

(19)



(10) **LT 2008 082 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2008 082**

(51) Int. Cl. (2006): **C23C 18/18**
C23C 18/20

(22) Paraiškos padavimo data: **2008 10 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2010 05 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

CHEMIJOS INSTITUTAS, A. Goštauto g. 9, LT-01108 Vilnius, LT

(72) Išradėjas:

Leonas NARUŠKEVIČIUS, LT

Mykolas BARANAUSKAS, LT

Birutė ŠIMKŪNAITĖ-STANYNIENĖ, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Milda TUMKEVIČIENĖ, Patentinių paslaugų centras, UAB, J. Basanavičiaus g. 11/1, LT-03108 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Poliimido ir kitų plastikų ėsdinimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas yra susijęs su plastikų paruošimu prieš cheminę metalizaciją.

Siūlomo išradimo tikslas - būdo supaprastinimas bei poliimidų ir kitų plastikų paviršiaus paruošimo kokybės pagerinimas, nenaudojant toksiškų medžiagų.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad poliimidus ir plastikus ėsdina 1 - 2 minutes 10 - 80 °C temperatūroje, 0,005 - 0,2 M oksidatorių tirpalu 13 - 17 M sieros rūgštyje, o oksidatoriais gali būti KMnO₄, HClO₄, V₂O₅, KClO₃

POLIIMIDO IR KITŲ PLASTIKŲ ĖSDINIMO BŪDAS

Išradimas yra susijęs su plastikų paruošimu prieš cheminę metalizaciją.

Metalizuojant plastikus pirmas svarbus etapas yra plastikų ėsdinimas, įgaliojantis gauti jų paviršiaus geras adsorbcines ir adhezinės savybes. Geros paviršiaus adsorbcinės savybės garantuoja tolygų tolesnį dengimąsi metalu, adhezinės – gerą mechaninį dangos sukibimą su plastiku. Ypač sunku šias savybes suteikti poliimidams.

Yra žinomas poliimidų ėsdinimo būdas, apimantis apdorojimą šarminiais tirpalais bei plovimą ir ėsdinimo produktų šalinimą nuo poliimidų paviršiaus (žiūr. EP0511691, US4873136, EP0351622). Be to, prieš šarminį ėsdinimą dažnai poliimidus apdoroja įvairiomis, kartais labai kenksmingomis organinėmis medžiagomis, o tam reikalinga papildoma technologinė įranga (žiūr. EP0421123, US6218022, US2003070545, US4039371, US4112139, US6660062, US6218022).

Artimiausias siūlomam išradimui yra poliimidų ėsdinimo būdas, pagal kurį poliimidus prieš šarminį ėsdinimą apdoroja organinių medžiagų tirpalais, o ėsdinimo produktus nuo paviršiaus šalina ne mažesnės negu 85% sieros rūgšties tirpalu (žiūr. US4873136). Šio būdo trūkumas yra tas, kad apima daug operacijų, kurioms reikalinga sudėtinga įranga. Taip pat gautos metalo dangos sukibimas su poliimidu labai sumažėja aukštesnėje temperatūroje. Pastaroji aplinkybė yra labai svarbi, nes poliimidų plastikas skirtas naudoti padidintoje, palyginti su kitais plastikais, temperatūroje (150°C ir daugiau). Kitų plastikų sukibimą riboja jų pačių terminis atsparumas.

Siūlomo išradimo tikslas – būdo supaprastinimas bei poliimidų ir kitų plastikų paviršiaus paruošimo kokybės pagerinimas, nenaudojant toksiškų medžiagų.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad poliimidus ir plastikus ėsdina 1 – 2 minutes 10 – 80°C temperatūroje, 0,005 – 0,2M oksidatorių tirpalu 13 – 17M sieros rūgštyje, o oksidatoriais gali būti KMnO_4 , HClO_4 , V_2O_5 , KClO_3 .

Siūlomas išradimas, lyginant su artimiausiu prototipu, leidžia atsisakyti

daugiastadijinio plastikų ėsdinimo būdo, nenaudojant toksiškų, nestabilių organinių medžiagų. Naudojamų būde neorganinių oksidatorių priedų koncentracijos yra labai mažos, tai nedidina būdo savikainos. Be to, nenaudojami kancerogeniški šešiavalenčio chromo junginiai.

Siūlomame būde, poliimidą apdoroja sieros rūgštyje su KMnO_4 priedu 20 – 60 °C temperatūroje 1 – 2 min. Kuo didesnė sieros rūgšties koncentracija tuo mažesnės reikia temperatūros ir laiko. Naudojant 17M sieros rūgštį galima apdoroti tik kambario temperatūroje. Apdorojant aukštesnėje temperatūroje arba ilgesnį laiką – susilpnėja paviršinis poliimido sluoksnis ir silpnėja jo sukibimas su metalu. Apdorojant 13 M sieros rūgštimi - temperatūra turi būti ne mažesnė 60°C. Dar labiau sumažinus sieros rūgšties koncentraciją negaunamas plastiko sukibimas su metalu, be to, labai sumažėja permanganato stabilumas tirpale. Esant sieros rūgšties koncentracijai 14M ir daugiau tirpalas būna aktyvus daug ilgesnį laiką net ir 60°C temperatūroje.

Labai svarbi yra tirpalo permanganato jonų koncentracija. Geriausi rezultatai gauti esant 0,001 – 0,01 M koncentracijoms, kai metalo sukibimas su poliimidu siekia 1KN/m. Esant didesnei arba mažesnei negu optimali permanganato koncentracijai, žymiai sumažėja metalo dangos sukibimas su plastiku.

Siūlomas išradimas paaiškinamas pavyzdžiais.

Poliimido plėvelę ėsdina 13 – 17 M su MnO_4 0,0005 – 0,015 M priedu kalio, natrio arba amonio druskos pavidalu, 20 – 60 °C temperatūroje, plauna vandeniui ir aktyvuoja 1 – 2 min. kambario temperatūros tirpale, turinčiame 1g/l PdCl_2 ir 2ml/l HCl , sensibilizuoja 2 min 5g/l NaBH_4 ir 5 g/l NaOH tirpale. Po praplovimo plėvelę dengia nikeliu 20°C temperatūros tirpale, turinčiame (g/l): NiCl_2 -10, NaH_2PO_2 – 30, Na citrato – 30, NaOH – iki pH apie 10. Dengimo laikas – 5 min. Gautą cheminio nikelio dangą (tam, kad būtų galima išmatuoti dangos sukibimą su plastiku) storina žinomais elektrocheminio

nikeliavimo arba variavimo būdais. Metalų sukibimo su plastiku įvertinimui matuoja jėgą, reikalingą atplėšti 1 cm dangos pločio juostelę. Matuoja šviežiai

gautos dangos sukibimą su poliimidu ir po 7 parų kaitinimo 150°C temperatūroje.

Rezultatai pateikti 1 lentelėje

1 lentelė

Pavyzdys	H ₂ SO ₄ koncentracija (mol/l)	MnO ₄ koncentracija (mol/l)	Ėsdinimo sąlygos		Dangos sukibimas su poliimidu (kN/m)	
			Temperatūra °C	Laikas (min)	Šviežios	Po iškaitinimo (150°C, 7 paros)
1	14	0,005	20	2	1	0,8
2	15	0,005	20	1	0,9	0,7
3	14	0,005	60	1	0,9	0,8
4	13	0,005	60	2	0,8	0,6
5	17	0,005	20	1	0,7	0,5
6	14	0,0005	60	2	0,2	0,1
7	14	0,05	60	2	0,2	0,1
8	14	0,005	20	5	0,4	0,3
9	16	0,005	20	1	0,9	0,7
10	16	0	20	2	0	0
11	16	0	60	10	0	0
12	14	0,005	20	0,5	0,5	0,4

Iš 1 lentelės matyti, kad naudojant poliimido ėsdinimui 13 – 17M sieros rūgštį su 0,005 M permanganato priedu, gaunamas geras metalo dangos sukibimas su poliimidu (žiūr. 1 – 5 ir 9 pavyzdžius). Sukibimas termiškai stabilus. Naudojant ėsdinimui sieros rūgštį be permanganato priedo, sukibimas

negaunamas, nepriklausomai nuo ėsdinimo sąlygų (žiūr. 10 ir 11 pavyzdžius). Padidinus arba sumažinus permanganato jonų koncentraciją, sukibimas mažėja (6 ir 7 pavyzdžiai). Iš 8 pavyzdžio matyti, kad net ir esant optimalioms sieros rūgšties ir permanganato koncentracijoms, ilgesnis ėsdinimas blogina sukibimą. Sumažinus ėsdinimo laiką – sukibimas irgi sumažėja. Todėl optimaliomis poliimido ėsdinimo sąlygomis galima laikyti 1 – 2 min 20 – 60°C temperatūroje, esant sieros koncentracijai 13 – 17M ir permanganato koncentracijai apie 0,005M.

Siūlomą būdą galima naudoti ir kitų plastikų ėsdinimui, be to kaip priedus į sieros rūgštį be permanganato, naudoja ir kitus oksidatorius (žiūr. 2 lentelę)

2 lentelė

Pavyzdys	H ₂ SO ₄ koncentracija (mol/l)	Oksidatoriaus priedas į sieros rūgštį		Plastikas	Ėsdinimo sąlygos		Dangos sukibimas su plastikais (kN/m)
		Oksidatorius	(mol/l)		Temperatūra °C	Laikas (min)	
13	14	KMnO ₄	0,005	ABS	20	1	1,4
14	15	KMnO ₄	0,005	ABS-PC	20	2	0,7
15	16	HClO ₄	0,1	ABS	20	1	0,7
16	7	V ₂ O ₅	0,1	SP	80	2	0,4
17	7	KClO ₃	0,2	ABS	30	2	0,9

ABS – Akrilonitrilo ir butadienstirolo kopolimeras

ABS – PC – Akrilonitrilo ir butadienstirolo kopolimeras su polikarbonatu

SP – stiklo plastikas epoksidinės dervos pagrindu

Išradimo apibrėžtis

1. Poliimido ir kitų plastikų ėsdinimo būdas, apimantis poliimidų ir kitų plastikų apdorojimą H_2SO_4 , b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad poliimida ar kitą plastiką ėsdina 1 – 2 minutes 10 - 80°C temperatūroje, 0,005 – 0,2M oksidatorių tirpalu 13 – 17 M sieros rūgštyje.
2. Būdas pagal apibrėžties 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad oksidatorių tirpalai yra $KMnO_4$, $HClO_4$, V_2O_5 , $KClO_3$.