

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Januar 2022 (20.01.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2022/012794 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C23C 18/12 (2006.01) C23C 18/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/060795

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. April 2021 (26.04.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
20185479.1 13. Juli 2020 (13.07.2020) EP

(71) Anmelder: **HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder: **SIEVI, Robert**; c/o Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE). **GOCK, Michael**; c/o Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE). **WALTER, Richard**; c/o Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE).

(74) Anwalt: **HERAEUS IP**; Heraeus Holding GmbH, Heraeusstr. 12 - 14, 63450 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PREPARATIONS OF PRECIOUS METAL COMPLEXES

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNGEN VON EDELMETALLKOMPLEXEN

(57) Abstract: The invention relates to a preparation containing: (A) 30 to 90 wt% of at least one organic solvent, (B) 10 to 70 wt% of at least one precious metal complex having diolefin and C6-C18-monocarboxylate ligands selected from the group consisting of precious metal complexes of the type [LPd{O(CO)R1}X]<sub>n</sub>, [LRh{O(CO)R1}]<sub>m</sub> and [Llr{O(CO)R1}]<sub>m</sub>, wherein L means a compound functioning as a diolefin ligand, wherein X is selected from bromide, chloride, iodide and -O(CO)R2, wherein -O(CO)R1 and -O(CO)R2 mean identical or different non-aromatic C6-C18-monocarboxylic acid residues, and wherein n is a whole number ≥ 1 and m is a whole number ≥ 2, and (C) 0 to 10 wt% of at least one additive.

(57) Zusammenfassung: Zubereitung enthaltend: (A) 30 bis 90 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels, (B) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Edelmetallkomplexes mit Diolefin- und C6-C18-Monocarboxylatliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallkomplexen vom Typ [LPd{O(CO)R1}X]<sub>n</sub>, [LRh{O(CO)R1}]<sub>m</sub> und [Llr{O(CO)R1}]<sub>m</sub>, wobei L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung bedeutet, wobei X ausgewählt ist unter Bromid, Chlorid, Iodid und -O(CO)R2, wobei -O(CO)R1 und -O(CO)R2 gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste bedeuten, und wobei n eine ganze Zahl ≥ 1 und m eine ganze Zahl ≥ 2 ist, und (C) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Additivs.



WO 2022/012794 A1

## ZUBEREITUNGEN VON EDELMETALLKOMPLEXEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Zubereitungen von Edelmetallkomplexen und die Verwendung der Zubereitungen zur Herstellung von Edelmetall umfassenden Schichten auf Substraten.

- 5 WO90/07561 A1 offenbart Platinkomplexe der Formel  $LM[O(CO)R]_2$ , wobei L für einen stickstofffreien cyclischen Polyolefinliganden, bevorzugt Cyclooctadien (COD) oder Pentamethylcyclopentadien, und M für Platin oder Iridium steht, und wobei R Benzyl, Aryl oder Alkyl mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Phenyl bedeutet. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zubereitungen zu finden, welche zur Herstellung
- 10 Edelmetall umfassender Schichten insbesondere auch auf temperaturempfindlichen Substraten verwendet werden können.

- Die Aufgabe kann gelöst werden durch Bereitstellung von Zubereitungen von Edelmetallkomplexen des Palladiums, des Rhodiums respektive des Iridiums jeweils mit
- 15 Diolefin- und C6-C18-Monocarboxylatliganden. Genauer gesagt, bereitgestellt werden Zubereitungen enthaltend oder bestehend aus:
- (A) 30 bis 90 Gew.-% (Gewichts-%) mindestens eines organischen Lösemittels,
- (B) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Edelmetallkomplexes mit Diolefin- und C6-C18-Monocarboxylatliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallkomplexen vom
- 20 Typ  $[LPd[O(CO)R_1]X]_n$ ,  $[LRh[O(CO)R_1]]_m$  und  $[LIr[O(CO)R_1]]_m$ , wobei L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung bedeutet, wobei X ausgewählt ist unter Bromid, Chlorid, Iodid und -O(CO)R<sub>2</sub>, wobei -O(CO)R<sub>1</sub> und -O(CO)R<sub>2</sub> gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenylessigsäurerests, bedeuten, und wobei n eine ganze Zahl  $\geq 1$  und m eine ganze Zahl  $\geq 2$  ist, und
- 25 (C) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Additivs.

- Der hierin verwendete Ausdruck „als Diolefinligand fungierende Verbindung“ bezieht sich auf eine Verbindung, die in den Edelmetallkomplexen ihre beiden oder zwei ihrer olefinischen Doppelbindungen mit einem Edelmetallzentralatom komplexbildend oder mit zwei
- 30 Edelmetallzentralatomen in verbrückender Weise komplexbildend bereitstellt.

Im Falle mehrkerniger Edelmetallkomplexe bedeuten die Zahlen n und m im Allgemeinen eine ganze Zahl beispielsweise im Bereich von 2 bis 5. Anders ausgedrückt, ganzzahliges  $n > 1$  liegt im Allgemeinen im Bereich von 2 bis 5; insbesondere ist n dann gleich 2 und es handelt sich bei

den Edelmetallkomplexen dann um zweikernige Palladiumkomplexe. Auch ganzzahliges  $m$  liegt im Allgemeinen im Bereich von 2 bis 5; insbesondere ist  $m$  dann gleich 2 und es handelt sich bei den Edelmetallkomplexen dann um zweikernige Rhodium- oder Iridiumkomplexe.

- 5 In den erfindungsgemäßen Zubereitungen liegt der Bestandteil (B) gelöst in Bestandteil (A) vor. Bei Vorhandensein des optionalen Bestandteils (C) in einer erfindungsgemäßen Zubereitung, so liegt auch dieser Bestandteil (C) bevorzugt gelöst in Bestandteil (A) vor. Mit anderen Worten, bei Fehlen des optionalen Bestandteils (C) handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen um organische Lösungen, genauer gesagt um echte, d.h. nichtkolloidale  
10 organische Lösungen; bei Vorhandensein des optionalen Bestandteils (C) in der bevorzugten Form, d.h. in im Bestandteil (A) gelöster Form, gilt das Gleiche.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten 30 bis 90 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels (A). Das oder die organischen Lösemittel können aus einer Vielzahl  
15 üblicher organischer Lösemittel ausgewählt sein, da die Edelmetallkomplexe gut bis unbegrenzt in solchen organischen Lösemitteln löslich sind. Zweckmäßigerweise sind das oder die organischen Lösemittel unter den Verarbeitungsbedingungen der erfindungsgemäßen Zubereitungen im Wesentlichen flüchtig, insbesondere gilt dies für das Stadium nach Applikation einer erfindungsgemäßen Zubereitung auf ein Substrat. Im Allgemeinen liegen die  
20 Siedepunkte des oder der organischen Lösemittel im Bereich von 50 bis 200°C oder höher, beispielsweise 50 bis 300°C. Beispiele für organische Lösemittel (A) umfassen Aliphaten und Cycloaliphaten jeweils mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen; Halogenkohlenwasserstoffe wie Di-, Tri- und Tetrachlormethan; Aromaten; Araliphaten wie Toluol oder Xylol; Alkohole wie Ethanol, n-Propanol und Isopropanol; Ether; Glykoether wie Mono-C1-C4-alkylglykoether und Di-C1-C4-alkylglykoether, beispielsweise Ethylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Ethylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Diethylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Diethylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Propylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Propylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Dipropylenglykolmono-C1-C4-alkylether und Dipropylenglykoldi-C1-C4-alkylether; Ester mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen; und Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon und  
30 Cyclohexanon. Araliphaten wie Toluol oder Xylol, Alkohole wie Ethanol, n-Propanol und Isopropanol und Glykoether wie Mono-C1-C4-alkylglykoether und Di-C1-C4-alkylglykoether, beispielsweise Ethylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Ethylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Diethylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Diethylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Propylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Propylenglykoldi-C1-C4-alkylether,  
35 Dipropylenglykolmono-C1-C4-alkylether und Dipropylenglykoldi-C1-C4-alkylether sind dabei

bevorzugt. Besonders bevorzugt besteht Bestandteil (A) respektive das mindestens eine organische Lösemittel (A) aus mindestens einem Alkohol, speziell mindestens einem der beispielhaft genannten Alkohole, und/oder aus mindestens einem Glykolether, speziell mindestens einem der beispielhaft genannten Glykolether. Insbesondere bevorzugt als  
5 Bestandteil (A) sind entsprechende Mischungen aus 30 bis 70 Gewichtsanteilen Alkohol und dem zu 100 Gewichtsanteilen fehlenden Gewichtsanteil Glykolether.

Wie schon gesagt, enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Bestandteil (B) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Edelmetallkomplexes mit Diolefin- und C6-C18-  
10 Monocarboxylatliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallkomplexen vom Typ  $[LPd[O(CO)R1]X]_n$ ,  $[LRh[O(CO)R1]]_m$  und  $[Llr[O(CO)R1]]_m$ , wobei L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung bedeutet, wobei X ausgewählt ist unter Bromid, Chlorid, Iodid und -  
O(CO)R2, wobei -O(CO)R1 und -O(CO)R2 gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-  
C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests,  
15 bedeuten, und wobei n eine ganze Zahl  $\geq 1$  und m eine ganze Zahl  $\geq 2$  ist.

Der dem mindestens einen Edelmetallkomplex entstammende Edelmetallgehalt einer erfindungsgemäßen Zubereitung kann beispielsweise im Bereich von 2,5 bis 25 Gew.-% liegen.

20 Bei der Ausführungsform einkerniger Palladiumkomplexe vom Typ  $[LPd[O(CO)R1]X]$  handelt es sich bei L um eine am Palladiumzentralatom als Diolefinligand fungierende Verbindung; X bedeutet Bromid, Chlorid, Iodid oder -O(CO)R2; und -O(CO)R1 und -O(CO)R2 bedeuten gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests. n ist hier gleich 1.

25 Bei einer bevorzugten Ausführungsform zwei- oder mehrkerniger Palladiumkomplexe vom Typ  $[LPd[O(CO)R1]X]_n$  bedeutet L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung; X bedeutet Bromid, Chlorid, Iodid oder -O(CO)R2; n bedeutet 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 2; und -O(CO)R1 und -O(CO)R2 bedeuten gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-  
30 Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform zwei- oder mehrkerniger Edelmetallkomplexe vom Typ  $[LRh[O(CO)R1]]_m$  respektive  $[Llr[O(CO)R1]]_m$  bedeutet L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung; m bedeutet 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 2; und -O(CO)R1 bedeutet einen

nichtaromatischen C6-C18-Monocarbonsäurerest, bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests.

Besagte Edelmetallkomplexe können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen in individualisierter aber auch in vergesellschafteter Form vorliegen, also alleine oder auch als Gemisch mehrerer verschiedener Spezies. So können Palladiumkomplexe in individualisierter oder in vergesellschafteter Form, also alleine oder als Gemisch mehrerer verschiedener Spezies jeweils vom Typ  $[LPd[O(CO)R1]X]_n$  in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorliegen. Es können auch Rhodiumkomplexe in individualisierter oder in vergesellschafteter Form, also alleine oder als Gemisch mehrerer verschiedener Spezies jeweils vom Typ  $[LRh[O(CO)R1]]_m$  in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorliegen. Nicht anders können auch Iridiumkomplexe in individualisierter oder in vergesellschafteter Form, also alleine oder als Gemisch mehrerer verschiedener Spezies jeweils vom Typ  $[LIr[O(CO)R1]]_m$  in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorliegen. Mit anderen Worten, Bestandteil (B) kann Verbindungen vom Typ  $[LPd[O(CO)R1]X]_n$  und/oder vom Typ  $[LRh[O(CO)R1]]_m$  und/oder vom Typ  $[LIr[O(CO)R1]]_m$  umfassen; Bestandteil (B) kann demnach Verbindungen nur eines der, zweier der oder aller drei hier offenbarten Typen umfassen, wobei der jeweilige Typ in nur einer individuellen Form (individualisiert) oder in mehr als einer individuellen Form (vergesellschaftet) vertreten sein kann. Der hier in diesem Zusammenhang verwendete Begriff „individuelle Form“ bezeichnet den Formeltyp mit konkretem Index n respektive m; beispielsweise ist  $[LRh[O(CO)R1]]_2$  die individuelle Form des allgemeinen Typs  $[LRh[O(CO)R1]]_m$  mit  $m = 2$ .

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch Platinverbindungen vom Typ  $[LPt[O(CO)R1]X]_n$  umfassen. n hat in solchen Platinkomplexen die gleiche Bedeutung wie in den Palladiumkomplexen vom Typ  $[LPd[O(CO)R1]X]_n$ . Solche Platinverbindungen sind offenbart in der PCT-Anmeldung mit dem Anmeldeaktenzeichen PCT/EP2020/068465.

Beispiele für Diolefine respektive für Verbindungen vom Typ L, welche befähigt sind als Diolefinligand zu fungieren, umfassen Kohlenwasserstoffe wie COD (1,5-Cyclooctadien), NBD (Norbornadien), COT (Cyclooctatetraen) und 1,5-Hexadien, insbesondere COD und NBD. Bevorzugt handelt es sich um reine Kohlenwasserstoffe; die Anwesenheit von Heteroatomen beispielsweise auch in Form funktioneller Gruppen ist jedoch auch möglich.

X kann Bromid, Chlorid, Iodid oder  $-O(CO)R2$  bedeuten, bevorzugt bedeutet es Chlorid oder  $-O(CO)R2$ , insbesondere  $-O(CO)R2$ .

Die jeweils nichtaromatischen Monocarbonsäurereste -O(CO)R1 und -O(CO)R2 bedeuten gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenylessigsäurerests. Der in diesem Zusammenhang verwendete Begriff „nichtaromatisch“ schließt rein aromatische Monocarbonsäurereste aus, nicht jedoch araliphatische Monocarbonsäurereste, deren Carboxylfunktion(en) an aliphatischen Kohlenstoff gebunden ist/sind. -O(CO)R1 als auch -O(CO)R2 bedeuten bevorzugt keinen Phenylessigsäurerest. Bevorzugt bedeuten -O(CO)R1 und -O(CO)R2 gleiche nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, dabei jedoch bevorzugt keine Phenylessigsäurereste. Bevorzugt unter den nichtaromatischen C6-C18-Monocarbonsäureresten sind Monocarbonsäurereste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, d.h. nichtaromatische C8-C18-Monocarbonsäurereste.

Beispiele für nichtaromatische C6-C18- oder die bevorzugten C8-C18-Monocarbonsäuren mit Resten -O(CO)R1 respektive -O(CO)R2 umfassen die isomeren Hexansäuren einschließlich n-Hexansäure, die isomeren Heptansäuren einschließlich n-Heptansäure, die isomeren Octansäuren einschließlich n-Octansäure und 2-Ethylhexansäure, die isomeren Nonansäuren einschließlich n-Nonansäure, und die isomeren Decansäuren einschließlich n-Decansäure, um nur einige Beispiele zu nennen. Es sind nicht nur lineare Vertreter sondern auch solche mit Verzweigungen und/oder cyclischen Strukturen umfasst, wie beispielsweise 2-Ethylhexansäure, Cyclohexancarbonsäure und Neodecansäure. Die jeweils an eine Carboxylgruppe gebundenen Reste R1 und R2 umfassen 5 bis 17 respektive 7 bis 17 Kohlenstoffatome; Benzylreste sind dabei jeweils bevorzugt ausgenommen.

Bevorzugte Beispiele für Palladiumkomplexe umfassen  $[(\text{COD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]_2]_n$  und  $[(\text{NBD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]_2]_n$ , wobei n gleich 1 oder 2 und insbesondere gleich 1 ist, und wobei R1 für einen nichtaromatischen C5-C17-Kohlenwasserstoffrest, jeweils bevorzugt mit Ausnahme von Benzyl, steht.

Bevorzugte Beispiele für Rhodiumkomplexe umfassen  $[(\text{COD})\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]]_m$  und  $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]]_m$ , wobei m gleich 2 ist, und wobei R1 für einen nichtaromatischen C5-C17-Kohlenwasserstoffrest, jeweils bevorzugt mit Ausnahme von Benzyl, steht.

Bevorzugte Beispiele für Iridiumkomplexe umfassen  $[(\text{COD})\text{Ir}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]]_m$  und  $[(\text{NBD})\text{Ir}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]]_m$ , wobei  $m$  gleich 2 ist, und wobei R1 für einen nichtaromatischen C5-C17-Kohlenwasserstoffrest, jeweils bevorzugt mit Ausnahme von Benzyl, steht.

- 5 Die Edelmetallkomplexe können auf einfachem Wege durch Ligandenaustausch hergestellt werden, insbesondere ohne dabei Carbonsäuresalze des Silbers zu verwenden. Das Herstellungsverfahren umfasst ein Durchmischen respektive Suspendieren oder Emulgieren eines Zweiphasensystems. Die eine Phase umfasst dabei ein Edukt vom Typ  $\text{LPdX}_2$  respektive  $[\text{LRhX}]_2$  oder  $[\text{LlrX}]_2$  jeweils mit X ausgewählt unter Bromid, Chlorid und Iodid, bevorzugt
- 10 Chlorid, entweder als solches oder bevorzugt in Form einer zumindest im Wesentlichen nicht wassermischbaren organischen Lösung eines solchen Eduktes. Beispiele für zur Herstellung einer derartigen organischen Lösung geeignete und zumindest im Wesentlichen nicht wassermischbare organische Lösemittel umfassen neben Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Xylol, Di-, Tri- und Tetrachlormethan auch sauerstoffhaltige
- 15 Lösemittel, beispielsweise entsprechende nicht wassermischbare Ketone, Ester und Ether. Die andere Phase hingegen umfasst beispielsweise eine wässrige Lösung von Alkalisalz (insbesondere Natrium- oder Kaliumsalz) und/oder von Magnesiumsalz einer C6-C18-Monocarbonsäure vom Typ  $\text{R}1\text{COOH}$  sowie gegebenenfalls zusätzlich vom Typ  $\text{R}2\text{COOH}$ . Die Wahl der Art des oder der Monocarbonsäuresalze richtet sich nach der Art des herzustellenden
- 20 Edelmetallkomplexes oder der herzustellenden Gesellschaft von Edelmetallkomplexen. Die beiden Phasen werden intensiv unter Bildung einer Suspension oder Emulsion durchgemischt, beispielsweise durch Schütteln und/oder Rühren. Das Durchmischen wird zwecks Aufrechterhaltung des Suspensions- oder Emulsionszustandes beispielsweise für eine
- 25 Zeitdauer von 0,5 bis 24 Stunden durchgeführt, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 50 °C. Dabei findet der Ligandenaustausch statt, wobei sich der oder die gebildeten Edelmetallkomplexe in der organischen Phase lösen, während sich das ebenfalls gebildete AlkaliX-Salz oder  $\text{MgX}_2$ -Salz in der wässrigen Phase löst. Nach beendetem Suspendieren oder Emulgieren werden organische und wässrige Phase voneinander getrennt. Aus der organischen Phase können der oder die gebildeten Edelmetallkomplexe gewonnen und
- 30 gegebenenfalls anschließend mittels üblicher Methoden gereinigt werden.

So kann beispielsweise, um nur ein konkretes Beispiel zu nennen,

$(\text{COD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$  durch gemeinsames Emulgieren einer Lösung von  $(\text{COD})\text{PdCl}_2$  in Dichlormethan mit einer wässrigen Lösung von Natrium-2-ethylhexanoat

- 35 hergestellt werden. Nach beendetem Emulgieren kann die dabei durch Ligandenaustausch

gebildete Kochsalz enthaltende Lösung von der Dichlormethanphase abgetrennt und aus letzterer das (COD)Pd[O(CO)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub> isoliert und gegebenenfalls durch übliche Reinigungsverfahren aufgereinigt werden. Analog kann beispielsweise bei entsprechend gewählter Stöchiometrie auch der Palladiumkomplex (COD)Pd[O(CO)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]Cl hergestellt werden.

Eine wichtige Eigenschaft neben vorerwähnter Löslichkeit in üblichen organischen Lösemitteln ist die vergleichsweise niedrige Zersetzungstemperatur des oder der Edelmetallkomplexe des Bestandteils (B), beispielsweise schon ab 150°C bis 250°C, häufig nicht höher als 200°C. Diese Eigenschaftskombination erlaubt es, solche Edelmetallkomplexe als Bestandteil (B) der erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Herstellung Edelmetall umfassender Schichten auf Substraten zu verwenden; bei dieser Art der Verwendung stellt die erfindungsgemäße Zubereitung ein Überzugsmittel (Beschichtungsmittel) dar, d.h. sie ist dann als Überzugsmittel zubereitet und verwendbar.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines Additivs (C). Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können demzufolge additivfrei sein oder bis zu 10 Gew.-% mindestens eines Additivs enthalten. Beispiele für Additive umfassen Benetzungsadditive, Rheologieadditive, Entschäumer, Entlüfter, Additive zur Beeinflussung der Oberflächenspannung und Geruchsstoffe.

Erfindungsgemäße Zubereitungen können durch einfaches Vermischen der Bestandteile (A), (B) und, falls gewünscht, (C) hergestellt werden. Der Fachmann wählt dabei das Mengenverhältnis der Bestandteile angepasst an den jeweiligen Verwendungszweck und/oder die dabei zur Anwendung kommende Applikationsmethode aus.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zur Herstellung Edelmetall umfassender Schichten auf Substraten, insbesondere auch auf temperaturempfindlichen Substraten verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können dabei zunächst zur Herstellung von Überzugsschichten (Beschichtungen) verwendet werden, welche anschließend einer thermischen Zersetzung unterworfen werden können. Beim Arbeiten mit erfindungsgemäßen Zubereitungen auf Basis von Palladiumkomplexen vom Typ [LPd[O(CO)R1]X]<sub>n</sub> bildet sich bei der thermischen Zersetzung selbst bei Gegenwart von Luft als umgebender Atmosphäre im Wesentlichen metallisches Palladium in Form einer Schicht; bei der thermischen Zersetzung im Fall des Arbeitens mit erfindungsgemäßen Zubereitungen auf

Basis von Rhodiumkomplexen vom Typ  $[LRh[O(CO)R1]]_n$  respektive auf Basis von Iridiumkomplexen vom Typ  $[LIr[O(CO)R1]]_n$  hingegen bilden sich bei Gegenwart von Luft als Umgebungsatmosphäre im Wesentlichen entsprechende Edelmetalloxidschichten oder sogar vom entsprechenden metallischen Edelmetall freie Edelmetalloxidschichten. Insofern versteht

5 der Fachmann den hierin verwendeten Ausdruck „Edelmetall umfassende Schicht“ als im Wesentlichen oder sogar nur metallisches Palladium umfassende oder daraus bestehende Schicht, als im Wesentlichen oder sogar nur Rhodiumoxid umfassende oder daraus bestehende Schicht oder als im Wesentlichen oder sogar nur Iridiumoxid umfassende oder daraus bestehende Schicht, kurz gesagt als eine metallisches Palladium, Rhodiumoxid oder Iridiumoxid

10 umfassende oder daraus bestehende Schicht. Während erfindungsgemäß auf Substraten erhältliche Palladiumschichten für den Fachmann erwartbare Eigenschaften zeigen, können erfindungsgemäß auf Substraten erhältliche im Wesentlichen Rhodiumoxid respektive im Wesentlichen Iridiumoxid umfassende Schichten respektive damit ausgestattete Substratoberflächen interessante elektrische Eigenschaften aufweisen.

15 Falls die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine Kombination zweier oder mehrerer der hierin als Bestandteil (B) offenbarten Edelmetallkomplex-Typen, gegebenenfalls zusätzlich kombiniert mit einem oder mehreren der vorerwähnten Platinkomplexe vom Typ  $[LPt[O(CO)R1]X]_n$ , oder eine Kombinationen eines der hierin als Bestandteil (B) offenbarten Edelmetallkomplex-Typen

20 mit einem oder mehreren der vorerwähnten Platinkomplexe vom Typ  $[LPt[O(CO)R1]X]_n$  umfassen, können quasi simultan auch mehr als ein Edelmetall umfassende Schichten auf Substraten hergestellt werden. Die Mengenverhältnisse von metallischem Palladium, Rhodiumoxid, Iridiumoxid sowie gegebenenfalls zusätzlich auch umfasstem metallischen Platin in einer betreffenden Schicht können dabei sehr einfach variabel eingestellt werden über die

25 jeweiligen Mengenanteile der Edelmetallkomplexe in einer zur Herstellung einer betreffenden Schicht verwendeten erfindungsgemäßen Zubereitung. Es können insbesondere folgende Typen von mehr als ein Edelmetall umfassenden Schichten auf Substraten erzeugt werden:

- Schicht umfassend metallisches Palladium und metallisches Platin, beispielsweise in Form von Platin/Palladium-Legierungen,
- 30 - Schicht umfassend metallisches Palladium und Rhodiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Palladium und Iridiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Palladium, Rhodiumoxid und Iridiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Platin und Rhodiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Platin und Iridiumoxid,
- 35 - Schicht umfassend metallisches Platin, Rhodiumoxid und Iridiumoxid,

- Schicht umfassend metallisches Palladium, metallisches Platin und Rhodiumoxid,
  - Schicht umfassend metallisches Palladium, metallisches Platin und Iridiumoxid,
  - Schicht umfassend metallisches Palladium, metallisches Platin, Rhodiumoxid und Iridiumoxid,
  - Schicht umfassend Rhodiumoxid und Iridiumoxid, ohne metallisches Palladium und ohne
- 5 metallisches Platin.

Bei der thermischen Behandlung zersetzen sich die Überzugsschichten wie vorerwähnt unter Bildung Edelmetall umfassender Schichten, d.h. die Überzugsschichten werden letztendlich in Edelmetall umfassende Schichten überführt. Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur

10 Herstellung einer Edelmetall umfassenden Schicht auf einem Substrat, umfassend die Schritte:  
(1) Applikation einer Überzugsschicht aus einer erfindungsgemäßen Zubereitung auf ein Substrat, und  
(2) thermische Zersetzung der Überzugsschicht unter Ausbildung der Edelmetall umfassenden Schicht.

15 Bei den in Schritt (1) mit der Überzugsschicht zu versehenen Substraten kann es sich um Substrate handeln, die verschiedenste Materialien umfassen. Die Substrate können dabei nur ein oder auch mehrere Materialien umfassen. Beispiele für Materialien umfassen unter anderem Glas; Carbidsubstrate wie beispielsweise Titancarbid, Molybdäncarbid, Wolframcarbid,

20 Siliziumcarbid; Nitridsubstrate wie beispielsweise Aluminiumnitrid, Titanitrid, Siliziumnitrid; Boridsubstrate wie beispielsweise Titanborid, Zirkonborid; Keramiksubstrate einschließlich solcher auf Basis von oxidischer Keramik und solcher, wie sie als Katalysatorträger in heterogenen Katalysatoren üblich sind; Halbleitersubstrate wie beispielsweise

25 Siliziumsubstrate; Metall; Kunststoff; modifizierte oder unmodifizierte Polymere natürlichen Ursprungs; Kohlenstoffsubstrate; Holz; Karton und Papier. Die Substrate können auf inneren und/oder äußeren Oberflächen und/oder auf inneren und/oder äußeren Oberflächenanteilen mit der Überzugsschicht versehen werden.

Bei der Herstellung der Überzugsschicht gemäß Schritt (1) können an sich bekannte

30 Applikationsmethoden zur Anwendung gelangen.

Eine erste Applikationsmethode ist das Tauchen. Dabei wird das mit der Überzugsschicht respektive das final mit der Edelmetall umfassenden Schicht zu versehenende Substrat in die erfindungsgemäße Zubereitung ein- und wieder ausgetaucht. Bevorzugt liegt der Anteil des

Bestandteils (A) beim Tauchen im Bereich von 30 bis 90 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung und der des Bestandteils (B) im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%.

5 Eine zweite Applikationsmethode ist der Sprühauftrag. Dabei wird das mit der Überzugsschicht respektive das final mit der Edelmetall umfassenden Schicht zu versehende Substrat mit der erfindungsgemäßen Zubereitung unter Verwendung eines üblichen Sprühbeschichtungswerkzeugs sprühbeschichtet. Beispiele für Sprühbeschichtungswerkzeuge sind pneumatische Spritzpistolen, Airless-Spritzpistolen, Rotationszerstäuber oder ähnliches. Bevorzugt liegt der Anteil des Bestandteils (A) beim Sprühauftrag im Bereich von 50 bis 90 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung und der des Bestandteils (B) im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%.

15 Eine dritte Applikationsmethode ist das Drucken. Dabei wird das mit der Überzugsschicht respektive das final mit der Edelmetall umfassenden Schicht zu versehende Substrat mit der erfindungsgemäßen Zubereitung bedruckt. Ein bevorzugtes Druckverfahren ist dabei das Inkjetdrucken; die erfindungsgemäße Zubereitung stellt hier ein Überzugsmittel in Gestalt einer Tinte dar. Ein weiteres bevorzugtes Druckverfahren ist der Siebdruck. Bevorzugt liegt der Anteil des Bestandteils (A) beim Drucken im Bereich von 50 bis 90 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung und der des Bestandteils (B) im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%.

20 Eine vierte Applikationsmethode ist der Auftrag mittels eines mit der erfindungsgemäßen Zubereitung getränkten Auftragungswerkzeugs, beispielsweise ein Pinsel, eine Bürste, ein Filz oder ein Tuch. Dabei wird die erfindungsgemäße Zubereitung vom Auftragungswerkzeug auf das mit der Überzugsschicht respektive das final mit der Edelmetall umfassenden Schicht zu versehende Substrat übertragen. Bevorzugt liegt der Anteil des Bestandteils (A) bei einer derartigen Auftragungstechnik im Bereich von 30 bis 90 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung und der des Bestandteils (B) im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%.

30 Die aus einer erfindungsgemäßen Zubereitung aufgebrachte den mindestens einen Bestandteil (B) umfassende Überzugsschicht kann zunächst getrocknet und dabei teilweise oder vollständig vom organischen Lösemittel (A) befreit werden, bevor sie bzw. der getrocknete Rückstand einer thermischen Zersetzung unter Bildung der Edelmetall umfassenden Schicht unterworfen wird.

35 Die zwecks thermischer Zersetzung erfolgende thermische Behandlung umfasst eine Erwärmung auf eine Objekttemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des mindestens

einen Edelmetallkomplexes (B). Bei Vorhandensein mehrerer verschiedener Edelmetallkomplexe (B) wird der Fachmann die Objekttemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Edelmetallkomplexes vom Typ (B) mit der höchsten Zersetzungstemperatur wählen. Im Allgemeinen wird dazu beispielsweise kurzzeitig auf eine Objekttemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur erwärmt, beispielsweise für einen Zeitraum von 1 Minute bis 30 Minuten auf eine Objekttemperatur im Bereich von >150°C bis 200°C oder von >150 bis 250°C oder höher, beispielsweise bis 1000°C. Das Erwärmen kann insbesondere in einem Ofen und/oder durch Infrarotbestrahlung erfolgen. Im Allgemeinen wird eine Objekttemperatur geringfügig oberhalb der betreffenden Zersetzungstemperatur gewählt. Im Allgemeinen dauert das Erwärmen, genauer gesagt das Einhalten der Objekttemperatur nicht länger als 15 Minuten.

Vorteilhaft insbesondere beim Arbeiten mit der Ausführungsform erfindungsgemäßer Zubereitungen auf Basis von Palladiumkomplexen vom Typ  $[LPd[O(CO)R_1]X]_n$  ist, dass keine kolloidales Palladium oder Nanopalladium enthaltende Zubereitungen verwendet werden müssen, so dass damit verbundene eventuelle Risiken vermieden werden können.

Bei der zweiten und dritten der vorerwähnten Applikationsmethoden kann durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen ein Verstopfen der Applikationswerkzeuge, genauer gesagt das Verstopfen feiner Öffnungen oder Düsen von Sprühauftragswerkzeugen bzw. Inkjetdüsen vermieden werden; schließlich stellt sich beispielsweise die Frage antrocknenden oder aggregierenden kolloidalen Palladiums oder Nanopalladiums hier nicht.

Erfindungsgemäß erhältliche Palladiumschichten zeichnen sich durch hohen metallischen Glanz vergleichbar einem Spiegel aus, vorausgesetzt man arbeitet mit Substraten mit glatten, nicht zu rauen Oberflächen; die Palladiumschichten sind dabei homogen im Sinne einer glatten nichtkörnigen äußeren Oberfläche.

Die Dicke erfindungsgemäß erhältlicher Edelmetall umfassender Schichten kann beispielsweise im Bereich von 50 nm bis 5 µm liegen und die Edelmetall umfassenden Schichten können eine flächige Natur mit oder ohne gewünschte Unterbrechungen innerhalb der Fläche haben oder ein gewünschtes Muster oder Design aufweisen. Wie aus den vorerwähnten Beispielen für Substrate ersichtlich, können die Edelmetall umfassenden Schichten sogar auf temperaturempfindlichen Substraten erzeugt werden, d.h. beispielsweise auf Substraten, die oberhalb 200°C nicht temperaturstabil sind; beispielsweise kann es sich um

temperaturempfindliche Polymersubstrate handeln, beispielsweise solche auf Polyolefin- oder Polyesterbasis.

### Beispiele

5 Beispiel 1 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Palladiumschicht):

Eine Lösung von 35 mmol (COD)PdCl<sub>2</sub> in 200 ml Dichlormethan wurde gerührt und eine Lösung von 140 mmol Natrium-2-ethylhexanoat in 150 ml Wasser zugegeben. Die Zweiphasenmischung wurde 24 h bei 20°C durch intensives Rühren emulgiert. Dabei färbte sich die Dichlormethanphase gelb.

10 Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der zähflüssige, gelbe Rückstand wurde in Petroleumbenzin (40-60) aufgenommen und die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Dann wurde das Petroleumbenzin vollständig abdestilliert. Zurück blieb ein zähflüssiger gelber Rückstand von (COD)Pd[O(CO)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub>.

15 5 g des gelben Rückstandes wurden in 5,60 g einer Lösemittelmischung (50 Gew.-% Ethanol, 50 Gew.-% Propylenglykolmonopropylether) gelöst. Diese Lösung wurde mittels einer Airbrushsprühpistole auf eine Kapton®-Folie (Polyimid) aufgesprüht. Die beschichtete Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 200°C aufgeheizt und für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine glänzende elektrisch leitfähige  
20 Schicht aus Palladium gebildet.

Beispiel 2 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Palladiumschicht):

Eine Kapton®-Folie wurde mithilfe eines Inkjetdruckers bei einer Auflösung von 1270 dpi in einem Mäander-Design mit der Lösung aus Beispiel 1 bedruckt. Die so bedruckte Folie wurde in  
25 einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 200°C aufgeheizt und für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine glänzende elektrisch leitfähige Schicht aus Palladium in Gestalt des Mäander-Designs mit einer Breite der Leiterbahnen von 2,5 mm gebildet.

30 Beispiel 3 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Palladiumschicht):

Beispiel 1 wurde vollkommen analog wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass (NBD)PdCl<sub>2</sub> anstelle von (COD)PdCl<sub>2</sub> verwendet wurde, so dass als Ergebnis der Synthese ein gelber Rückstand von (NBD)Pd[O(CO)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub> und final eine mit einer Palladiumschicht

versehene Polyimidfolie erhalten wurde, die der in Beispiel 1 erhaltenen beschichteten Folie entsprach.

Beispiel 4 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Palladiumschicht):

- 5 Beispiel 2 wurde vollkommen analog wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass (NBD)PdCl<sub>2</sub> anstelle von (COD)PdCl<sub>2</sub> verwendet wurde, so dass als Ergebnis der Synthese ein gelber Rückstand von (NBD)Pd[O(CO)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>2</sub> und final eine mit einer gemusterten Palladiumschicht versehene Polyimidfolie erhalten wurde, die der in Beispiel 2 erhaltenen mit einer gemusterten Palladiumschicht versehenen Folie entsprach.

Beispiel 5 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Rhodiumoxidschicht):

- 10 Eine Lösung von 16,3 mmol [(COD)RhCl]<sub>2</sub> in 200 ml Dichlormethan wurde gerührt und eine Lösung von 65,3 mmol Natrium-2-ethylhexanoat in 100 ml Wasser zugegeben. Die Zweiphasenmischung wurde 24 h bei 20°C durch intensives Rühren emulgiert. Dabei färbte sich die Dichlormethanphase gelb.

- 15 Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der zähflüssige, gelbe Rückstand wurde in Petroleumbenzin (40-60) aufgenommen und die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Dann wurde das Petroleumbenzin vollständig abdestilliert. Zurück blieb ein zähflüssiger gelber Rückstand von [(COD)Rh[O(CO)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]]<sub>m</sub>.

- 20 5 g des gelben Rückstandes wurden in 5 g Petroleumbenzin gelöst. Diese Lösung wurde mittels einer Airbrushsprühpistole auf eine Kapton®-Folie aufgesprüht. Die beschichtete Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 250°C aufgeheizt und für 3 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine matte Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid gebildet.

- 25 Beispiel 6 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Rhodiumoxidschicht):

- Eine Kapton®-Folie wurde mithilfe eines Inkjetdruckers bei einer Auflösung von 1270 dpi in einem Mäander-Design mit der Lösung aus Beispiel 5 bedruckt. Die so bedruckte Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 250°C aufgeheizt und für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine matte Schicht aus im Wesentlichen  
30 Rhodiumoxid in Gestalt des Mäander-Designs mit einer Breite der Leiterbahnen von 2,5 mm gebildet.

Beispiel 7 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Rhodiumoxidschicht):

Beispiel 5 wurde vollkommen analog wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass [(NBD)RhCl]<sub>2</sub> anstelle von [(COD)RhCl]<sub>2</sub> verwendet wurde, so dass als Ergebnis der Synthese ein gelber Rückstand von [(NBD)Rh[O(CO)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]]<sub>m</sub> und final eine mit einer matten Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid versehene Polyimidfolie erhalten wurde, die der in 5 Beispiel 5 erhaltenen beschichteten Folie entspricht.

Beispiel 8 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Rhodiumoxidschicht):

Beispiel 6 wurde vollkommen analog wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass [(NBD)RhCl]<sub>2</sub> anstelle von [(COD)RhCl]<sub>2</sub> verwendet wurde, so dass als Ergebnis der Synthese ein gelber Rückstand von [(NBD)Rh[O(CO)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]]<sub>m</sub> und final eine mit einer 10 gemusterten Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid versehene Polyimidfolie erhalten wurde, die der in Beispiel 6 erhaltenen mit einer gemusterten Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid versehenen Folie entspricht.

Beispiel 9 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Iridiumoxidschicht):

Eine Lösung von 16,3 mmol [(COD)IrCl]<sub>2</sub> in 200 ml Dichlormethan wurde gerührt und eine 15 Lösung von 65,3 mmol Natriumneodecanoat in 100 ml Wasser zugegeben. Die Zweiphasenmischung wurde 24 h bei 20°C durch intensives Rühren emulgiert. Dabei färbte sich die Dichlormethanphase gelb.

Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der zähflüssige, gelbe Rückstand wurde in Petroleumbenzin (40-60) aufgenommen und die Lösung mit 20 Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Dann wurde das Petroleumbenzin vollständig abdestilliert. Zurück blieb ein zähflüssiger gelber Rückstand von [(COD)Ir[O(CO)(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]]<sub>m</sub>.

5 g des gelben Rückstandes wurden in 5 g Petroleumbenzin gelöst. Diese Lösung wurde mittels einer Airbrushsprühpistole auf eine Kapton®-Folie aufgesprüht. Die beschichtete Folie wurde in 25 einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 250°C aufgeheizt und für 3 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine matte Schicht aus Schicht aus im Wesentlichen Iridiumoxid gebildet.

Beispiel 10 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Iridiumoxidschicht):

30 Eine Kapton®-Folie wurde mithilfe eines Inkjetdruckers bei einer Auflösung von 1270 dpi in einem Mäander-Design mit der Lösung aus Beispiel 9 bedruckt. Die so bedruckte Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 250°C aufgeheizt und für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine matte Schicht aus im Wesentlichen

Iridiumoxid in Gestalt des Mäander-Designs mit einer Breite der Leiterbahnen von 2,5 mm gebildet.

**Patentansprüche**

1. Zubereitung enthaltend oder bestehend aus:  
(A) 30 bis 90 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels,  
(B) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Edelmetallkomplexes mit Diolefin- und C6-C18-
- 5 Monocarboxylatliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallkomplexen vom Typ  $[LPd[O(CO)R1]X]_n$ ,  $[LRh[O(CO)R1]]_m$  und  $[LIr[O(CO)R1]]_m$ , wobei L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung bedeutet, wobei X ausgewählt ist unter Bromid, Chlorid, Iodid und -O(CO)R2, wobei -O(CO)R1 und -O(CO)R2 gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste bedeuten, und wobei n eine ganze Zahl  $\geq 1$  und m eine ganze Zahl
- 10  $\geq 2$  ist, und  
(C) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Additivs.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, wobei ganzzahliges  $n > 1$  und ganzzahliges m im Bereich von 2 bis 5 liegt.
- 15 3. Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2 in Form einer nichtkolloidalen organischen Lösung.
4. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem dem mindestens einen Edelmetallkomplex entstammenden Edelmetallgehalt im Bereich von 2,5 bis 25 Gew.-%.
- 20 5. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der mindestens eine Edelmetallkomplex ausgewählt ist unter Edelmetallkomplexen vom Typ  $[(COD)Pd[O(CO)R1]_2]_n$ ,  $[(NBD)Pd[O(CO)R1]_2]_n$ ,  $[(COD)Rh[O(CO)R1]]_m$ ,  $[(NBD)Rh[O(CO)R1]]_m$ ,  $[(COD)Ir[O(CO)R1]]_m$  und  $[(NBD)Ir[O(CO)R1]]_m$ , wobei n gleich 1 oder 2 ist, wobei m gleich 2 ist, und wobei R1 für einen nichtaromatischen C5-C17-Kohlenwasserstoffrest steht.
- 25 6. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zersetzungstemperatur des mindestens einen Edelmetallkomplexes im Bereich von 150 bis 200 °C oder von 150 bis 250°C liegt.
- 30 7. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Additiv (C) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benetzungsadditiven, Rheologieadditiven, Entschäumern, Entlüftern, Additiven zur Beeinflussung der Oberflächenspannung und Geruchsstoffen.
- 35

8. Verfahren zur Herstellung einer Edelmetall umfassenden Schicht auf einem Substrat, umfassend die Schritte:
- (1) Applikation einer Überzugsschicht aus einer Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche auf ein Substrat, und
- 5 (2) thermische Zersetzung der Überzugsschicht unter Ausbildung der Edelmetall umfassenden Schicht.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Substrat ein oder mehrere Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glas, Carbidsubstraten, Nitridsubstraten, Boridsubstraten,
- 10 Keramiksubstraten, Halbleitersubstraten, Metall, Kunststoffen, modifizierten oder unmodifizierten Polymeren natürlichen Ursprungs, Kohlenstoffsubstraten, Holz, Karton und Papier umfasst.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei das Substrat auf inneren und/oder äußeren
- 15 Oberflächen und/oder auf inneren und/oder äußeren Oberflächenanteilen mit der Überzugsschicht versehen wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die zur Herstellung der Überzugsschicht verwendete Applikationsmethode ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend
- 20 aus Tauchen, Sprühauftrag, Drucken, Auftrag mittels Pinsel, Auftrag mittels Bürste, Auftrag mittels Filz und Auftrag mittels Tuch.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei die in Schritt (1) aufgebrachte Überzugsschicht zunächst getrocknet und dabei teilweise oder vollständig vom organischen
- 25 Lösemittel (A) befreit wird, bevor sie in Schritt (2) der thermischen Zersetzung unterworfen wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei die thermische Zersetzung gemäß Schritt (2) durch thermische Behandlung erfolgt, welche eine Erwärmung auf eine Objekttemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des mindestens einen
- 30 Edelmetallkomplexes umfasst.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei die Edelmetall umfassende Schicht 50 nm bis 5 µm dick ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, wobei die Edelmetall umfassende Schicht eine metallisches Palladium, Rhodiumoxid oder Iridiumoxid umfassende oder daraus bestehende Schicht ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2021/060795**

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>C23C 18/12</i> (2006.01)i; <i>C23C 18/08</i> (2006.01)i<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |   |
|---|--|---|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C23C; C07F<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data   |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| X   | US 5763633 A (VAARTSTRA BRIAN A [US]) 09 June 1998 (1998-06-09)<br>abstract<br>example 2   | 1-15  |
| X   | WO 2012167198 A2 (UNIV EMORY [US]; DAVIES HUW M L [US] ET AL.) 06 December 2012 (2012-12-06)<br>abstract<br>figure 1<br>paragraph "Experimental"       | 1-4,6,7   |
| X   | DE 102014222996 A1 (HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO KG [DE]) 12 May 2016 (2016-05-12)<br>table 1<br>claims 14, 19<br>paragraphs [0065], [0127], [0148]   | 1-4,6-15  |
| X   | US 2013202795 A1 (WU YILIANG [CA]) 08 August 2013 (2013-08-08)<br>abstract<br>comparative example<br>paragraphs [0020], [0023], [0047], [0056], [0060] | 1-4,6-15  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.  |  |   |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>10 June 2021</b>  |  | Date of mailing of the international search report<br><b>18 June 2021</b> |
| Name and mailing address of the ISA/EP<br><b>European Patent Office<br/>p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk<br/>Netherlands</b><br>Telephone No. (+31-70)340-2040<br>Facsimile No. (+31-70)340-3016   |  | Authorized officer<br><b>Lange, Ronny</b><br><br>Telephone No.            |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2021/060795**

| Patent document cited in search report |              |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date (day/month/year) |
|--|--------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| US                                     | 5763633      | A  | 09 June 1998                      | US                      | 5695815      | A  | 09 December 1997                  |
|  |              |    |                                   | US                      | 5763633      | A  | 09 June 1998                      |
|  |              |    |                                   | US                      | 5916690      | A  | 29 June 1999                      |
| WO                                     | 2012167198   | A2 | 06 December 2012                  | US                      | 2014155643   | A1 | 05 June 2014                      |
|  |              |    |                                   | WO                      | 2012167198   | A2 | 06 December 2012                  |
| DE                                     | 102014222996 | A1 | 12 May 2016                       | CN                      | 105585892    | A  | 18 May 2016                       |
|  |              |    |                                   | DE                      | 102014222996 | A1 | 12 May 2016                       |
|  |              |    |                                   | HK                      | 1220986      | A1 | 19 May 2017                       |
|  |              |    |                                   | KR                      | 20160056300  | A  | 19 May 2016                       |
| US                                     | 2013202795   | A1 | 08 August 2013                    | BR                      | 102013002724 | A2 | 30 June 2015                      |
|  |              |    |                                   | CA                      | 2804136      | A1 | 02 August 2013                    |
|  |              |    |                                   | DE                      | 102013200747 | A1 | 21 November 2013                  |
|  |              |    |                                   | JP                      | 6293412      | B2 | 14 March 2018                     |
|  |              |    |                                   | JP                      | 2013159855   | A  | 19 August 2013                    |
|  |              |    |                                   | US                      | 2013202795   | A1 | 08 August 2013                    |

|   |  |  |
|---|--|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>INV. C23C18/12 C23C18/08<br>ADD.   |  |  |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC   |  |  |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE  |  |  |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )<br>C23C C07F  |  |  |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen   |  |  |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, WPI Data   |  |  |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |  |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.                                 |
| X   | US 5 763 633 A (VAARTSTRA BRIAN A [US])<br>9. Juni 1998 (1998-06-09)<br>Zusammenfassung<br>Beispiel 2<br>-----   | 1-15   |
| X   | WO 2012/167198 A2 (UNIV EMORY [US]; DAVIES<br>HUW M L [US] ET AL.)<br>6. Dezember 2012 (2012-12-06)<br>Zusammenfassung<br>Abbildung 1<br>Absatz "Experimental"<br>-----          | 1-4,6,7  |
| X   | DE 10 2014 222996 A1 (HERAEUS DEUTSCHLAND<br>GMBH & CO KG [DE])<br>12. Mai 2016 (2016-05-12)<br>Tabelle 1<br>Ansprüche 14, 19<br>Absätze [0065], [0127], [0148]<br>-----<br>-/-- | 1-4,6-15   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |  |  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |  |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |  | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 10. Juni 2021   |  | 18/06/2021   |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Lange, Ronny  |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|---|---|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | US 2013/202795 A1 (WU YILIANG [CA])<br>8. August 2013 (2013-08-08)<br>Zusammenfassung<br>Vergleichsbeispiel 2<br>Absätze [0020], [0023], [0047], [0056],<br>[0060]<br>----- | 1-4,6-15           |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/060795

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5763633 A                                       | 09-06-1998                    | US 5695815 A                      | 09-12-1997                    |
|  |                               | US 5763633 A                      | 09-06-1998                    |
|  |                               | US 5916690 A                      | 29-06-1999                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| WO 2012167198 A2                                   | 06-12-2012                    | US 2014155643 A1                  | 05-06-2014                    |
|  |                               | WO 2012167198 A2                  | 06-12-2012                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| DE 102014222996 A1                                 | 12-05-2016                    | CN 105585892 A                    | 18-05-2016                    |
|  |                               | DE 102014222996 A1                | 12-05-2016                    |
|  |                               | HK 1220986 A1                     | 19-05-2017                    |
|  |                               | KR 20160056300 A                  | 19-05-2016                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 2013202795 A1                                   | 08-08-2013                    | BR 102013002724 A2                | 30-06-2015                    |
|  |                               | CA 2804136 A1                     | 02-08-2013                    |
|  |                               | DE 102013200747 A1                | 21-11-2013                    |
|  |                               | JP 6293412 B2                     | 14-03-2018                    |
|  |                               | JP 2013159855 A                   | 19-08-2013                    |
|  |                               | US 2013202795 A1                  | 08-08-2013                    |
| -----  |                               |                                   |                               |