



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216153
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 25 D 5/32

- (22) Přihlášeno 26 11 70
(21) (PV 7979-70)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 11 69
(57862/69) Velká Británie
(40) Zveřejněno 30 11 81
(45) Vydáno 15 10 84

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

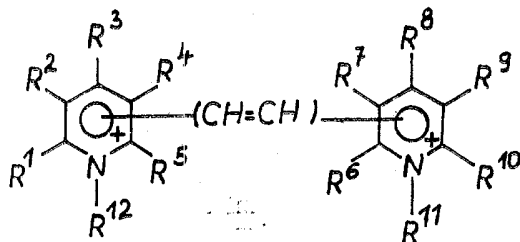
ANDREWS TIMOTHY DOUGLAS, NORTHWICH, CHESHIRE
(Velká Británie)

(54) Způsob aktivace organických materiálů

1

2

Způsob aktivace organických materiálů zvláště na bázi ve vodě rozpustných nebo ve vodě bobtnajících polymerů před bezproudovým pokovováním, při kterém se do substrátu nebo na substrát ukládá aktivační látka odvozená od kationtu obecného vzorce



kde R¹ až R¹² znamená atom vodíku, atom halogenu nebo organickou skupinu a n nulu nebo celé číslo.

Aktivační látka, odvozená od uvedeného kationtu, se může nanášet na substrát jakýmkoliv způsobem, například napuštěním, povlečením, nastříkáním. Substrát, kterému se tímto způsobem dodá vodivost, se poté ponechá v lázni pro bezproudové pokovování tak dlouho, až se na něm uloží žádané množství kovu.

Vynález se týká způsobu aktivace organických materiálů, zvláště na bázi ve vodě rozpustných nebo ve vodě bobtnajících polymerů před bezproudovým pokovováním.

Pokovování organických materiálů je obecně obtížné a probíhá způsobem, který nebyl dosud dostatečně vysvětlen; je při něm nutný určitý způsob zvýšení citlivosti pokovovaného povrchu, například oděrem nebo počátečním nanesením stopy kovu.

Výrazu „roztok pro bezproudové pokovování“ se zde používá v normálním významu v technologii elektrolytického pokovování a jde o roztok obsahující kovovou sůl a redukovaadlo, schopný nanášet kov bez zavedení elektrického proudu.

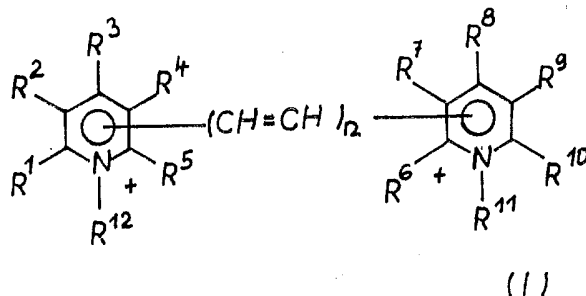
Vynález je založen na poznatku, že určité organické sloučeniny mají schopnost způsobit ukládání kovu z roztoku pro bezproudové pokovování. Jakmile se stopa kovu vyloučí na organickém materiálu, je takto nanesený kov schopen katalyzovat další ukládání téhož kovu nebo odlišných kovů z vhodného roztoku a může se vytvořit pokovovací vrstva. Poznatek, že určité organické sloučeniny mají schopnost způsobit ukládání kovu na organických materiálech, je nový.

Přítom substrát sám obsahuje takovou organickou sloučeninu nebo z takové organické sloučeniny sestává nebo se na něj tako-

vá sloučenina ukládá. V některých případech se substrát nejdříve uvádí do styku s látkou zvyšující citlivost, zahrnující roztok sloučeniny kovu ze skupiny platiny (rubidium, rhenium, palladium, osmium, iridium, platina), stříbra nebo zlata a posléze s roztokem pro bezproudové pokovování. Tomuto způsobu se dává přednost v případech, kdy pouhé bezproudové pokovování bez zvýšení citlivosti je zdlouhavé a vyžaduje příliš vysoké teploty.

Podle vynálezu je aktivační složkou pokovovaného substrátu shora uvedená organická sloučenina. Aktivační složka může sama vytvářet substrát nebo se může použít nosiče, který aktivační složku obsahuje nebo je aktivační složka nosičem nesena. Nosič může být inertní k aktivační složce, nebo může mít na aktivační složku stabilizační vliv. Lze tedy aktivační složku stabilizovat tak, že je možné zpracování roztokem pro bezproudové pokovování, i když dochází k prodlevě mezi vytvořením aktivační složky a mezi reakcí s pokovovacím roztokem.

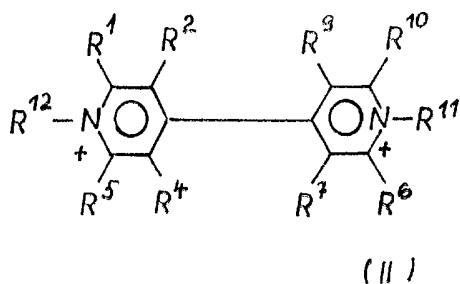
Vynález se tedy týká způsobu aktivace organických materiálů zvláště na bázi ve vodě rozpustných nebo ve vodě bobtnajících polymerů před bezproudovým pokovováním, jehož podstata spočívá v tom, že se do substrátu nebo na substrát ukládá aktivační látka odvozená od kationtu obecného vzor-



kde R^1 — R^{12} jsou atomy vodíku, halogenu nebo organické substituenty, $n = 0$ nebo celé číslo.

Vazba spojuje obě jádra zpravidla v poloze 4,4' nebo v poloze 2,2', jestliže nahrazuje $R^{3,8}$ nebo $R^{5,6}$ například 2,2'-bipyridyly a 4,4'-bipyridyly.

Dvojice substituentů na téže kruhu nebo na sousedních kruzích mohou být vázány za vytvoření cyklických struktur. Například ve sloučeninách struktury 4,4'-bipyridylové (2)



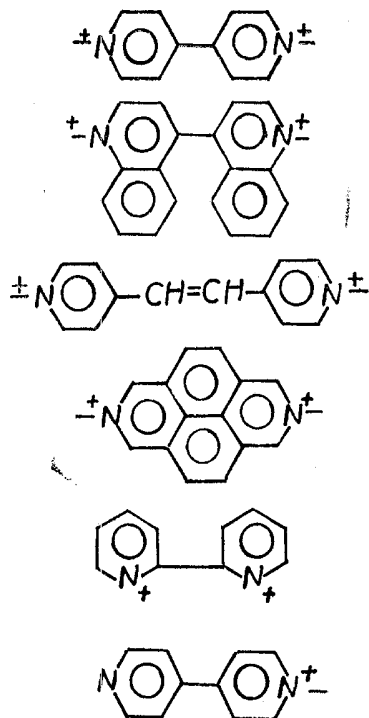
mohou být dvojice skupin R spojeny za vytvoření jednotlivé divalentní nenasycené organické skupiny, zvláště dvojice $R^{1,2}$, $R^{4,5}$, $R^{9,10}$, $R^{6,7}$, $R^{2,9}$ a $R^{4,7}$. V prvních čtyřech těchto případech může divalentní organická skupina vytvářet aromatické jádro jako v bichinolylové sloučenině. Jestliže jsou $R^{2,9}$ a $R^{4,7}$ spojeny ethylenovými skupinami, vytváří se diazapyrenové jádro.

Aktivní sloučeninou může být jednoduchá sloučenina nebo radikálkationt, nebo může být aktivní sloučenina součástí komplexnější molekuly jako v dimeru. Může být také polymerní, v kterémžto případě může být aktivní jednotka obsažena v polymerním skeletu, v koncových skupinách nebo v postranních řetězcích nebo v kombinaci těchto poloh.

Definované neutrální sloučeniny a radikálkationty, které již byly všeobecně popsány, a které budou podrobněji popsány v následujících příkladech, mají ten společný znak, že jsou vytvářeny z kationických slou-

čenin vystavením teplu nebo ozáření. Soli obsahující monokationty jsou redukovány na neutrální radikály.

Výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že se může dodat vodivost každému výrobku z organického materiálu, když se do něho nebo na něj zavede vhodná aktivací složka podle vynálezu, a to povlečením, napuštěním, nastříkáním nebo jiným vhod-



Písmena za chemickými názvy se používá v dalším popisu k označení vhodného kationtu, aby se nemusel opakovat celý strukturní vzorec. Proto $\text{CH}_3\text{—P—CH}_3 \cdot 2\text{Cl}^-$ představuje N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridyliumchlorid. V této nomenklatuře je zahrnuto, že skupiny CH_3 jsou vázány na dusík. Je tomu však nutno rozumět tak, že je možná substituce uhlíkových atomů na jádru. Takové substituenty zahrnují skupiny alkylové, arylové, aralkylové, alkarylové a oxyhydrokarbylové. Z halogenů se dává přednost chloru a fluoru. Je žádoucí, aby nebyly obsaženy snadno redukovatelné skupiny, například skupina NO_2 . Proto, jestliže se užije symbolu P.D, Q atd., je jasné, že se vedle mateřské sloučeniny může použít také vhodně substituovaných derivátů, například sloučenin 2,2'-dimethyl-4,4'-bipyridyliových.

Aktivní složka se může vytvářet v substrátu nebo se může nanášet na substrát různým způsobem. Roztoku aktivní složky se může použít k napouštění porézních nosičů, jako je papír, látka, dřevo nebo pěnová plastická hmota. Používá se rozpouštědla vhodného pro aktivní složku, například organického rozpouštědla pro neutrální radikály a neutrální sloučeniny, vodných nebo organických rozpouštědel pro kationické

ným způsobem. Po zavedení takové aktivací složky se potom již výrobek vkládá do lázně pro bezproudové pokovování a ponechává se v takové lázni tak dlouho, až se na předmětu uloží žádané množství kovu.

Příklady monomerních kationtů s již popsanými vlastnostmi jsou uváděny pod obecnými vzorci (3) až (8).

4,4'-bipyridylium (P) (3)

4,4'-bichinolinium (Q) (4)

1,2-bis(4-pyridyl)ethylen (E) (5)

2,7-diazapyrinium (A) (6)

2,2'-bipyridyl (B) (7)

4-(4'-pyridyl)pyridinium (M) (8)

sloučeniny. U mnohých použití je žádoucí vytvářet substrát ve formě filmu. Toho se snadno dosáhne roztoku v rozpouštědle litím v přítomnosti polymerního nosiče. V případě radikálkationtů a neutrálních sloučenin připravených z definovaných kationtů je výhodným způsobem provedení podepřít dikationickou sloučeninu ve vodě rozpustnou nebo bobtnající filmotvornou polymerní maticí a převést dikationické jednotky na radikálkationt nebo neutrální sloučeninu in situ ozáření nebo ohřátím.

Pro monomerní kationty uvedené již písmeny P, Q, E, A, B, M se dává přednost ultrafialovému ozáření a elektronovým paprskům jakožto vhodným formách ozáření pro převedení radikálkationtů na neutrální sloučeninu.

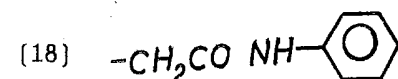
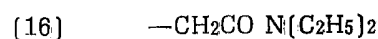
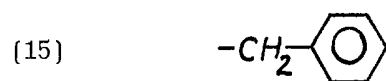
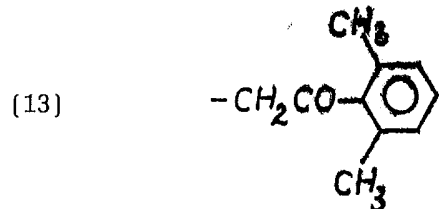
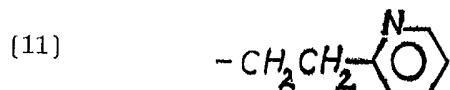
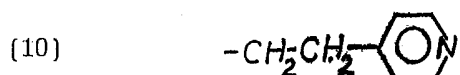
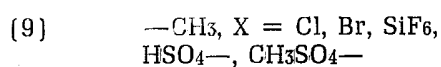
Ve vodě rozpustné nebo vodou bobtnající polymery vhodné pro matrice zahrnují polyvinylalkohol, polyamoniumpmethakrylát, želatinu, algináty, kopolymery maleinanhidridu, například se styrenvinyletherem nebo s ethylenem.

Rozpustné polysacharidy, jako polysacharóza, se mohou rovněž použít. Polyvinylpyrrolidon je také vhodný a dobrých výsledků se dosáhlo se směsí filmotvorných polymere-

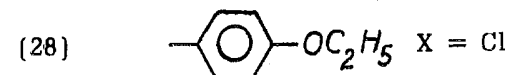
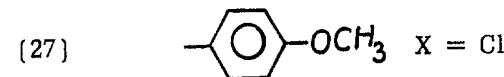
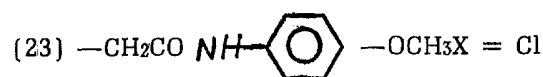
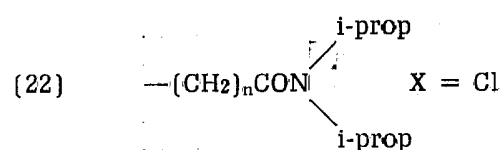
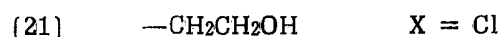
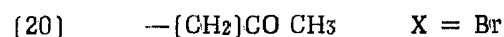
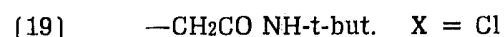
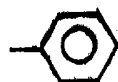
rů, zvláště se směsí polyvinylalkoholu s polyvinylpyrrolidonem za použití 40 až 80 % polyvinylpyrrolidonu.

Podíly soli a použitého filmotvorného polymeru nejsou obzvláště rozhodující a řídí se hlavně praktickými úvahami a požadovanou citlivostí. Typický roztok pro lití filmu sestává z 5 až 20 dílů ve vodě rozpustného polymeru, z 0,1 až 10 dílů soli propůjčující citlivost k ozáření jak v jednoduchém, tak polymerním stavu a z vody doplňující roztok na 100 dílů. Všechny uváděné díly a množství jsou vždy míněny hmotnostně. Skladování a manipulace musí samozřejmě vyloučit záření, ke kterému je materiál citlivý.

$R-P-R \cdot 2X^-$ kde R je



(29)



$X = Cl$

Jakkoliv se dává přednost polymerům rozpustným ve vodě, může se použít také polymerů nerozpustných ve vodě, jestliže se rozpustí ve vhodném rozpouštědle. Příkladem je kopolymer 1,6-diaminotrimethylhexanu a tereftalové kyseliny, který může být odléván za vzniku filmu za použití polymerního rozpouštědla, jako je dimethylformamid a vhodná sůl.

Příklady sloučenin obsahujících dikationty, které mohou být převedeny alespoň na radikalkationty teplem nebo ozářením v přítomnosti polymeru rozpustného ve vodě nebo bobtnatelného vodou, jsou:

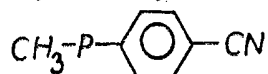
t-but = terciární butyl

i-prop = isopropyl

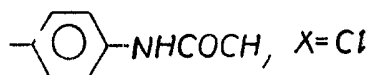
Skupiny R mohou být různé jako v

 $M-R' X^-$ kde R' je

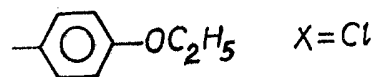
(30)



(31)



(32)

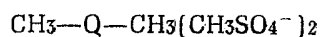


(33)

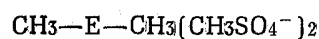


Jiné sloučeniny, které byly zkoušeny jsou

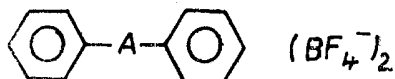
(34)



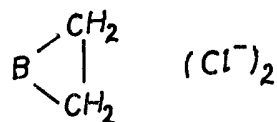
(36)



(35)

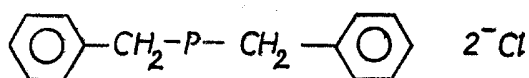


(37)

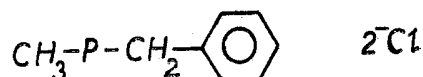


Barvy radikalkationtů jsou hlavně zelená nebo modrá nebo purpurová, mohou se však získat jiné barvy, například sloučenina (34) poskytuje růžovou barvu.

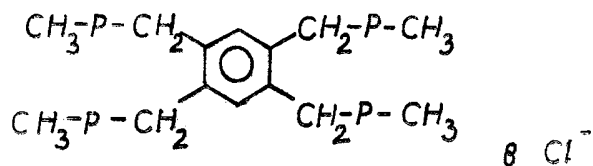
(38)



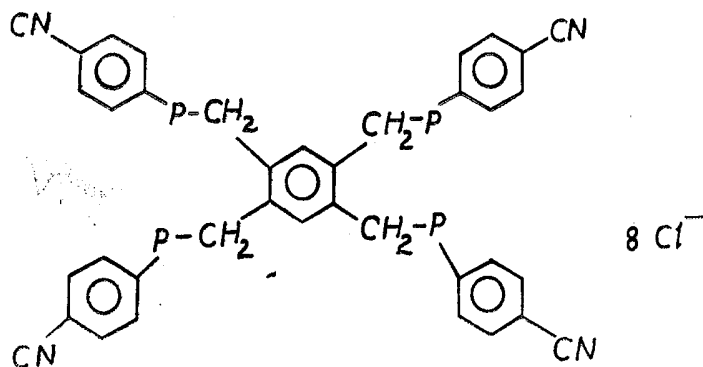
(39)



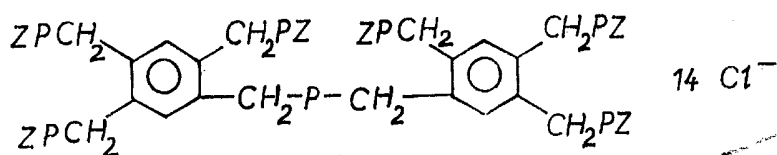
(40)



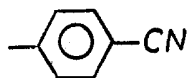
(41)



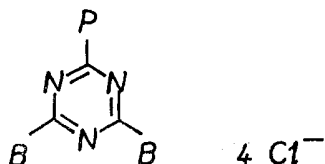
(42)



kde Z je

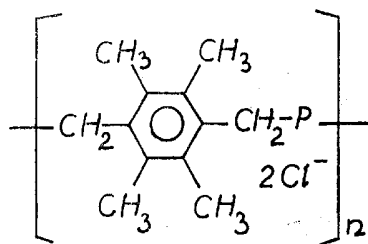
nebo ---CH_3

(43)

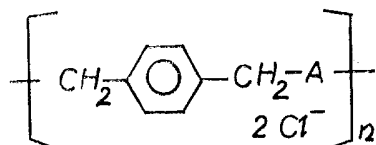


kde B je zásada jako pyridin, chinolin nebo monokvaternizovaný bipyridyl (M).

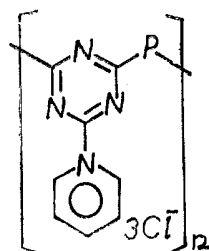
(44)



(45)

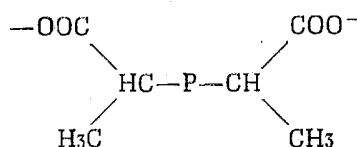


(46)



Může se použít polymerních aniontů. Amfoterní sloučeniny, například

(47)



jsou též účinné.

Roztoky pro bezproudové pokovování jsou dobře popsány v literatuře; zvláště dobře po-

psány jsou roztoky pro bezproudové pokovování stříbrem, mědí a niklem.

Nejvhodnější roztoky pro způsob jsou roztoky obsahující kovy VIII skupiny a IB skupiny spolu se rtutí, olovem, cínem, antimonem a vismutem.

Může se také použít roztoků obsahujících stříbro a měď a formaldehydem, jakožto redukcujícím aldehydem. Všeobecně jsou použitelné také roztoky obsahující stříbro, ve kterých je redukcujícím prostředkem aminofenol, nebo jeden nebo několik jiných běžných organických redukčních prostředků používaných jako fotografické vývojky. Vhodný pokovovací systém pro železo, kobalt nebo nikl obsahuje fosfornanový roztok. Příprava specifických roztoků bude popsána v příkladech.

Je známo, že palladium a v menší míře jiné kovy platinové skupiny, stříbro a zlato katalyzují rozklad roztoků pro bezproudové pokovování. Tohoto jevu se při způsobu podle vynálezu využívá ke zvýšení citlivosti aktivního substrátu uváděním do styku substrátu se zvýšenou citlivostí se sloučeninou kovu v roztoku a potom uváděním substrátu se zvýšenou citlivostí do styku s roztokem pro bezproudové pokovování. Může se použít jednoduché soli palladia: velmi dobře se hodí chlorid palladia v koncentraci 0,001 až 10 dílů na 1000 dílů vody. Podobně se může použít soli platiny, jiných platinových kovů, stříbra nebo zlata. Přednost se dává koncentraci roztoků platiny nebo palladia vyjádřené asi 0,1 dílem na 1000 dílů vody, počítáno na hmot. halogenidu. Nejvýhodněji se aktivní substrát ponoří do roztoku aktivátoru na dobu 0,5 až 5 minut při teplotě 15 až 30 °C, opláchně se a přenese se do roztoku pro bezproudé pokovování.

Aktivní substrát, případně ještě substrát se zvýšenou citlivostí, se uvádí do styku s roztokem pro bezproudové pokovování po tak dlouhou dobu, až se nanese žádané množství kovu. To se obvykle posuzuje vizuálně: barva organické sloučeniny se mění a je nahrazována jemně rozptýleným kovem za vzniku temnějšího obrazu. Metalizovaný obraz ztmavne, jakmile nejprve vyloučený kov katalyzuje redukci roztoku. Tímto způsobem se optická hustota obrazu zintenzivní.

Jestliže je aktivní složka obsažena v nos-

ném filmu na bázi polymeru rozpustného ve vodě nebo bobtnajícího vedou, jako je polyvinylalkohol, jsou nutná určitá opatření k předcházení poškození nebo ztráty substrátu v průběhu zpracování. Jestliže se proces uvádění substrátu do styku s pokovovacím roztokem provádí za studena, například při teplotě místnosti, potom se ve vodě rozpustný polymer musí volit tak, aby jeho rozpustnost ve studeném vodném prostředí byla mnohem menší než v horkém vodném prostředí. Vhodným druhem polyvinylalkoholu je z 99 až 100 % hydrolyzovaný polyvinylalkohol o střední nebo vysoké molekulové hmotnosti. Jiným dalším nebo přídatným opatřením je práce v přítomnosti vysoké koncentrace iontů přidáním neaktivních solí. Může se použít 1 až 30 % hmotnostních solí alkalických kovů nebo solí amonných: přednost se dává síranu amonnému, sodnému nebo draselnému v koncentraci 1 až 5 % hmotnostních počítáno na pokovovací roztoky.

Dalším alternativním nebo přídatným opatřením je předběžná úprava polyvinylalkoholového filmu vodným roztokem boraxu nebo glyoxalovým roztokem k sesítení polymerních řetězců; borax se může vnášet do pokovovacího roztoku.

Je také výhodné přidávat do pokovovacího roztoku povrchově aktivní přípravek. Snižuje sklon k příliš brzkému ukládání kovu. Může se použít aminů s dlouhým řetězcem. K témuž účelu se také může použít až do 5 %, s výhodou okolo 2 % hmotnostních polyvinylpyrrolidonu.

Používá-li se pokovovacího roztoku na bázi stříbra, jsou nutná určitá opatření k předcházení srážení halogenidů stříbra. Používá se buď substrátu prostého halogenidu, nebo vhodné komplexotvorné přísady a případně s výhodou polyvinylpyrrolidonu v právě uvedené koncentraci.

Jestliže bezproudové pokovování probíhá po dostatečně dlouhou dobu, stane se při nanesení dostatečného množství kovu substrát vodivým. Vodivá kovová vrstva se potom může dále pokovovat běžným elektrolytickým pokovováním tímtež kovem nebo jiným kovem. Rovněž plastickým pěnovým hmotám lze touto technikou dodávat vodivost.

Důležitou možností použití způsobu podle vynálezu je vytváření trvalého obrazu nebo intenzifikace obrazu latentního nebo zřejmého na stříbra prostých fotografických systémech, kde je obraz ve formě organických neutrálních volných radikálů, radikálkationtů nebo definovaných neutrálních sloučenin. Přednost se dává solím na bázi sloučenin obsahujících kvartenizované atomy dusíku s řetězcem konjugovaných dvojných vazeb mezi dusíkovými atomy. Všechny již uvedené fotosenzitivní sloučeniny se mohou z tohoto hlediska při způsobu podle vynálezu použít. Fotosenzitivní sloučenina nesena ve vodě rozpustným nebo vodou bob-

tnatelným polymerem při ozáření zvláště ultrafialovými nebo krátkovlnnými viditelnými paprsky se převádí převážně na radikálkationty. Polymerní nosič je schopen stabilizovat vytvořené radikálkationty, avšak případně kombinované působení kyslíku a vlhkosti vybělí obraz, pokud nebyl vysušen. Jestliže se radikálkationtový obraz zpracuje způsobem podle vynálezu, je stálý jako při běžném fotografickém systému a má četné přednosti pro vysokou rozlišovací schopnost související s již popsaným materiálem citlivým ke světlu. Bylo rozlišeno 1500 párů linek mm^{-1} . Musí se však dbátí toho, aby pokovování neproběhlo tak daleko, aby vzrůstající kovová vrstva nesnižovala rozlišovací schopnost. Proto je v některých případech nutné vyvážit rozlišovací schopnost a optickou hustotu.

Filmotvorný polymer může kromě aktivní složky obsahovat přísady (1) pro zlepšení rychlosti, například sloučeniny obsahující aktivní vodík, jako v alkoholech a aminech včetně alkoholů, fenolů, karboxylových kyselin a cukrů, jako je například glukóza, kyselina šťavelová, p-chlorbenzoová, glycerin, fenol, ethylendiamintetraoctová kyselina (dvojsodná sůl), pikrová kyselina, glycin, β -alanin, mellitová kyselina, triethanolamin, thiazin a nikotinamid, adenosin, dinukleotid, fosfát, (2) látky ke zvýšení citlivosti, například sloučeniny rozšiřující rozlišovací citlivost do viditelné oblasti spektra, jako je riboflavin, jakožto volná zásada, žlutá na bázi 3,6-dimethyl-2-(4-dimethylaminofenyl)-benzthiazoliumchloridu a alkalické roztoky derivátů dřevné pryskyřice známé jakožto kalafuna, které jsou schopny rozšířit citlivost až do 500 nm nebo nad tuto hodnotu a jiné látky zvyšující citlivost, jako je 3,3'-diethylthiakyanidjodid, proflavin, akridinová oranž, akriflavin, N-methylfenaziniummethylosulfát, 4-kyanochinoliniummethjodid a erythrosin, (3) látky snižující citlivost, například látky, které se mohou přidat ke snížení citlivosti ke světlu, takže se s filmem může manipulovat za denního světla, zahrnující p-aminobenzoovou kyselinu, 6-amino-3,4-ftaloylakridon a urazol, (4) různé aditivy, například sloučeniny, které se mohou vnášet do filmu k modifikaci citlivosti ke světlu nebo k modifikaci fyzikálních vlastností upraveného materiálu. Například chlorid amonný zlepšuje citlivost ke světlu a také splývavost filmu; ke zlepšení této vlastnosti se může použít také jiných ve vodě rozpustných zvláčňovadel, jako je močovina, glycerin a jiné polyoly. Citlivost k rentgenovým paprskům se může zvýšit zavedením sloučenin kovů o vysoké atomové hmotnosti jako chloridu barnatého.

Samonosné filmy se mohou připravit z polymerů rozpustných ve vodě; tyto filmy mají zpravidla tloušťku 0,2 až 2 mm. S výhodou se však film připravuje jakožto povlak ohebného základu jako polyethylentereftalo-

vého filmu, jestliže se tloušťka může snížit na 0,001 až 0,1 mm.

Na film se mohou zaznamenávat data prostřednictvím ultrafialového nebo viditelného světla vhodné vlnové délky, elektronovým paprskem nebo infračervenými paprsky, které způsobí místní ohřátí filmu na teplotu, při které se vytváří radikalkationt. Exponovaný film se potom zpracuje způsobem podle vynálezu tak brzy, jak je možné. Jestliže je třeba skladovat exponovaný film po delší dobu před jeho zpracováním, je žádoucí skladovat film v suchém prostředí a/nebo za podmínek vyloučení kyslíku.

Důležitý obor použití je založen na skutečnosti, že se při bezproudovém pokovování prováděném po dostatečnou dobu získá elektricky vodivý produkt, který může potom být případně dále pokovován běžným elektrolytickým pokovováním. Proto se může dodat vodivost každému výrobku, když se zavede do něho nebo na něj vhodná aktivační složka povlakem, napuštěním, postříkem nebo jiným vhodným způsobem. Aktivační složka se může ostatně odvodit od bipyridylu a příbuzných typů sloučenin, jak již bylo uvedeno. Po zavedení nebo vytvoření aktivační složky se výrobek zavede do lázně pro bezproudové pokovování a ponechá se v této lázni tak dlouho, až se na předmětu uloží žádané množství kovu, případně se senzibilizační předběžnou úpravou.

Pokovená pěnová plastická hmota se připraví tak, že se do plastické pěny zavede aktivní složka, pěnová hmota se poté bezproudově pokoví, nanese kov se potom pokoví elektrolyticky a případně se rozpustí, vypálí nebo se jiným způsobem odstraní plastický materiál.

V jiných případech se získává proud ke konstrukci elektrických nebo elektronických zařízení vytvořením proudového rozložení aktivační složky nad základním podložním materiálem, například laminováním plastickou hmotou, bezproudovým pokovením, po případné senzibilizaci a vytvořením kovového povlaku o dostatečné tloušťce dalším bezproudovým nebo konvenčním pokovením. Je třeba si všimnout, že není potřeba žádného leptání. Také vzhledem k vysoké rozlišovací schopnosti filmu je možná vysoká hustota složky. Proud je možno získat také mezi oblastmi různého měrného odporu tím, že se použije různých kovů v různých místech. První proudové uspořádání aktivní složky se nanese kovem o vysoké vodivosti, například mědí. V místech, kde je pozorována nižší vodivost se vynechají mezery a nanese se druhé proudové uspořádání aktivní složky tak, aby zaplnila mezery. Toto je potom pokoveno do požadované míry kovem o větším měrném odporu, například směsí nikl-železo. Tato technika je použitelná tam, kde se používá substrátu, ve kterém je aktivní složka vázána v polymeru, tj. bipyridilových radikalkationtech

obsahujících polymery ve hlavním nebo v bočním řetězci. Například film obsahující bipyridilovou sůl je vystaven ultrafialovému záření, aby se vytvořil první proudový obraz radikalkationtů a tento celek je bezproudově pokoven v prvním pokovovacím roztoku, tj. mědí. Tam, kde se vyžaduje složka o větším měrném odporu, jsou ponechány mezery. Jelikož bipyridilová sůl, která není přeměněna na radikalkationt je vázána v substrátu, může být potom vystavena ultrafialovému záření, aby tak vytvořila sekundární obraz radikalkationtů přiřazený k prvnímu. Ten je poté pokoven druhým pokovovacím roztokem, tj. směsí železo-nikl, aby se vytvořily citlivé články.

Popřípadě se může tato operace opakovat s různými kovy, avšak kov o nejnižším měrném odporu se má ukládat nejdříve.

Typický postup podle vynálezu je objasněn v následujících příkladech provedení, ve kterých jsou díly množství a procenta míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

Polyvinylalkoholový film obsahující 10 % procent N,N'-dimethylbipyridiliumdichloridu se vystaví ultrafialovému ozáření přes negativ různé optické hustoty. Získá se tmavě modrý obraz o optické hustotě v oboru 0,1 až 1,5. Film se zpracuje ponořením do roztoku pro bezproudové pokovování při teplotě 20 °C po dobu 20 minut. Připraví se vývojka z následujících složek rozpustná ve vodě a doplní se na 1000 dílů.

Bezvodý siřičitan sodný	20 dílů
Pentahydrát sirnatanu sodného	30 dílů
dusičnan stříbrný	3,0 díly
2,4-Diaminofenoldihydrochlorid	1,5 dílu
Bezvodý uhličitan sodný	1,2 dílu
Bezvodý síran sodný	40 dílů
Tetraboritan sodný	4 díly

Poslední dvě složky se přidávají ke snížení vlivu vody na polyvinylalkoholový film.

Po promytí a vysušení se modrá barva ztrácí a je nahrazena tmavě hnědým obrazem o optické hustotě v oboru 0,1 až 2,2.

Podobných výsledků se dosáhne při nahradě síranu sodného síranem draselným (40 dílů) nebo síranem amonným (60 dílů).

2,4-Diaminodifenoldihydrochlorid se nahradí stejným hmotnostním množstvím p-methylaminofenolsulfátu („metol“), p-hydroxyfenylaminooctovou kyselinou („glycin“) nebo p-aminofenolem a získají se dobré výsledky.

Vyššího kontrastu a optické hustoty se dosáhne snížením množství sirnatanu sodného a zvýšením hodnoty pH přidáním amoniakálního roztoku nebo uhličitanu sodného.

ho. Roztok se musí stabilizovat, aby nedocházelo k ukládání stříbra přidáním kation-aktivních povrchově aktivních látek a k předcházení srážení kationického činidla se musí přidávat také neionické činidlo. Vhodné množství detergentu je 0,001 až 0,1 procent.

Příklad 2

Vývojka vytváří vysokou optickou hustotu, není však vhodná pro filmové materiály, které obsahují halogenidy, protože dochází k vysrážení halogenidů stříbra. Vývojka se připraví rozpuštěním následujících složek ve vodě a zředěním na jeden litr.

Kyselina citrónová	20	dílů
Dusičnan stříbrný	1,75	dílu
p-Methylaminofenolsulfát	4,0	díly
Povrchově aktivní přípravek		
Bezvodý síran sodný	40	dílů

Polyvinylalkoholový film obsahující 10 % N,N'-dimethylbipyridiliummethylosulfátu se vystaví působení ultrafialového světla přes drátěnou očkovou mřížku, dokud optická hustota nedosáhne hodnoty okolo 2. Po ponoření do uvedeného roztoku po dobu 10 minut při teplotě 20 °C, promytí a vysušení má stříbrný obraz optickou hustotu větší než 4 v exponovaných oblastech.

Příklad 3

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 2, avšak povrch aktivního činidla se nahradí polyvinylpyrrolidonem (20 dílů). S tímto roztokem byla zjištěna možnost použít aktivních složek obsahujících halogenidy bez nežádoucího závoje.

Příklad 4

Skleněná deska povlečená želatinou se ponoří do 10% vodného roztoku N,N'-dimethylbipyridiliumdichloridu. Deska se vysuší a vystaví se působení ultrafialového světla přes kovovou mřížku.

Po expozici se deska ponoří do roztoku obsahujícího

Pentahydrát síranu měďnatého	10	dílů
Hydroxid sodný	10	dílu
Vinan sodný	50	dílů

doplněného na 1000 dílů, do kterého se přidá 10 dílů 37% formaldehydového roztoku. Modrý obraz změni barvu na tmavo hnědou. Po promytí a vysušení je hustota větší než 2.

Příklad 5

Skleněná deska povlečená želatinou o tloušťce 0,025 mm se ponoří do roztoku N,N'-dimethylbis(pyridinium)methylosulfá-

tu (10%ní vodný roztok) po dobu jedné minuty, oplachuje se destilovanou vodou po dobu 5 sekund a nechá se uschnout. Po expozici po dobu 5 minut přes čárový negativ 100 wattovou rtuťovou výbojkou při 50 cm se deska ponoří do roztoku chloridu palládia připraveného z chloridu palladičitého (0,1 díl), koncentrované solné kyseliny (10 dílů) a vody (do 1000 dílů). Po jedné minutě se deska vyjme, promyje se vodou a vyvine se v lázni pro bezproudé niklování připravené z následujících složek:

Chlorid nikelnatý (6H ₂ O)	25	dílů
Kyselina maleinová (monosodná sůl)	65	dílů
Glukonová kyselina (sodná sůl)	55	dílů
Amoniak (roztok o specifické hmotnosti 0,880)	do hodnoty pH 9	
Fosfornan sodný	35	dílů

Za jednu minutu se získá černý obraz, optická hustota plně exponované plochy je větší než 3.

Popsaný postup se opakuje za postupného použití jakožto sensibilizátoru 0,1 dílu chloridu platnatého a chloridu zlatitého s kyselinou solnou (10 dílů) a potom za použití dusičnanu stříbrného (0,1 dílu) s kyselinou dusičnou (10 dílů). Zjišťuje se podobná senzibilizace.

Příklad 6

Opakuje se postup popsáný v příkladu 5 za použití palládiového sensibilizátoru, avšak doba prodlevy v nikelnatém roztoku se zvýší na 30 minut. Obraz získá kovový vzhled a je dostatečně vodivý, takže může být elektrolyticky pokoven.

Příklad 7

Polyethylentereftalový film povlečený lakem na bázi alkylové pryskyřice se povlékne roztokem obsahujícím

Poly(N,N'-p-xylylen-4,4'-bipyridilium-Dichlorid)	0,5	dílů
Polyvinylalkohol vysokomolekulární, s vysokým hydrolytickým stupněm	10	dílů
glyoxalhydrát	1,0	dílu
Ammoniumchlorid	0,2	dílu
Voda do	150	dílů

Roztok se odpaří za vzniku citlivé vrstvy o tloušťce 0,025 mm. Příprava se provádí za sníženého umělého osvětlení. Film se expozuje přes čárový negativ po dobu tří minut za podmínek uvedených v příkladu 5. Po expozici se ponoří do roztoku chloridu zlatitého (0,5 dílů) a koncentrované kyseliny solné (10 dílů) ve vodě doplňující na 1000 dílů po dobu jedné minuty.

Po proprání se dokončí vyvolání ponořením do obchodně dostupného roztoku pro

bezproudové niklování při teplotě místnosti po dobu pěti minut. Získá se černý obraz s optickou hustotou v plně exponované ploše větší než 2.

Příklad 8

Kousek povlečeného filmu připraveného způsobem popsaným v příkladu 7 se exponuje a senzibilizuje solí palládia způsobem popsaným v příkladu 5. Potom se promyje a vyvíjí v následující lázni:

Chlorid kobaltitý ($6\text{H}_2\text{O}$)	27	dílů
Citran sodný ($2\text{H}_2\text{O}$)	90	dílů
Ammoniumchlorid	45	dílů
Fosfornan sodný	7,5	dílů
Voda do	1000	dílů

nastavené amoniakálním roztokem na hodnotu 8,5.

Získá se hnědý obraz.

Kousek se podrobí prodlouženému vyvíjení (po dobu 45 minut) a poté dalšímu vyvíjení při vyšší teplotě ($\sim 80^\circ\text{C}$, po dobu 3 minut). V obou případech se získávají vodivé kobaltové filmy.

Příklad 9

Skleněná deska se povlékne, exponuje a senzibilizuje způsobem popsaným v příkladu 5. Po promytí se želatinová vrstva vytváří formaldehydovým zpracováním (po dobu 5 minut v roztoku sestávajícím z následujících složek:

Formaldehydový roztok (40 %)	10	dílů
Uhličitan sodný (bezvodý)	5	dílů
Voda do	1000	dílů

Potom se vyvíjí v následující lázni po dobu tří minut při teplotě $+ 80^\circ\text{C}$.

Chlorid kobaltnatý ($6\text{H}_2\text{O}$)	60	dílů
Chlorid nikelnatý ($6\text{H}_2\text{O}$)	2	díly
Vinan sodnodraselný ($4\text{H}_2\text{O}$)	200	dílů
Ammoniumchlorid	50	dílů
Fosfornan sodný	17	dílů
Voda do	1000	dílů
Amoniak	do hodnoty pH 9	

Získá se hustý černý obraz.

Příklad 10

Deska se povlékne, exponuje a senzibilizuje způsobem popsaným v příkladě 5 a poté se vyvíjí po dobu deseti minut při teplotě místnosti v následujícím roztoku.

Síran železnatý ($7\text{H}_2\text{O}$)	120	dílů
Sitran sodný ($2\text{H}_2\text{O}$)	170	dílů
Ethylendiamintetraoctová kyselina	50	dílů
Fosforman sodný	85	dílů
38% formaldehydový roztok	200	dílů
Voda	800	dílů
roztok hydroxidu amonného	do hodnoty pH 10	

Získá se hustý černý obraz.

Příklad 11

Roztok difenylpikrylhydrazylu (2% v acetonu) se použije k vytvoření obrazu na kousku polyvinylalkoholového filmu, který se potom usuší v atmosféře dusíku. Film se senzibilizuje 0,1% roztokem chloridu palladnatého a potom se vyvine v roztoku pro pomědování způsobem popsaným v příkladu 4. Po pěti minutách má obraz tmavo hnědou barvu. Po 30 minutách je obraz kovový a má odpor okolo 200 ohm/cm^2 .

Příklad 12

Polyurethanová pěnová hmota s otevřenými póry se napustí roztokem obsahujícím:

Polyvinylalkohol	20	dílů
N,N'-dimethylbipyridilium-methylsulfát	1	díl
Vody do	1000	dílů

Pěna se odvodní, vysuší a radikál se vytvoří zahříváním na 100°C po dobu 30 minut. Pěnová hmota se poté ponoří do pokovovacího roztoku popsaného v příkladu 4 a červenohnědý nános mědi vytvořený v pěnové hmotě je potom vodivý.

Příklad 13

Povrch kousku fenolformaldehydového laminátu se zdrsňuje například oděrem smirkovým papírem, povlékne se následujícím roztokem a usuší se.

Polyvinylalkohol	10	dílů
(Sesítující prostředek)		
Glyoxalhydrát	1	díl
Parakvatdichlorid	0,5	dílů
(Sesítující katalyzátor)		
Amoniumchlorid	0,2	díly
Voda	100	dílů

Po expozici ultrafialovým světlem přes negativ tištěného spoje se lepenka vyvíjí v následující lázni po dobu 30 minut při teplotě místnosti (20°C).

Pentahydrát síranu měďnatého		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10	dílů
Vinan sodnodraselný	50	dílů
Hydroxid sodný	10	dílů
37% formaldehydový roztok	10	dílů
Voda	1000	dílů

Výsledný měděný povlak má odpor menší než 1 ohm/cm^2 a jeho tloušťka se může dále zvýšit elektrolytickým pokovením nebo dalším ponořením do již uvedeného roztoku. Tlustší vrstvy mědi ($0,0025$ až $0,005\text{ cm}$) se mohou získat běžnými technikami.

Příklad 14

Polyethyltereftalový film povlečený lakem na bázi alkydové pryskyřice se povlékne roztokem obsahujícím

N,N'-p-kyanofenyl-4,4'-bipyridiliumdimethosulfát	1,0 dílu
Polyvinylalkohol o vysoké molekulární hmotnosti, vysokého hydrolytického stupně	10 dílů
Glyoxal	0,5 dílu
Kyselina sírová	do hodnoty pH 3 až 4
Voda do	100 dílů

Roztok se odpaří při teplotě nepřesahující 75 °C, čímž se získá citlivý povlak o tloušťce 0,003 mm.

Příprava se provádí za tlumeného umělého osvětlení. Film se exponuje elektrony ze snímáčního elektronového mikroskopu. Energie elektronů kolísá mezi 10 až 80 keV. Určená velikost skvrny je 0,2 až 0,5 μm. Barva obrazu je temně zelená. Po vyvíjení v pokovovací roztoku podle příkladu 1 po dobu 5 minut má exponovaný film normální čárový vzor. Bylo rozlišeno 2000 dvojic čar na mm.

Při prodloužené expozici elektronům je obraz červený v důsledku vytvoření neutrální sloučeniny a může být rovněž pokoven roztokem podle příkladu 1.

Příklad 15

Způsobem popsaným v příkladu 14 se připraví povlečený polyethyltereftalový film a exponuje se ultrafialovým ozářením ve spektrometru pro elektronovou spinovou rezonanci. Vytvoří se zelené zabarvení radikalkationtu a spinová koncentrace vzrůstá lineárně s expoziční dobou až do $2,5 \times 10^{15}$ spinů/cm². Optická hustota dosahuje 0,5 při 610 nm. Radikalkationtový obraz se ponoří do pokovovacího roztoku popsaného v příkladu 1 a dosáhne se velmi tmavě hnědého obrazu o optické hustotě větší než 4.

Příklad 16

Povlečený polyethyltereftalový film se připraví způsobem popsaným v příkladu 14 a exponuje se elektrony ve snímáčním elektronovém mikroskopu při energii 50 keV. Exponovaný film má optickou hustotu 0,5 při 610 nm a radikálovou koncentraci $1,4 \times 10^{10}$ spinů/cm², měřeno elektronovou spinovou rezonancí. Po ponoření do pokovovacího roztoku popsaného v příkladu 1 se obraz zkouší elektronovým mikroskopem a vykazuje rozlišovací schopnost větší než 1500 párů čar/mm.

Příklad 17

Povlečený polyethyltereftalový film se připraví způsobem popsaným v příkladu 14

a exponuje se ultrafialovým ozářením přes kovovou mřížku k vytvoření zeleného radikalkationtového obrazu. Roztok pro bezproudové pokovení má toto složení:

Roztok A

Síran železnatoamonný	78 dílů
Dusičnan železitý	8 dílů
Kyselina citrónová	10,5 dílu
Povrchově aktivní prostředek	0,2 dílu
Dodecylamin	0,2 dílu
Voda	do 1000 dílů

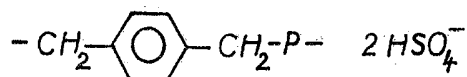
Roztok B

Dusičnan stříbrný	8,5 dílu
Voda	do 100 dílů

Před použitím jeden díl roztoku B byl smíchán s devíti díly roztoku A. Po pětiminutovém ponoření do tohoto roztoku se získá černý obraz.

Příklad 18

Připraví se vodný roztok obsahující 3 díly polymeru obsahujícího jednotky struktury

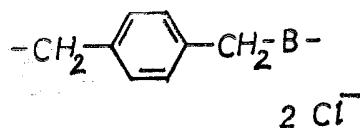


a 15 dílů polyvinylalkoholu.

Vytvořený film vytvoří na skleněné desce modrý nebo purpurový radikalkationtový obraz při expozici ultrafialovému světlu. Obraz se vyvíjí roztokem pro pokovování podle příkladu 1 za vzniku černého obrazu.

Příklad 19

Připraví se polymer z p-xylylendichloridu a 2,2'-bipyridylu. Polymer sestává z opakujících se jednotek



Polyvinylalkoholový film obsahující tento polymer rychle přesmykuje modrou barvu při expozici slunečním světlem a při ponoření do pokovovacího roztoku podle příkladu 1 se získá černý povlak.

Příklad 20

Odleje se film z roztoku obsahujícího 10 procent polyvinylalkoholu, 1 % N,N'-bisfenyl-2,7-diazapyriniumdifluoroborátu, 0,2 % amoniumchloridu, 0,5 % glukózy. Film vystavený působení světla o vlnové délce do nejméně 436 nm dává radikalkationtový

obraz, který zčerná po ponoření do pokovovacího roztoku podle příkladu 3.

Příklad 21

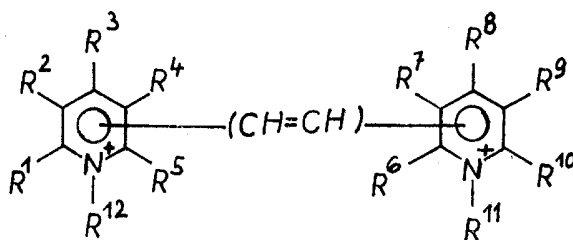
Odleje se film způsobem popsáním v pří-

kladu 20 za použití 1,2-bis(1'-methyl-4'-pyridinium)ethyldimethylsulfátu. Ve slunečním světle se získá purpurový obraz, jestliže se exponuje přes kovovou mřížku. Purpurový obraz zčerná ponořením do pokovovací lázně popsané v příkladu 3.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob aktivace organických materiálů zvláště na bázi ve vodě rozpustných nebo ve vodě bobtnajících polymerů před bezproudovým pokovováním, vyznačený tím,

že se do substrátu nebo na substrát ukládá aktivační látka odvozená od kationtu obecného vzorce:



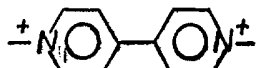
kde R^1 až R^{12} znamená atom vodíku, atom halogenu nebo organickou skupinu a n nulu nebo celé číslo.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se do substrátu nebo na substrát ukládá aktivační látka odvozená od kationtu ze skupiny zahrnující 4,4'-bipyridyliový, 4,4'-bichi-

noliniový, 1,2-bis-(4-pyridyl)ethylenový, 2,7-diazapyridiniový, 2,2'-bipyridylový nebo 4-(4'-pyridyl)pyridiniový kationt.

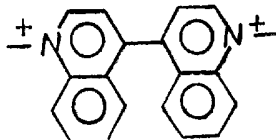
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se do substrátu nebo na substrát ukládají aktivační látky odvozené alespoň od jednoho kationtu vzorce 3 až 47

(3)



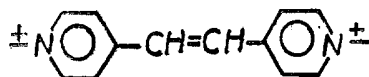
4,4'-bipyridylium (P)

(4)



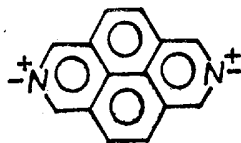
4,4'-bichinolinium (Q)

(5)



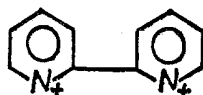
1,2-bis(4-pyridyl)-ethylen (E)

(6)



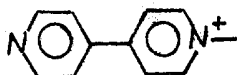
2,7-diazapyrinium (A)

(7)



2,2'-bipyridyl (B)

(8) $R-P-R_2X^-$



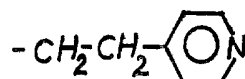
4-(4'-pyridyl)pyridinium (M)

kde R znamená:

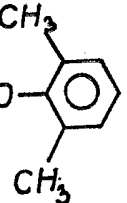
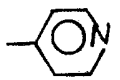
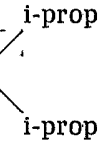
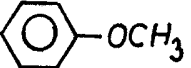
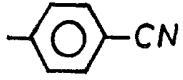
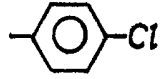
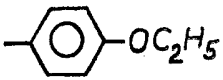
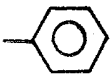
(9)

$-CH_3$, $X = Cl, Br, SiF_6, HSO_4-, CH_3SO_4-$

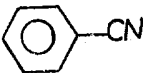
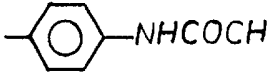
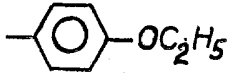
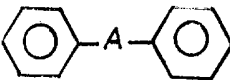
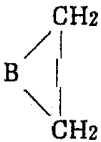
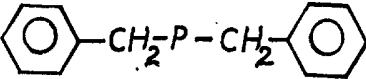
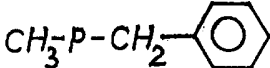
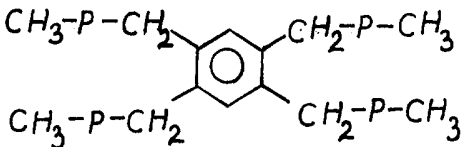
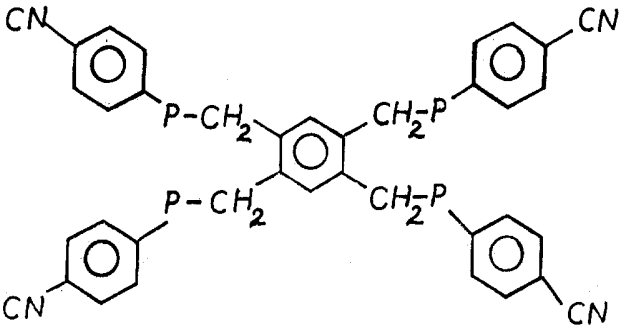
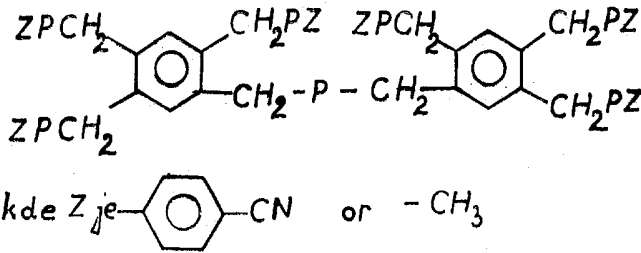
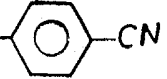
(10)



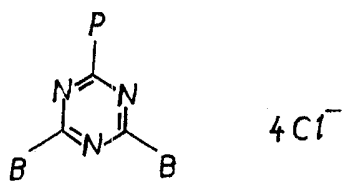
$X = Cl$

- (11) $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  X = Cl
- (12)  X = Cl
- (13) $-\text{CH}_2\text{CO}-$  X = Cl
- (14) $-\text{CH}_2-$  X = Cl
- (15)  X = Cl
- (16) $-\text{CH}_2\text{CO N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ X = Cl
- (17) $-\text{CH}_2-$  X = Cl
- (18) $-\text{CH}_2\text{CO NH}-$  X = Cl
- (19) $-\text{CH}_2\text{CO NH-t-but.}$ X = Cl
- (20) $-(\text{CH}_2)\text{CO CH}_3$ X = Br
- (21) $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ X = Cl
- (22) $-(\text{CH}_2)_n\text{CON}$  X = Cl
- (23) $-\text{CH}_2\text{CO NH}-$  X = Cl
- (24) $-\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ X = Br
- (25)  X = Cl
- (26)  X = Cl
- (27)  X = Cl
- (28)  X = Cl
- (29)  X = Cl

t-but = terciární butyl
i-prop = isopropyl

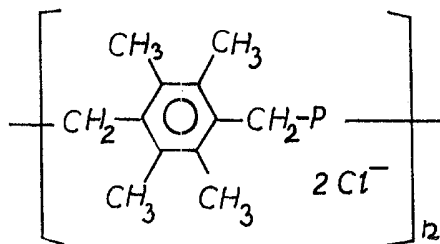
- [30] $\text{CH}_3\text{—P}$ 
dále
 $\text{M—R}' \text{X}^-$
kde R' je
- [31]  $\text{X} = \text{Cl}$
- [32]  $\text{X} = \text{Cl}$
- [33] —CH_3 $\text{X} = \text{Cl}$
- [34] $\text{CH}_3\text{—Q—CH}_3$ $(\text{CH}_3\text{SO}_4^-)_2$
- [35]  $(\text{BF}_4^-)_2$
- [36] $\text{CH}_3\text{—E—CH}_3$ $(\text{CH}_3\text{SO}_4^-)_2$
- [37]  $(\text{Cl}^-)_2$
- [38]  2—Cl
- [39]  2—Cl
- [40]  BCl^-
- [41]  8 Cl^-
- [42]  14 Cl^-
kde Z je  or —CH_3

(43)

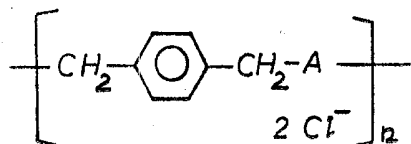


kde B je zásada jako pyridin, chinolin nebo monokvaternizovaný bipyridyl (M).

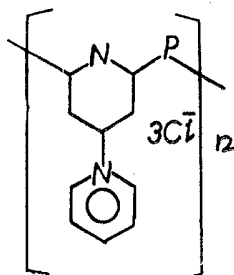
(44)



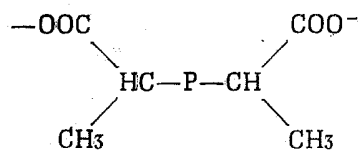
(45)



(46)



(47)



4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se substrát před ukládáním aktivační látky uvádí do styku se senzibilizátorem, kterým je roztok sloučeniny kovu ze skupiny platiny, zvláště roztok sloučeniny paládía, nebo roztok sloučeniny stříbra nebo sloučeniny zlata.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se do substrátu nebo na substrát ukládá aktivační složka odvozená od kationtu sloučeniny vzorce

