli metalicznych, w których z solą metalu związane jest 1—6 cząsteczek amoniaku. Przykładami takich kompleksów są: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OO})_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{AgNO}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ itp. Można też stosować kompleksy zawierające chinolinę, aminy lub pirydynę. Korzystne są także związki kompleksowe o wzorze MX_2Q_2 , w którym M oznacza jon metalu, X oznacza atom chloru lub bromu, a Q oznacza chinolinę. Przykładami takich związków są: CoCl_2Q_2 , CoBr_2Q_2 , NiCl_2Q_2 , NiBr_2Q_2 , NiJ_2Q_2 , MnCl_2Q_2 , CuCl_2Q_2 , CuBr_2Q_2 i ZnCl_2Q_2 , jak również odpowiadające im związki kompleksowe monochinolinowe, takie jak CoCl_2Q . Można również stosować kompleksy mono-(etylenodwuaminowe), bis-(etylenodwuaminowe), trój-(etylenodwuaminowe), bis-(1,2-propanodwuaminowe) i bis-(1,3-propanodwuaminowe) soli takich jak siarczan miedzi. Przykładami odpowiednich kompleksów pirydynowych są: $\text{NiCl}_2(\text{py})_2$ i $\text{CuCl}_2(\text{py})_2$, w których py oznacza pirydynę.

Wspomniane wyżej sole i ich kompleksy stosuje się w środowiskach jonowych, korzystnie w roztworach wodnych, ale można stosować i inne rozpuszczalniki, na przykład alkohole, takie jak alkohol metylowy, etylowy, butylowy, heptylowy, decylowy itp. a także ich mieszaniny z wodą lub

z innymi rozpuszczalnikami. Stężenie tych roztworów wynosi zwykle od około 0,1% w stosunku wagowym, aż do stężenia roztworu nasyconego, a korzystnie około 1—10% wagowych w stosunku do ilości roztworu. Wartość pH roztworu wynosi 4—14, ale ogólnie jest większa niż 7 i korzystnie wynosi około 10—13.

Reakcje z roztworem soli metalicznej przeważnie prowadzi się w temperaturze poniżej temperatury mięknięcia tworzywa, z którego wytworzony jest obrabiany przedmiot i poniżej temperatury wrzenia zastosowanego rozpuszczalnika, a mianowicie przeważnie w temperaturze 30—110°C, a korzystnie 50—100°C. Czas trwania reakcji jest różny dla różnych tworzyw, soli metali, temperatury procesu i wynosi około 1—30 minut, korzystnie 5—10 minut.

W zależności od warunków stosowanych podczas pierwszych dwóch faz sposobu według wynalazku i od rodzaju obrabianego tworzywa, otrzymuje się powłokę przewodzącą, którą można łatwo powlekać galwanicznie znanymi sposobami, lub też otrzymuje się powłokę nieprzewodzącą. W drugim przypadku obrabiana powierzchnia zawiera aktywne lub katalitycznie działające czynniki, które czynią tę powierzchnię podatną na dalsze nieelektryczne platerowanie, w wyniku którego na powierzchni tworzywa powstaje przewodząca powłoka, którą można następnie powlekać galwanicznie za pomocą znanych metod.

Przedmioty, których powierzchnię potraktowaną związkiem fosforu poddano działaniu roztworu soli metalu, można platerować metodą nieelektryczną, znaną też pod nazwą metody platerowania chemicznego. Polega ona na tym, że na katalityczną powierzchnię działa się roztworem soli metalu w takich warunkach, w których jon metaliczny z soli ulega redukcji do metalu i odkłada się na powierzchni. Kąpiel chemiczna, za pomocą której można na powierzchni wytworzonej sposobem według wynalazku wytwarzać powłokę z niklu, może zawierać, na przykład roztwór soli niklu w wodnym roztworze podfosforynu. Stosuje się w tym celu podfosforyny metali alkalicznych, na przykład sodu lub potasu, a także podfosforyny metali ziem alkalicznych, na przykład wapnia lub baru. Można też stosować inne sole metaliczne, wymienione wyżej przy omawianiu działania solą metalu na przedmiot poddany uprzednio działaniu związku fosforu. Jako środek redukujący stosuje się również aldehyd mrówkowy, hydrochinon lub hydrazynę. Do kąpeli chemicznej można również dodawać inne środki, na przykład substancje buforowe lub dające kompleksy. Metoda ta jest opisana w Metal Finishing Guidebook Directory, 1967, wydanie Metals and Plastics Publications, Inc., Westwood N.J.

W odmianie sposobu według wynalazku, polegającej na stosowaniu platerowania nieelektrycznego, sól metalu lub jej kompleks stosuje się w nieelektrycznej kąpeli platerującej, toteż działanie roztworem soli metalu lub jej kompleksu na przedmiot poddany działaniu związków fosforu można prowadzić nie jako oddzielną fazę procesu, lecz razem z nieelektrycznym platerowaniem, jak podano wyżej.

Powlekanie galwaniczne prowadzi się w znany sposób, przy czym obrabiany przedmiot z reguły stanowi katodę, a metal użyty do powlekania jest w roztworze w kąpeli wodnej lub w innym rozpuszczalniku. Przeważnie stosuje się anodę z metalu, którym powleka się, ale można stosować także anodę węglową lub inną obojętną.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w podanych niżej przykładach, w których, o ile inaczej nie zaznaczono, części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. 0,5 Mola etanolanu sodu wytwarza się przez rozpuszczenie 11,5 g sodu w 300 ml etanolu. Związek fosforu o niskim stopniu utlenienia wytwarza się mieszając w ciągu kilku godzin w temperaturze pokojowej mieszaninę 0,5 mola białego fosforu z roztworem etanolanu sodu. W otrzymanym roztworze zanurza się próbki poliuretanu, szczepionego kopolimeru polibutadienu, styrenu i akrylonitrylu (ABS) i chlorku poliwinylu.

Po upływie 3 minut w temperaturze pokojowej próbki wystawia się na działanie powietrza w ciągu 5 minut, płucze wodą i zanurza w nieelektrycznej kąpeli, wytworzonej z 40 ml wody, 10 ml 28% NH_4OH , 1,8 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 1 g NaH_2PO_2 . Po upływie 2 minut na próbkach tworzywa otrzymuje się przylegającą powłokę przewodzącą elektryczność. Przewodnictwo otrzymanych próbek wynosi 0—20 omów na 0,75 cm.

Przykład II. Związek fosforu o niskim stopniu utlenienia wytwarza się z białego fosforu i etanolanu sodu w sposób opisany w przykładzie I i w roztworze o temperaturze pokojowej zanurza na okres 30 sekund próbki poliuretanu. Próbki te płucze się następnie wodą w ciągu 30 sekund i zanurza w 5% roztworze amoniakalnym chlorku niklawego o temperaturze pokojowej na okres 10 minut. Próbkę z utworzoną przylegającą powłoką niklowo-fosforową płucze się wodą w ciągu 30 sekund i zanurza w nieelektrycznej kąpeli, zawierającej 100 ml NH_4OH , 1,0 g NaH_2PO_2 i 50 ml roztworu, wytworzonego przez rozpuszczenie 15 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 300 ml wody. Po upływie 95 sekund na próbce poliuretanowej powstaje przylegająca powłoka przewodząca elektryczność.

Przykład III. Związek fosforu o niskim stopniu utlenienia wytwarza się z 1 mola etanolanu sodu, 1 mola żółtego fosforu i 600 ml etanolu. Próbkę tworzywa ABS umieszcza się w otrzymanym roztworze o temperaturze pokojowej na okres 2 minut, a następnie suszy w powietrzu w ciągu 1 minuty i zanurza w roztworze zawierającym 5 g azotanu srebra, 100 ml wody i 100 ml stężonego NH_4OH . Po upływie około 5 minut otrzymuje się na próbce srebrowo-fosforową powłokę. Próbkę tę plateruje się następnie w sposób opisany w przykładzie II, w temperaturze 70°C, otrzymując przewodzącą powłokę.

Przykłady IV—XIII. Próbki tworzywa ABS poddaje się działaniu związku fosforu o niskim stopniu utlenienia w temperaturze pokojowej w ciągu 3 minut, następnie suszy w powietrzu i plateruje metodą nieelektryczną, jak opisano w przykładzie II, otrzymując przylegające powłoki prze-

wodzące elektryczność. Związek fosforu o niskim stopniu utlenienia otrzymuje się przez rozpuszcze-

T a b l i c a 1

Przykład	Związek nukleofilowy lub metaloorganiczny	Rozpuszczalnik
IV	propanolan sodu	alkohol propylowy
V	butanolan sodu	butanol
VI	wodorotlenek sodowy	metanol
VII	wodorotlenek sodowy	etanol
VIII	etanolan sodu	etanol
IX	metanolan sodu	metanol
X	bromek butylomagnezowy	eter etylowy
XI	amidek sodu	etanol
XII	II-rzęd. butylomerkaptyd sodu	etanol
XIII	trójtylek glinu	czterowodorfuran

nie związków nukleofilowych lub związków organometalicznych podanych w tablicy 1 w rozpuszczalnikach podanych również w tej tablicy i dodanie białego fosforu do otrzymanych roztworów w stosunku molowym 1:1.

5

Przykłady XIV—XXVI. Próbkę tworzywa podane w tablicy 2 poddaje się działaniu związków fosforu o niskim stopniu utlenienia w temperaturze pokojowej w ciągu 1—3 minut, następnie suszy, płucze wodą i poddaje nieelektrycznemu piaterowaniu w sposób opisany w przykładzie II. Proces prowadzi się w różnych rozpuszczalnikach, podanych w tablicy 2. We wszystkich przypadkach otrzymuje się powłokę przewodzącą elektryczność. O ile nie podano inaczej w tablicy 2, związek nukleofilowy lub organometaliczny dodaje się do białego fosforu w rozpuszczalniku.

10

15

T a b l i c a 2

Przykład	Tworzywo	Związek nukleofilowy lub metaloorganiczny	Rozpuszczalnik	Uwagi
XIV	ABS	metanolan sodu	benzen	
XV	polichlorek winylu	etanolan sodu	benzen	
XVI	poliuretan	etanolan sodu	etanol	fosfor dodaje się do mieszaniny reagentu
XVII	polipropylen	metanolan sodu	czterowodorfuran	
XVIII	ABS	trójtylek glinu	czterowodorfuran	
XIX	polichlorek winylu	etanolan sodu	heksan	
XX	ABS	metanolan sodu	benzonitryl	
XXI	ABS	metanolan sodu	pirydyna	
XXII	folia poliestrowa	metanolan sodu	N-metylo-2-pirolidon	
XXIII	folia poliestrowa	metanolan sodu	morfolina	zanurzenie 5 sekund
XXIV	polipropylen	metanolan sodu	dwumetyloformamid	zanurzenie 1 sekunda
XXV	ABS	metanolan sodu	acetonitryl	
XXVI	ABS	metanolan sodu	chlorobenzen	

Przykłady XXVII—XXX. Próbkę tworzywa ABS zanurza się na 10 minut w temperaturze pokojowej w roztworze wytworzonym przez zmieszanie żółtego fosforu, etanolu i etanolanu sodu, po czym suszy się je w powietrzu w ciągu 1 minuty, płucze wodą i wyciera do sucha. Następnie próbkę zanurza się na 15 minut, a w przykładzie XXX na 20 minut w 1 litrze kąpieli o składzie podanym w tablicy 3, otrzymując przylegające powłoki przewodzące elektryczność.

45

50

55

T a b l i c a 3

Przykład	Skład kąpieli	w g/litr
XXVII	Kwaśna kąpiel niklowa: chlorek niklu glikolan sodu podfosforyn sodu pH 4—6 temperatura 88°C	30 50 10

60

65

XXVIII	Zasadowa kąpiel niklowa: chlorek niklu cytrynian sodu chlorek amonu podfosforyn sodu temperatura 88°C	30 100 50 10
XXIX	Kąpiel kobaltowa: chlorek kobaltu cytrynian sodu chlorek amonu podfosforyn sodu pH 9—10 temperatura 90—95°C	30 35 50 20
XXX	Kąpiel miedziowa: azotan miedzi wodorowęglan sodu cytrynian sodu wodorotlenek sodu aldehyd mrówkowy 38% pH 11,5 temperatura pokojowa	15 10 30 20 100 ml/litr

Przykład XXXI. Próbkę nowolaku fenoloformaldehydowego poddaje się działaniu roztworu związku fosforu o niskim stopniu utleniania, wytworzonego przez dodanie 1 mola sodu do 600 ml etanolu i następnie dodanie 1 mola fosforu. Próbkę utrzymuje się w tym roztworze w ciągu 3 minut w temperaturze pokojowej, po czym suszy w powietrzu w ciągu 1 minuty, następnie w przepływowej suszarce powietrznej o temperaturze 85°C w ciągu 20 minut, po czym 1 minutę w powietrzu, a następnie płucze wodą i wyciera do sucha. Tak przygotowaną próbkę plateruje się w sposób opisany w przykładzie II.

Przykład XXXII. Płytkę w kształcie koła z tworzywa ABS poddaje się w ciągu 10 minut w temperaturze pokojowej działaniu związku fosforu o niskim stopniu utlenienia wymienionym w przykładzie VIII, następnie suszy w ciągu 2 minut w powietrzu i pokrywa nikłem metodą nieelektroliczną, w ciągu 3 minut w kwaśnym roztworze Mac Dermid Electroless Nickel nr 28. Następnie płytkę pokrywa się galwanicznie miedzią w kąpeli kwaśnej, przy gęstości prądu 4 A/dm². Stopień przylegania metalowej powłoki do powierzchni tworzywa, mierzony jako siła potrzebna do oderwania paska metalu od powierzchni tworzywa, wynosi 2,4 kG/cm.

Przykład XXXIII. Do roztworu związku fosforu o niskim stopniu utleniania, wymienionym w przykładzie IX, dodaje się metanolu i po upływie 5 dni w roztworze tym o temperaturze 50°C zanurza płytkę z tworzywa ABS na przeciąg 5 minut, po czym płytkę suszy się w powietrzu w ciągu 15 sekund, a następnie w suszarce o temperaturze 85°C w ciągu 2 minut i po tym znów w powietrzu w ciągu 15 sekund. Próbkę tę płucze się wodą w ciągu 30 sekund i wyciera do sucha bibułą, a następnie plateruje metodą nieelektroliczną i po tym metodą galwaniczną jak w przykładzie XXXI, lecz utrzymując w kąpeli pierwszej w ciągu 2 minut. Siła potrzebna do oderwania paska utworzonej powłoki wynosi 3,2 kG/cm.

Przykłady XXX—XXXIX. Postępując w sposób opisany w przykładzie XXXII, metalizuje się tworzywa podane w tablicy 4.

Tablica 4

Przykład	Tworzywo
XXXIII XXXIV XXXV XXXVI XXXVII XXXVIII XXXIX	polietylen polistyren polimetylometakrylan tektura papier cement azbestowy drewno

Przykłady XL—XLII. Tworzywa wymienione w tablicy 5 poddaje się w ciągu 15 sekund działaniu związku fosforu o niskim stopniu utleniania, wymienionego w przykładzie XXII, suszy w ciągu 1 minuty w powietrzu i 2 minuty w suszarce o temperaturze 85°C i płucze wodą. Następnie próbki wystawia się na działanie kąpeli nie-

elektrycznej Mac Dermid Electroless Nickel nr 28, wytwarzając przylegające powłoki przewodzące elektryczność.

Tablica 5

Przykład	Tworzywo
XL XLI XLII	porcelana kauczuk neoprenowy szkło

Przykład XLIII. Kilka próbek tworzywa ABS zanurza się w roztworze związku fosforowego, otrzymanym przez dodanie 7 g litu do 600 ml bezwodnego etanolu i wymieszanie tego roztworu z 31 g żółtego fosforu, a następnie wymieszanie 20 ml otrzymanego roztworu z 600 ml etanolu. Zawartość fosforu w tym roztworze wynosi około 0,20% wagowych. Próbkę zanurza się na okres 3 minut w roztworze o temperaturze 25°C, po czym suszy w powietrzu w ciągu 3 minut i pokrywa nikłem metodą nieelektroliczną w ciągu 3 minut w temperaturze 85—88°C.

Następnie próbki pokrywa się galwanicznie nikłem, stosując próbkę jako katodę i anodę niklową, w kąpeli Watts'a. Otrzymuje się powłokę, której siła przylegania wynosi około 3,3 kG/cm.

Przykład XLIV. Postępując w sposób opisany w przykładzie XLIII, lecz zamiast zanurzania opryskuje się próbki roztworem związku fosforu o niskim stopniu utleniania za pomocą rozpylacza pracującego bez powietrza a z azotem, otrzymuje się powłoki przylegające dobrze do powierzchni tworzywa.

W sposobie według wynalazku można stosować pewne odmiany w sposobie postępowania, na przykład przed poddaniem przedmiotu działaniu związku fosforu o niskim stopniu utleniania można powierzchnię tego przedmiotu wytrawiać chemicznie lub mechanicznie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób metalizowania przedmiotów wykonanych z tworzywa niemetalicznego w celu uczynienia powierzchni tych przedmiotów podatnymi do wytwarzania na nich powłok metalowych sposobami nieelektrolicznymi i/lub elektrolitycznymi, **znamienny tym**, że przedmioty poddaje się działaniu, co najmniej jednego związku fosforu o niskim stopniu utleniania, korzystnie w środowisku rozpuszczalnika, w celu osadzenia tego związku na powierzchni przedmiotu, po czym na tę powierzchnię działa się roztworem soli metalu lub związku kompleksowego metalu, wytwarzając powłokę metalo-fosforową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforu o niskim stopniu utleniania stosuje się produkt reakcji białego fosforu z odpowiednim odczynnikiem nukleofilowym, lub związkiem metaloorganicznym.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako odczynnik nukleofilowy stosuje się związki zasadowe mające wolną parę elektronów przy ato-

15

mie węgla, tlenu, azotu, siarki lub fosforu, korzystnie związki o wzorze MZ_y , w którym M oznacza metal alkaliczny lub ziem alkalicznych, Z oznacza grupę wodorotlenową, alkoholową, amidową, siarczynową, tiosiarczanową, merkaptydową, cyjanianową, tiocyjanianową, cyjankową, azydkową itp. a y oznacza liczbę 1 lub 2.

4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako związek organometaliczny stosuje się związek o wzorze RxD , w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—18 atomach węgla, rodnik aryłowy o 6—18 atomach węgla, rodnik alicykliczny o 5—18 atomach węgla, rodnik aralkilowy o 6—18 atomach węgla lub rodnik alkiloaryłowy o 6—18 atomach węgla, przy czym rodniki te mogą być ewentualnie podstawione atomami chlorowca, grupami nitrowymi lub innymi podstawnikami, x oznacza liczbę 1—3 a D oznacza metal z grupy I-A, II lub III-A układu okresowego pierwiastków.

16

5. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że jako związek metaloorganiczny stosuje się związek Grignarda.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na przedmiot poddany poprzednio działaniu związku fosforu działa się roztworem soli metalu lub związku kompleksowego metalu posiadającym zdolność reagowania ze związkiem fosforu o niskim stopniu utlenienia.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że stosuje się sole kwasów organicznych lub nieorganicznych metali z grupy I-B, II-B, IV-B, V-B, VI-B, VII-B i VIII-B układu okresowego pierwiastków.

8. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że stosuje się kompleksy soli ze związkiem, który daje roztwór o wartości pH powyżej 7, korzystnie kompleksy amoniakalne, kompleksy zawierające chinolinę, aminy lub pirydynę.

CZYTELNIA

 Urzędu Patentowego
 Polskiej Rzeczypospolitej