

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **23.06.2008**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **09.09.2009**
(Věstník č. 36/2009)

(21) Číslo dokumentu:

2008-395

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:
C23F 11/16 (2006.01)

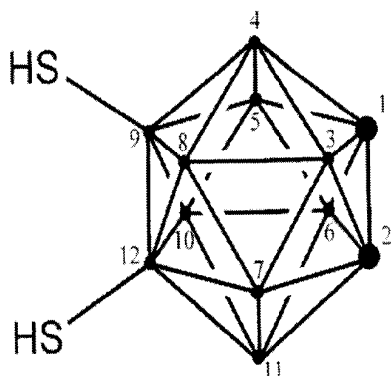
(71) Přihlašovatel:
Ústav anorganické chemie AV ČR, v. v. i., Husinec -
Řež, CZ

(72) Původce:
Baše Tomáš Mgr. Ph.D., Votice, CZ
Londesborough Michael Geoffrey Stephen Ph.D.,
Roztoky u Prahy, CZ
Bould Jonathan, LS6 4PH Leeds, GB

(74) Zástupce:
Středisko společných činností AV ČR, v. v. i. Patentové
a licenční služby, Národní 1009/3, Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob ochrany stříbrných a měděných
povrchů proti korozi**

(57) Anotace:
Ochrana stříbrných a měděných povrchů je zajištěna pomocí
navázané monomolekulární vrstvy klastrových sloučenin
hydridů bóru majících na svých atomech bóru vázanou
alespoň jednu funkční skupinu obsahující síru. Takto upravený
povrch stříbra nebo mědi je v agresivním prostředí způsobující
korozi stálý.



Způsob ochrany stříbrných a měděných povrchů proti korozi

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu ochrany kovů, konkrétně mědi a stříbra, proti korozi.

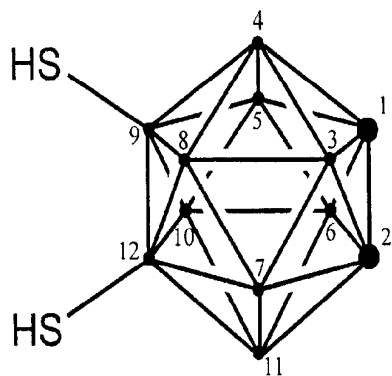
Dosavadní stav techniky

Koroze stříbra a mědi představuje značný problém z důvodu mnoha technických aplikací obou kovů. V případě stříbra se může jednat například o jeho černání v důsledku reakce se sulfanem (H_2S) ze vzduchu za vytvoření povrchové vrstvy sulfidu stříbra. U měděných předmětů se může jednat například o oxidaci na povrchu za vzniku vrstvy oxidu mědi. Jako příklady použití obou můžeme zmínit dekorativní účely, vytvoření reflexních stříbrných ploch, vodivých kontaktů atd. Ochrana stříbrných a měděných povrchů má zvláštní význam u předmětů historické hodnoty. Oba kovy se z historických důvodů označují jako mincovní. Pro účely ochrany stříbrných povrchů zrcadel teleskopů se používá vrstva dielektrika. Běžným postupem je nanesení tenké vrstvy křemíku (Si) naprášením na stříbrný povrch a následná oxidace za vytvoření vrstvy SiO_2 . Jiné materiály používané k ochraně stříbra jsou například HfO_2 nebo Si_3N_4 . Tyto vrstvy brání přímému vystavení stříbrného povrchu atmosféře způsobující korozi. Další možnost představuje nanesení polymerních vrstev. Volba dielektrických vrstev na površích je ovlivněna požadovanými vlastnostmi výsledných materiálů. Zejména v oblasti teleskopů se jedná o absorpční vlastnosti nanášených vrstev.

Podstata vynálezu

Ochranu stříbra a mědi, tedy odolnost proti korozi (zejména pak proti černání stříbra), lze zajistit použitím klastrových sloučenin hydridů bóru, látek obsahujících ve své molekule atomy bóru a vodíku. Jedná se o anorganické klastrové sloučeniny odvozené od geometrie pravidelného ikosaedru. Tyto sloučeniny mohou ve své klastrové molekule obsahovat různé heteroatomy. Jako příklad běžných heteroatomů můžeme zmínit atomy ze skupin uhlíku (C) a dusíku (N) periodické soustavy prvků nebo d prvky periodické soustavy prvků. Zvláštní význam pak mají takzvané karborany obsahující ve své molekule kromě atomů bóru (B) a vodíku (H) alespoň jeden atom uhlíku. Hojně studované deriváty z této skupiny látek představují poziční izomery $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$: *ortho*-, *meta*- a *para*-. První dva deriváty mají dipólový moment způsobený přítomností a pozicí dvou uhlíkových atomů v boranové kleci.

Thiolové (-SH) deriváty těchto klastrových sloučenin hydridů bóru reagují s kovem, se kterým tvoří vazby přes atomy síry. Na povrchu stříbrných nebo měděných předmětů tak vznikne monomolekulární vrstva. Příkladem thiol derivátů klastrových sloučenin hydridů bóru je 9,12-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ o schématické struktuře:



Tyto sloučeniny reagují se stříbrem nebo mědí v kapalném i plynném prostředí. Stříbrný nebo měděný předmět u něhož chceme docílit větší odolnosti proti korozi se pro vytvoření monomolekulární vrstvy ponoří do roztoku klastrové sloučeniny hydridů bóru s jeho následným opláchnutím čistým rozpouštědlem. Jako rozpouštědla lze použít ethanol, methanol, isopropanol, chloroform, hexan, heptan, toluen, benzen, aceton, dichlormethan, acetonitril, dietyler. V případě modifikace stříbrného nebo měděného povrchu z vodného roztoku je výhodné použít místo derivátu 9,12-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀, jeho sodnou, 9,12-(NaS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀, draselnou, 9,12-(KS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ nebo jinou sůl rozpustnou ve vodě nebo ve směsi alkohol/voda.

Druhou možností modifikace stříbrného nebo měděného povrchu je jeho vystavení plynné fázi klastrové sloučeniny hydridů bóru, například 9,12-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀. Tato procedura má výhodu v tom, že nezahrnuje rozpouštědlo, které může být zdrojem nečistot organické povahy.

Na stříbrném nebo měděném předmětu ponořeném do roztoku dochází k reakci přítomných derivátů klastrových molekul s jeho povrchem za vzniku monomolekulární vrstvy. Vznikají vazby mezi atomy kovu a atomy síry navázanými na atomy bóru klastrových sloučenin hydridů bóru.

Tato ochrana proti korozi je využitelná zejména u klastrových sloučenin hydridů bóru tvořících vazbu ke stříbrnému nebo měděnému povrchu přes atomy síry vázané na atomy bóru (Ag(Cu)– S – B). Takto ošetřený povrch kovu je při vystavení agresivním podmínkám, například atmosféře H₂S, výrazně více odolný než povrch nechráněný. V případě je-li atom síry vázán na molekulu přes heterogenní atom uhlíku ochrana je méně účinná, což bylo

prokázáno u derivátu 1,2-(HS)-1,2-C₂B₁₀H₁₀ nebo u organických thiolů. Jedním z důvodů může být menší stabilita vazeb Ag(Cu)–S–C.

Velmi výhodnou a využitelnou vlastností sloučenin hydridů bóru (B_xH_y) a jejich různých derivátů je odolnost vůči vysokým teplotám a různým druhům záření. Tato skutečnost je činí vhodnými pro ochranu teplotně a jinak namáhaných součástí různých přístrojů. Jako příklad můžeme zmínit stříbrné nebo měděné vodivé kontakty, spoje a jiné součásti elektrických obvodů. Dále pak se může jednat o ochranu stříbrných povrchů zrcadel astronomických teleskopů. Použití klastrových sloučenin hydridů bóru pro ochranu stříbrných nebo měděných součástí přístrojů určených pro studium nebo analýzy vzorků v agresivních prostředích může výrazně zvýšit životnost těchto součástí a přístrojů.

Popsaná ochrana stříbrného povrchu proti korozi (černání) může být použita pro ochranu stříbrných předmětů historických hodnot jako jsou např. stříbrné mince, stříbrné nádoby nebo stříbrné šperky. Šperkařství obecně představuje oblast se značným potenciálem kvůli značnému rozšíření.

Použití klastrových sloučenin hydridů bóru pro účely chránění povrchů stříbra a mědi nebylo dosud popsáno. Použití těchto látek dále zmíněným postupem vede k monomolekulárním vrstvám na povrchu stříbra nebo mědi. Jedná se tedy o extrémně tenkou vrstvu, která se svojí tloušťkou pohybuje kolem 1 nm. Absorpční vlastnosti jsou významně omezeny minimálním množstvím látky potřebné pro úplné pokrytí povrchu. Deposice těchto látek na povrchu stříbrných či měděných povrchů nepotřebuje žádné složitější zařízení pro realizaci.

Přehled obrázku na výkresech

Obr. 1: Schématická struktura klastrové sloučeniny hydridů bóru 9,12-(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀, kde v polohách 1 a 2 jsou atomy uhlíku. Atomy vodíku jsou pro jednoduchost ve vrcholech ikosaedru vynechány.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Derivát $9,12-(\text{HS})_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (200 mg) se rozpustí ve 2 ml chloroformu a do výsledného roztoku se zanoří skleněná destička s čerstvě napařeným stříbrným filmem o tloušťce 200 nm na dobu 1 hodiny. Destička se stříbrným filmem se následně vyjme z roztoku, opláchne se čistým rozpouštědlem a nechá se na vzduchu uschnout. Takto upravený povrch stříbrného filmu vykazuje výrazně vyšší odolnost proti černání v atmosféře sulfanu (H_2S) než samotný stříbrný film. Upravený stříbrný povrch se umístí do uzavřené nádoby (např. exsikátoru) nad vodný roztok Na_2S po dobu jednoho měsíce. Po této době si povrch modifikovaný derivátem $9,12-(\text{HS})_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ stále zachovává stříbrný vzhled na rozdíl od nemodifikovaného stříbrného povrchu, který zčerná v důsledku vytvoření vrstvy sulfidu stříbra.

Příklad 2

Skleněná destička s čerstvě napařeným stříbrným filmem (200 nm) se vystaví plynné fázi sublimujícího $9,12-(\text{HS})_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Následně se opláchne čistým rozpouštědlem a nechá uschnout na vzduchu. Takto upravený povrch stříbrného filmu vykazuje výrazně vyšší odolnost proti černání v atmosféře sulfanu (H_2S) než neupravený stříbrný film. Upravený stříbrný povrch se umístí do uzavřené nádoby (např. exsikátoru) nad vodný roztok Na_2S po dobu jednoho měsíce. Po této době si povrch modifikovaný derivátem $9,12-(\text{HS})_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ stále zachovává stříbrný vzhled na rozdíl od nemodifikovaného stříbrného povrchu, který zčerná v důsledku vytvoření vrstvy sulfidu stříbra.

Příklad 3

Skleněná destička s čerstvě napařeným stříbrným filmem (200 nm) se vystaví vodnému roztoku (2 ml) karboranthiolátu sodného $9,12-(\text{NaS})_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (100 mg). Následně se opláchne čistou destilovanou vodou a nechá uschnout na vzduchu. Takto upravený povrch stříbrného filmu vykazuje výrazně vyšší odolnost proti černání v atmosféře sulfanu (H_2S) než neupravený stříbrný film. Upravený stříbrný povrch se umístí do uzavřené nádoby (např. exsikátoru) nad vodný roztok Na_2S po dobu jednoho měsíce. Po této době si povrch modifikovaný karboranthiolátem sodným, $9,12-(\text{HS})_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, stále zachovává stříbrný vzhled na rozdíl od nemodifikovaného stříbrného povrchu, který zčerná v důsledku vytvoření vrstvy sulfidu stříbra.

Průmyslová využitelnost

Pro stříbrné součásti zařízení v astronomii, elektronice, ve vesmírných technologiích.
V klenotnictví, pro ochranu historických předmětů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob ochrany stříbrných a měděných povrchů proti korozi, vyznačující se tím, že tyto povrchy se vystaví působení klastrových sloučenin hydridů bóru, majících na svých atomech bóru vázanou alespoň jednu funkční skupinu obsahující alespoň jeden atom síry, a to rozpuštěných v rozpouštědle nebo z jejich par.
2. Způsob ochrany stříbrných a měděných povrchů proti korozi podle nároku 1, vyznačující se tím, že jako klastrová sloučenina hydridu bóru je použit $9,12-(HS)_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}$.
3. Způsob ochrany stříbrných a měděných povrchů proti korozi podle nároku 2, vyznačující se tím, že jako rozpouštědlo je použit chloroform nebo dichlormethan nebo hexan nebo heptan nebo toluen nebo benzen nebo aceton nebo acetonitril nebo dietyler nebo tetrahydrofuran nebo methanol nebo ethanol nebo isopropanol nebo voda nebo jejich směsi.

tit 2/1

IV 2008 - 19N

Obr. 1

