

(19)



(10) **LT 2012 042 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2012 042**

(51) Int. Cl. (2013.01): **C23C 18/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2012 06 05**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2013 12 27**

(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:

ATOTECH DEUTSCHLAND GmbH, Erasmusstrase 20, 10553 Berlin, DE

(72) Išradėjas:

Leonas NARUŠKEVIČIUS, LT

Ona GYLIENĖ, LT

Loreta TAMAŠAUSKAITĖ TAMAŠIŪNAITĖ, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

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

(54) Pavadinimas:

Plastikų paviršiaus paruošimo prieš jų cheminį metalizavimą būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas prie plastikų paviršiaus paruošimo prieš cheminį metalizavimą ir gali būti panaudotas įvairiose pramonės srityse, kur reikalingos dekoratyvinės arba funkcinės metalų dangos ant plastikų. Siūlomo išradimo tikslas yra kokybiškas plastikų paviršiaus paruošimas prieš cheminį metalizavimą kuo mažesnėmis sąnaudomis, ėsdinimo tirpalo aktyvumui išliekant stabiliu ir nenaudojant kancerogeninių ir kitaip žalingų žmogui ir aplinkai medžiagų.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad plastikų paviršiaus paruošimo prieš cheminį metalizavimą būdas, apimantis plastiko ėsdinimą neorganinės rūgšties tirpalu su oksidatoriumi, aktyvavimą paladžio druskos tirpalu, bei apdorojimą redukuojančiu arba akceleruojančiu tirpalu, siūlomame būde plastiko paviršių ėsdina 0,5-5 g/l tirpaus chlorato tirpalu 50-80 tūrio% sieros rūgštyje, kambario temperatūroje, o prieš aktyvavimą paladžio junginių tirpalu bei apdorojimą redukuojančiu arba akceleruojančiu tirpalu dar apdoroja šarminių metalų hidroksidų tirpalu; papildomai į ėsdinimo tirpalą deda 2-20 g/l kito oksidatoriaus, kurio standartinis oksidacinis potencialas viršija chlorato jonų potencialą.

PLASTIKŲ PAVIRŠIAUS PARUOŠIMO PRIEŠ JŲ CHEMINĮ METALIZAVIMĄ BŪDAS

Išradimas priskiriamas prie plastikų paviršiaus paruošimo prieš cheminį metalizavimą ir gali būti panaudotas įvairiose pramonės srityse, kur reikalingos dekoratyvinės arba funkcinės metalų dangos ant plastikinių detalių.

Tradicinį plastikų paviršiaus paruošimo prieš cheminį metalizavimą, dažniausiai cheminį nikeliavimą, būdą sudaro plastiko ėsdinimas chromo rūgšties tirpalu, po to sekantis aktyvinimas paladžio junginių joniniu arba koloidiniu tirpalu, ir galop, adsorbuotų ant plastiko paviršiaus paladžio jonų arba paladžio koloidinių dalelių atitinkamai redukavimas, dažniausiai natrio hipofosfito tirpalu, arba akceleracija rūgščiu, dažniausiai druskos rūgšties, tirpalu.

Ėsdinimas reikalingas suteikti paviršiui hidrofiliskumą, kad kitose proceso stadijose jis drėkintųsi vandeniniais tirpalais, adsorbuodamas pakankamus paladžio druskų kiekius, ir užtikrinti gerą metalo dangos sukibimą su plastikumu. Aktyvavimas su po to sekančiu redukavimu arba akceleracija atliekamas tam, kad ant plastiko paviršiaus prasidėtų cheminis metalo nusėdimas. Po to dengimasis metalu cheminio metalizavimo tirpale jau vyksta autokatalitiškai, t.y. pradžioje susiformavęs metalo sluoksnis katalizuoja tolimesnį metalo nusėdimą.

Pagrindiniai tradicinio būdo trūkumai yra chromo rūgšties ėsdinimo tirpalo kancerogeniškumas bei dažnai pasitaikantis cheminis metalo, dažniausiai nikelio, nusėdimas ant izoliuotų plastizoliu plokštelių pakabos dalių, dėl ko patiriami metalų nuostoliai tolimesniuose galvaninio dangos formavimo tirpaluose.

Artimiausias siūlomam išradimui yra plastikų paviršiaus paruošimo būdas

(žiūr. US paraiška 2005/0199587 A1), apimantis plastiko ėsdinimą rūgščiu, turinčiu 20-70 g/l kalio permanganato, tirpalu. Optimali KMnO_4 koncentracija minėtame tirpale - apie 50 g/l. Kai koncentracija mažesnė negu 20 g/l - tirpalas neefektyvus, o viršutinę koncentracijos ribą sąlygoja kalio permanganato tirpumas. Po ėsdinimo, aktyvuojama paladžio druskos tirpalu su amino priedu, o vėliau plastikas apdorojamas reduktoriaus, pavyzdžiui, borhidrido, hipofosfito ar hidrazino tirpalu. Tačiau šis būdas turi esminių trūkumų:

- pirma: esant didelei permanganato koncentracijai ėsdinimo tirpale (rekomenduojama apie 50 g/l ir esant apie 45 tūrio% fosforo rūgšties), permanganatas labai greitai suskyla, ypač padidintoje temperatūroje (tai pažymėta išradimo aprašyme). Rekomenduojama temperatūra yra 100 °F, t.y. 37 °C. Kaip parodė atlikti bandymai, šioje temperatūroje tirpalas pasidaro neveiksmingas jau po 4 - 6 valandų, t.y. nedrėkina plastiko paviršiaus ir jis metalizacijos metu pasidengia ne visu plotu, o pasidengusioje vietoje metalo sukibimas su plastikumu labai silpnas. Tirpalą tenka dažnai koreguoti naujomis nepigaus kalio permanganato porcijomis. Be to, susidaro netirpūs permanganato skilimo produktai, teršiantys metalizuojamą paviršių;
- antra: ėsdinimas permanganatiniuose tirpaluose aktyvina plastizolinės pakabų izoliacijos paviršių, kadangi ėsdinimo metu šis pasidengia ėsdinimo reakcijos produktu – mangano dioksidu. Mangano dioksidas skatina paladžio junginių adsorbciją ant plastizolio ir todėl pastarasis linkęs metalizuotis cheminio metalų nusodinimo tirpaluose. Mangano dioksido susidarymas ant įvairių paviršių būdingas bet kokios sudėties permanganatiniams ėsdinimo tirpalams. Taip lieka neišspręstas labai svarbus, tausojantis metalus toliau, sekančio galvaninio dangos storinimo metu tikslas, – plastizolinės pakabų izoliacijos nesimetalizavimas.

Siūlomo išradimo tikslas yra kokybiškas plastikų paviršiaus paruošimas prieš cheminį metalizavimą kuo mažesnėmis sąnaudomis, ėsdinimo tirpalo

aktyvumui išliekant stabiliu ir nenaudojant kancerogeninių ir kitaip žalingų žmogui ir aplinkai medžiagų.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad plastikų paviršiaus paruošimo prieš cheminį metalizavimą būdas, apimantis plastiko ėsdinimą neorganinės rūgšties tirpalu su oksidatoriumi, aktyvavimą paladžio druskos tirpalu, bei apdorojimą redukuojančiu arba akceleruojančiu tirpalu, siūlomame būde plastiko paviršių ėsdina 0,5-5 g/l tirpaus chlorato tirpalu 50-80 tūrio% sieros rūgštyje, kambario temperatūroje, o prieš aktyvavimą paladžio junginių tirpalu bei apdorojimą redukuojančiu arba akseleruojančiu tirpalu, dar apdoroja šarminių metalų hidroksidų tirpalu; papildomai į ėsdinimo tirpalą deda 2-20 g/l kito oksidatoriaus kurio standartinis oksidacinis potencialas viršija chlorato potencialą.

Šarminio metalo chloratas sudaro su sieros rūgšties molekulėmis geltonos spalvos junginį, kurio normalinio oksidacinio potencialo dydžio H_2SO_4 tirpalo terpėje pakanka reakcijai su plastikų paviršiumi kambario temperatūroje. Šios reakcijos dėka plastiko paviršius tampa hidrofilišku ir adsorbuojančiu paladžio junginius pakankamai stipriai. Geltonos spalvos chlorato ir sieros rūgšties reakcijos produktas yra paladžio katalizatoriaus nuodas. Ėsdinimo metu šis junginys įsiskverbia į plastizolinės pakabų izoliacijos paviršinius sluoksnius ir neleidžia cheminės metalizacijos tirpaluose metalui nusėsti ant plastizolio, tačiau netrukdo šiam procesui vykti ant metalizuojamo plastiko paviršiaus.

Ištirpinus ėsdinimo tirpale 1-2 g/l natrio arba kalio chlorato ir dar papildomai ištirpinus ten pat 5-10 g/l stipraus oksidatoriaus, pavyzdžiui, $NaBiO_3$, ėsdinamosios tirpalo savybės kambario temperatūroje išlieka kelias dienas ir leidžia naudoti tirpalą jo nekoreguojant. Tuo atveju, jeigu tirpale yra tik natrio arba kalio chloratas, tirpalo ėsdinamosios savybės išlieka gerokai trumpiau ir neviršija 1 paros.

Svarbus siūlomo būdo bruožas, lyginant su permanganatiniu ėsdinimu yra tas, kad gaunamos labai didelės dangų sukibimo su plastikų (adhezijos)

stiprumo reikšmės, neretai viršijančios 1,2-1,3 kg/cm. Šios reikšmės priklauso ne tik nuo ėsdinimo tirpalo sudėties ir ėsdinimo laiko (kiekvienai ėsdinimo tirpalo sudėčiai egzistuoja optimalus adhezijos atžvilgiu ėsdinimo laikas), bet ir nuo aktyvavimo tirpalo sudėties. Paprastai, panaudojant tikruosius aktyvavimo tirpalus, adhezijos reikšmės didesnės, negu koloidinių aktyvavimo tirpalų atveju.

Ėsdinimo tirpalą gauna sekančiu būdu:

I 300 ml dejonizuoto vandens supila maišant 700 ml koncentruotos sieros rūgšties, leidžia tirpalui atvėsti. Po to tirpale ištirpina 2 g kalio chlorato ir dar papildomai 10 g natrio perchlorato. Tirpalas paruoštas naudojimui.

Kada tirpalo pagaminimui naudoja daugiau vandens, negu 50 tūrio%, lyginant su sieros rūgštimi, geltonos spalvos oksiduojantis plastiką junginys tarp chlorato jonų ir sieros rūgšties molekulių nesusidaro, todėl tirpale vandens gali būti ne daugiau, negu 50 tūrio%.

Kai tirpalo pagaminimui naudoja vandens mažiau, negu 20 tūrio %, lyginant su sieros rūgštimi, plastikų paviršius ėsdinimo metu suardomas dėl per didelės sieros rūgšties koncentracijos, ir todėl sukibimo tarp cheminio nikelio dangos ir plastiko nebegauname.

Jeigu tirpale ištirpina mažiau kalio chlorato, negu 0,5 g/l, plastiką ėsdinti tenka ilgiau negu 15 min ir todėl tokia koncentracija nepriimtina.

Jeigu tirpale ištirpina kalio chlorato daugiau negu 5 g/l, plastiką ėsdinant minimalų laiką, t.y. 2-3 min, pasireiškia jo perėsdinimas, dėl ko sukibimo stiprumas žymiai mažesnis, todėl tokia didelė chlorato koncentracija taip pat nepriimtina.

Pavyzdžiai

Plastikus ABS (akrilo-nitril butadien-stirolu kopolimeras) ir PC/ABS (55 % akrilo-nitril butadien-stirolu kopolimeru ir 45 % polikarbonatu mišinys) ėsdina pagal JAV paraišką patentui 2005/0199587 A1: 45 tūrio% fosforu rūgštyje, turinčioje 50 g/l KMnO_4 esant 37 °C temperatūrai 5 min (ABS plastikui) arba 15 min (PC/ABS plastikui) arba ėsdina 1-12 min 0,5-5 g/l KClO_3 ir 2-20 g/l papildomo oksidatoriaus turinčioje 50-80 tūrio% sieros rūgštyje, 20 °C temperatūroje. Po ėsdinimo plastikus pamerkia 1-2 min į kambario temperatūros neutralizavimo tirpalą, turintį 10 g/l NaOH ir toliau aktyvuoja tikrajame (5 min esant 20 °C temperatūrai) arba koloidiniame (2 min esant 35 °C) paladžio junginių tirpale (koloidinis tirpalas yra kompanijos DOW Chemicals firminis tirpalas). Tikrajame tirpale PdCl_2 koncentracija yra 0,1 g/l, tirpalo pH 2,7. Po aktyvacijos tikrajame Pd tirpale plastikus išlaiko 5 min esant 60 °C temperatūrai tirpale, turinčiame 20 g/l natrio hipofosfito, kai tirpalo pH 9. Po aktyvacijos firminiame koloidiniame tirpale, plastikus apdoroja 2 min kompanijos DOW Chemicals firminiame akceleravimo tirpale, esant 40 °C temperatūrai. Po to plastikus dengia cheminiu nikelio pagal kompanijos DOW Chemicals technologiją „Niposit-PM“. Dengimosi kokybę vertina pagal tai, ar visas plastiko paviršius dengiasi, ar nesidengia plastizoliu izoliuota pakabos dalis ir koks dangos sukibimo su plastikų stiprumas (adhezija). Adhezijai įvertinti Ni dangos sluoksnis storinamas galvaninėje variavimo vonioje ir matuojama jėga, reikalinga atplėšti 1 cm pločio dangos juostelei nuo plastiko (kg/cm). ABS pavyzdžiams ėsdinimo laikas permanganatiniame tirpale buvo 5 min, PC/ABS pavyzdžiams – 15 min. Visiems pavyzdžiams ėsdinimo laikas chloratiniame tirpale buvo 5 min. Plastikų paruošimo metalizacijai sąlygos ir metalizacijos (cheminio nikeliavimo) rezultatai pateikti lentelėje.

Lentelė

Pvz. Nr.	Plastikas	Rūgštis ir jos tūrio % koncentracija esdiniamo tirpale	Pagrindinis esdintojo oksidatorius ir jo koncentracija, g/l	Plastikas pasidengė pilnai (+) nepilnai (-)	Plastizolinė pakabos izoliacija dalinai pasidengė (+) nepasidengė (-)	Gautos adhezijos reikšmės (kg/cm)
1	ABS	H ₃ PO ₄ , 45	KMnO ₄ , 50	+	+	0,5-0,7
2	ABS	H ₂ SO ₄ , 70	KClO ₃ , 2	+	-	1,0-1,3
3*	ABS	H ₃ PO ₄ , 45	KMnO ₄ , 50	+	+	0,2-0,3
4*	ABS	H ₂ SO ₄ , 70	KClO ₃ , 2	+	-	0,8-1,0
5	PC/ABS	H ₃ PO ₄ , 45	KMnO ₄ , 50	-	+	-
6	PC/ABS	H ₂ SO ₄ , 70	KClO ₃ , 2	+	-	0,7-0,9
7*	PC/ABS	H ₃ PO ₄ , 45	KMnO ₄ , 50	+	+	0,1-0,3
8*	PC/ABS	H ₂ SO ₄ , 70	KClO ₃ , 2	+	-	0,5-0,7
9	ABS	H ₂ SO ₄ , 70	KClO ₃ , 0,2	-	-	-
10	ABS	H ₂ SO ₄ , 70	KClO ₃ , 8	+	-	-0,1-0,3
11	PC/ABS	H ₂ SO ₄ , 70	KClO ₃ , 0,3	-	-	-
12	PC/ABS	H ₂ SO ₄ , 70	KClO ₃ , 10	+	-	-0-0,2
13	ABS	H ₂ SO ₄ , 45	KClO ₃ , 2	-	-	-
14	ABS	H ₂ SO ₄ , 85	KClO ₃ , 2	+	-	-0-0,2

* Aktyvavimas koloidiniame DOW firmos tirpale (likusieji aktyvuoti joniniame aktyvavimo tirpale)

Iš pateiktų 1-4 pavyzdžių matosi, kad permanganatinio esdinimo atveju plastizolinė pakabos izoliacija dalinai pasidengia cheminiu nikeliu, tuo tarpu

chloratinio ėsdinimo atveju plastizolinė izoliacija išlieka švari. Be to, tiek naudojant joninį aktyvavimo tirpalą, tiek koloidinį, gaunamos Ni dangos adhezijos su ABS plastikų reikšmės gerokai aukštesnės chloratinio ėsdinimo atveju.

PC/ABS plastiko cheminio nikeliavimo atveju (pavyzdžiai 5-8) stebimi tie patys rezultatai – chloratinio ėsdinimo atveju plastizolinė pakabos izoliacija visiškai nepasidengia, o gaunamos adhezijos reikšmės gerokai aukštesnės, ypač jeigu naudojamas joninis aktyvavimo tirpalas.

Tuo atveju, jeigu KClO_3 koncentracija ėsdinimo tirpale nesiekia 0,5 g/l, ABS plastikas nepasidengia cheminiu nikeliu arba pasidengia nepilnai (9 pavyzdys). Tuo atveju, jeigu KClO_3 koncentracija viršija 5 g/l (10 pavyzdys), po 5 min. ėsdinimo ABS plastikas yra perėsdintas, todėl adhezijos su chemine Ni danga reikšmė yra gerokai mažesnė (nepakankama praktiniam panaudojimui). Analogiški rezultatai išėjus iš rekomenduojamų KClO_3 koncentracijos ribų gaunami ir PC/ABS plastiko metalizacijos atveju (11-12 pavyzdžiai).

Tuo atveju, jeigu ėsdinimo tirpale H_2SO_4 tūrio % koncentracija mažesnė negu 50, ėsdintojas yra nepakankamai efektyvus, ir todėl plastikas nepasidengia cheminiu nikeliu arba pasidengia nepilnai (13 pavyzdys). Kai H_2SO_4 tūrio % koncentracija viršija 80 (14 pavyzdys), plastikas perėsdinamas ir todėl cheminio nikelio dangos sukibimas su plastikų nepakankamas.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Plastikų paviršiaus paruošimo prieš cheminį metalizavimą būdas, apimantis plastiko ėsdinimą neorganinės rūgšties tirpalu su oksidatoriumi, aktyvavimą paladžio druskos tirpalu, bei apdorojimą redukuojančiu arba akceleruojančiu tirpalu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad plastiko paviršių ėsdina 0,5-5 g/l tirpaus chlorato tirpalu 50-80 tūrio% sieros rūgštyje, kambario temperatūroje, o prieš aktyvavimą paladžio junginių tirpalu bei apdorojimą redukuojančiu arba akceleruojančiu tirpalu, dar apdoroja šarminių metalų hidroksidų tirpalu .
2. Būdas pagal apibrėžties 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į ėsdinimo tirpalą , papildomai įveda 2-20 g/l kito oksidatoriaus, kurio standartinis oksidacinis potencialas viršija chlorato jonų potencialą.