

(19)



(10) **LT 2012 110 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2012 110**

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

(22) Paraiškos padavimo data: **2012 12 07**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2014 07 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:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GmbH, Erasmusstrasse 20, 10553 Berlin, DE**

(72) Išradėjas:

**Leonas NARUŠKEVIČIUS, LT**

**Danas BUDILOVSKIS, 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, naudojant karštą chloratinį ėsdinimo tirpalą, ir tuo išsaugant aukštą nikelio dangos sukibimo su plastikų reikšmes. Tikslas pasiekiamas tuo, kad plastikų paviršiaus paruošimo prieš jų cheminį metalizavimą būdas, apimantis paviršiaus ėsdinimą chlorato jonų ir papildomo oksidatoriaus turinčiame sieros rūgšties tirpale ir po jo sekantį apdorojimą šarminio metalo hidroksidų turinčiame tirpale, aktyvavimą paladžio druskos tirpale bei apdorojimą redukuojančiame arba akceleruojančiame tirpale, papildomai į ėsdinimo tirpalą įveda 0,1-8 g/l vanadžio junginio, o ėsdinimą atlieka 20-65 °C temperatūroje.

## 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 būdą, dažniausiai cheminį nikeliavimą, sudaro ėsdinimas chromo rūgšties tirpale, po to sekantis aktyvinimas paladžio junginių joniniame arba koloidiniame tirpale ir adsorbuotų ant plastiko paviršiaus paladžio jonų arba paladžio koloidinių dalelių atitinkamai redukavimas dažniausiai natrio hipofosfito tirpale arba akceleracija rūgščiame, dažniausiai druskos rūgšties, tirpale.

Ėsdinimas reikalingas suteikti paviršiui hidrofiliškumą, 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 inicijuoti cheminio metalo nusėdimo ant plastiko pradžią. Po to dengimasis metalu cheminio metalizavimo tirpale jau vyksta autokatalitiškai, t.y. išsėdęs iš tirpalo metalas katalizuoja tolimesnį metalo nusėdimą.

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

Artimiausias siūlomam išradimui yra plastikų paviršiaus paruošimo būdas (žiūr. LR išradimo paraiška 2012 042, padavimo data 2012-06-05), apimantis plastiko ėsdinimą kambario temperatūros 0,5-5 g/l tirpaus chlorato tirpale 50-80 tūrio % sieros rūgštyje ir po to sekantį apdorojimą šarminių metalų hidroksidų tirpale. Ėsdinimo tirpalas papildomai turi, be chlorato, kito

oksidatoriaus, kurio standartinis oksidacinis potencialas viršija chlorato jonų potencialą. Po apdorojimo šarminių metalų hidroksidų tirpale plastikas aktyvuojamas paladžio junginių tirpale, toliau išlaikomas redukuojančiame arba akseleruojančiame tirpale ir nikeliuojamas cheminio nikeliavimo tirpale. Būdo teigiami bruožai yra didelės nikelio dangos su plastikų sukibimo reikšmės ir tai, kad plastizoliu padengta plastikų detalizavimo įranga išlieka nepasidengusi nikelio danga.

Būdo trūkumas - ėsdinimo tirpalo savybė absorbuoti iš aplinkos oro vandens garus ir tokiu būdu prasiskiedžiant, praranda efektyvaus ėsdinimo savybes. Šios problemos sprendimo būtų ėsdinimo tirpalo temperatūros didinimas iki lygio, kai oro drėgmės absorbciją kompensuoja vandens garavimas iš tirpalo. Tačiau tais atvejais, kai ėsdinimo tirpalo temperatūra viršija 30 °C, gaunamos nikelio dangos sukibimo su plastikų reikšmės yra žymiai mažesnės ir netgi gali kristi iki nulio.

Siūlomo išradimo tikslas yra kokybiškas plastikų paviršiaus paruošimas prieš cheminį metalizavimą, naudojant karštą chloratinį ėsdinimo tirpalą, ir tuo išsaugant aukštas nikelio dangos sukibimo su plastikų reikšmes.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad plastikų paviršiaus paruošimo prieš jų cheminį metalizavimą būdas, apimantis paviršiaus ėsdinimą chlorato jonų ir papildomo oksidatoriaus turinčiame sieros rūgšties tirpale ir po jo sekantį apdorojimą šarminio metalo hidroksidų turinčiame tirpale, aktyvavimą paladžio druskos tirpale bei apdorojimą redukuojančiame arba akseleruojančiame tirpale, papildomai į ėsdinimo tirpalą įveda 0,1-8 g/l vanadžio junginio, o ėsdinimą atlieka 20-65 °C temperatūroje.

Įeinantis į ėsdinimo tirpalo sudėtį vanadžio junginys dalyvauja plastiko ėsdinimo procese tiek kaip papildomas plastiko paviršių oksiduojantis agentas, tiek kaip katalizatorius chlorato jonų oksiduojamajam veikimui.

Turintį vanadžio junginio ėsdinimo tirpalą naudoja esant 20-65 °C temperatūrai, o gaunamų ant plastiko nikelio dangų adhezijos reikšmės yra ne žemesnės, negu prototipo. Be to, toks tirpalas, naudojant jį aukštesnės temperatūros, gali būti labiau praskiestas sieros rūgštis atžvilgiu ir todėl pigesnis ir saugesnis darbe.

Svarbus siūlomo būdo bruožas, besiskiriantis nuo prototipo, yra galimybė efektyviau ėsdinti liedinimo alyvomis užterštus plastikų paviršius, kadangi aukštoje temperatūroje liedinimo alyvas chemiškai suardo (oksiduoja) ėsdinimo tirpalo komponentai ir alyvos nebetrukdo ėsdinimo procesui.

## Pavyzdžiai

Plastikus ABS (akrilo-nitril butadien-stirolų kopolimeras) ir PC/ABS (55 % akrilo-nitril butadien-stirolų kopolimero ir 45 % polikarbonato mišinys) ėsdina 5 min 1-20 g/l  $\text{KClO}_3$  ir 10 g/l papildomo oksidatoriaus  $\text{KJO}_4$  turinčioje 30-70 tūrio % sieros rūgštyje 20 °C, 40 °C ir 65 °C temperatūroje arba ėsdina tokios pat kompozicijos tirpale tomis pat sąlygomis, tačiau į tirpalą papildomai įvedus 0,1-10 g/l tirpaus vanadžio junginio. Po ėsdinimo plastikus pamerkia 2 min į kambario temperatūros neutralizavimo tirpalą, turintį 10 g/l NaOH ir toliau aktyvuoja tikrajame (5 min esant 20 °C temperatūrai) paladžio junginių tirpale. Tikrajame tirpale  $\text{PdCl}_2$  koncentracija yra 0,1 g/l, tirpalo pH 2,7. Po aktyvacijos tikrajame Pd tirpale plastikus išlaiko 5 min esant 60 °C temperatūrai bei turinčiame 20 g/l natrio hipofosfito, pH 9. Po to plastikus dengia cheminiu nikeliu pagal kompanijos DOW Chemicals technologiją „Niposit-PM“. Dengimosi kokybę vertina pagal dangos sukibimo su plastikų stiprumą (adheziją). Adhezijai įvertinti Ni dangos sluoksnis storinamas galvaninėje variavimo vonioje ir matuojama jėga, reikalinga atplėšti 1 cm pločio dangos juostelei nuo plastiko (kg/cm). Plastikų paruošimo metalizacijai sąlygos ir metalizacijos (cheminio nikeliavimo) rezultatai pateikti Lentelėje.

Iš pateiktų 1 ir 2 pavyzdžių matosi, kad ėsdinimo tirpalas, neturintis savo sudėtyje vanadžio junginių, ABS plastiko ėsdinimui gali būti naudojamas tik

kambario temperatūroje. Esant aukštesnei ėsdinimo tirpalo temperatūrai, pavyzdžiui 40 °C, gaunamų ant ABS Ni dangų adhezija yra artima nuliui. Tuo atveju, jeigu ėsdinimo tirpale yra vanadžio junginio (3 ir 4 pavyzdžiai) Ni dangos adhezija su ABS ėsdinant aukštesnės temperatūros tirpale yra ne mažesnė negu nesant tirpale vanadžio junginio ir ėsdinant kambario temperatūroje. Iš pateiktų 5, 6 ir 7 pavyzdžių matosi, kad tie patys dėsningumai esant arba nesant ėsdinimo tirpale vanadžio junginio, pasireiškia ir ėsdinant PC/ABS plastiką. Iš 8, 9, 10 ir 11 pavyzdžių duomenų matosi, kad sieros rūgšties koncentracija ėsdinimo tirpale gali būti sumažinta iki 30 tūrio %, jeigu ėsdinama 65 °C temperatūroje. Tačiau sieros rūgšties koncentraciją mažinti labiau negu iki 30 tūrio % neverta, nes Ni dangos adhezija ant plastikų, net ir esant 30 tūrio % , pastebimai mažesnė. 12 ir 13 pavyzdžiai liudija, kad vanadžio junginio koncentraciją ėsdinimo tirpale mažinti labiau negu 0,1 g/l arba didinti labiau negu 8 g/l netikslinga, nes gaunamos pastebimai mažesnės Ni dangos adhezijos reikšmės.

Visų 13 pavyzdžių atveju plastiko pavyzdžiai Ni danga pasidengė pilnai, o Ni danga ant plastizolinių įrangos dalių nesiformavo.

Lentelė

| Pv<br>z.<br>Nr | Plastikas | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>koncentracija<br>ėsdinimo<br>tirpale,<br>tūr. % | KClO <sub>3</sub><br>koncentracija<br>ėsdinimo<br>tirpale, g/l | Ėsdinimo<br>temperatūra,<br>°C | Vanadžio<br>junginys ir jo<br>koncentracija<br>ėsdinimo<br>tirpale, g/l | Gautos<br>adhezijos<br>reikšmės,<br>kg/cm |
|----------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1              | ABS       | 66                                                                                | 2                                                              | 20                             | -                                                                       | 1,0-1,3                                   |
| 2              | ABS       | 66                                                                                | 2                                                              | 40                             | -                                                                       | 0-0,1                                     |
| 3              | ABS       | 66                                                                                | 2                                                              | 40                             | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 0,5                                     | 1,1-1,3                                   |
| 4              | ABS       | 66                                                                                | 2                                                              | 65                             | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 0,5                                     | 1,3-1,4                                   |

|    |        |    |    |    |                                     |         |
|----|--------|----|----|----|-------------------------------------|---------|
| 5  | PC/ABS | 66 | 2  | 20 | -                                   | 0,7-0,9 |
| 6  | PC/ABS | 66 | 2  | 65 | -                                   | 0-0,1   |
| 7  | PC/ABS | 66 | 2  | 65 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 0,5 | 0,9-1,1 |
| 8  | ABS    | 40 | 10 | 65 | NaVO <sub>3</sub> , 1,0             | 1,0-1,2 |
| 9  | PC/ABS | 40 | 10 | 65 | NaVO <sub>3</sub> , 1,0             | 0,7-0,9 |
| 10 | ABS    | 30 | 10 | 65 | NaVO <sub>3</sub> , 1,0             | 0,5-0,7 |
| 11 | PC/ABS | 30 | 10 | 65 | NaVO <sub>3</sub> , 1,0             | 0,3-0,5 |
| 12 | ABS    | 66 | 2  | 65 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 0,1 | 1,0-1,3 |
| 13 | ABS    | 66 | 2  | 65 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 8,0 | 0,8-1,0 |

## IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Plastikų paviršiaus paruošimo prieš jų cheminį metalizavimą būdas, apimantis paviršiaus ėsdinimą chlorato jonų ir papildomo oksidatoriaus turinčiame sieros rūgšties tirpale ir po jo sekantį apdorojimą šarminio metalo hidroksidų turinčiame tirpale, aktyvavimą paladžio druskos tirpale bei apdorojimą redukuojančiame arba akceleruojančiame tirpale, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į ėsdinimo tirpalą papildomai įveda 0,1-8 g/l vanadžio junginio, o ėsdinimą atlieka 20-65 °C temperatūroje.