



(11) **EP 3 940 110 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.01.2022 Patentblatt 2022/03

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 18/12 ^(2006.01) **C23C 18/08** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20185479.1**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C23C 18/1216; C23C 18/08; C23C 18/1295

(22) Anmeldetag: **13.07.2020**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG**
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **SIEVI, Robert**
63450 Hanau (DE)
• **GOCK, Michael**
63450 Hanau (DE)
• **WALTER, Richard**
63450 Hanau (DE)

(74) Vertreter: **Heraeus IP**
Heraeus Business Solutions GmbH
Intellectual Property
Heraeusstraße 12-14
63450 Hanau (DE)

(54) **ZUBEREITUNGEN VON EDELMETALLKOMPLEXEN**

(57) Zubereitung enthaltend:
(A) 30 bis 90 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels,
(B) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Edelmetallkomplexes mit Diolefin- und C6-C18-Monocarboxylatligen aus ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallkomplexen vom Typ $[LPd[O(CO)R1]X]_n$, $[LRh[O(CO)R1]]_m$ und $[LIr[O(CO)R1]]_m$, wobei L eine als

Diolefinligand fungierende Verbindung bedeutet, wobei X ausgewählt ist unter Bromid, Chlorid, Iodid und $-O(CO)R2$, wobei $-O(CO)R1$ und $-O(CO)R2$ gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste bedeuten, und wobei n eine ganze Zahl ≥ 1 und m eine ganze Zahl ≥ 2 ist, und
(C) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Additivs.

EP 3 940 110 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zubereitungen von Edelmetallkomplexen und die Verwendung der Zubereitungen zur Herstellung von Edelmetall umfassenden Schichten auf Substraten.

[0002] WO90/07561 A1 offenbart Platinkomplexe der Formel $LM[O(CO)R]_2$, wobei L für einen stickstofffreien cyclischen Polyolefinliganden, bevorzugt Cyclooctadien (COD) oder Pentamethylcyclopentadien, und M für Platin oder Iridium steht, und wobei R Benzyl, Aryl oder Alkyl mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Phenyl bedeutet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Zubereitungen zu finden, welche zur Herstellung Edelmetall umfassender Schichten insbesondere auch auf temperaturempfindlichen Substraten verwendet werden können.

[0003] Die Aufgabe kann gelöst werden durch Bereitstellung von Zubereitungen von Edelmetallkomplexen des Palladiums, des Rhodiums respektive des Iridiums jeweils mit Diolefin- und C6-C18-Monocarboxylatliganden. Genauer gesagt, bereitgestellt werden Zubereitungen enthaltend oder bestehend aus:

(A) 30 bis 90 Gew.-% (Gewichts-%) mindestens eines organischen Lösemittels,

(B) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Edelmetallkomplexes mit Diolefin- und C6-C18-Monocarboxylatliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallkomplexen vom Typ $[LPd[O(CO)R]_2X]_n$, $[LRh[O(CO)R]_2]_m$ und $[LIr[O(CO)R]_2]_m$, wobei L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung bedeutet, wobei X ausgewählt ist unter Bromid, Chlorid, Iodid und $-O(CO)R_2$, wobei $-O(CO)R_1$ und $-O(CO)R_2$ gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyl-essigsäurerests, bedeuten, und wobei n eine ganze Zahl ≥ 1 und m eine ganze Zahl ≥ 2 ist, und

(C) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Additivs.

[0004] Der hierin verwendete Ausdruck "als Diolefinligand fungierende Verbindung" bezieht sich auf eine Verbindung, die in den Edelmetallkomplexen ihre beiden oder zwei ihrer olefinischen Doppelbindungen mit einem Edelmetallzentralatom komplexbildend oder mit zwei Edelmetallzentralatomen in verbrückender Weise komplexbildend bereitstellt.

[0005] Im Falle mehrkerniger Edelmetallkomplexe bedeuten die Zahlen n und m im Allgemeinen eine ganze Zahl beispielsweise im Bereich von 2 bis 5. Anders ausgedrückt, ganzzahliges $n > 1$ liegt im Allgemeinen im Bereich von 2 bis 5; insbesondere ist n dann gleich 2 und es handelt sich bei den Edelmetallkomplexen dann um zweikernige Palladiumkomplexe. Auch ganzzahliges m liegt im Allgemeinen im Bereich von 2 bis 5; insbesondere ist m dann gleich 2 und es handelt sich bei den Edelmetallkomplexen dann um zweikernige Rhodium- oder Iri-

diumkomplexe.

[0006] In den erfindungsgemäßen Zubereitungen liegt der Bestandteil (B) gelöst in Bestandteil (A) vor. Bei Vorhandensein des optionalen Bestandteils (C) in einer erfindungsgemäßen Zubereitung, so liegt auch dieser Bestandteil (C) bevorzugt gelöst in Bestandteil (A) vor. Mit anderen Worten, bei Fehlen des optionalen Bestandteils (C) handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen um organische Lösungen, genauer gesagt um echte, d.h. nichtkolloidale organische Lösungen; bei Vorhandensein des optionalen Bestandteils (C) in der bevorzugten Form, d.h. in im Bestandteil (A) gelöster Form, gilt das Gleiche.

[0007] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten 30 bis 90 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels (A). Das oder die organischen Lösemittel können aus einer Vielzahl üblicher organischer Lösemittel ausgewählt sein, da die Edelmetallkomplexe gut bis unbegrenzt in solchen organischen Lösemitteln löslich sind. Zweckmäßigerweise sind das oder die organischen Lösemittel unter den Verarbeitungsbedingungen der erfindungsgemäßen Zubereitungen im Wesentlichen flüchtig, insbesondere gilt dies für das Stadium nach Applikation einer erfindungsgemäßen Zubereitung auf ein Substrat. Im Allgemeinen liegen die Siedepunkte des oder der organischen Lösemittel im Bereich von 50 bis 200°C oder höher, beispielsweise 50 bis 300°C. Beispiele für organische Lösemittel (A) umfassen Aliphaten und Cycloaliphaten jeweils mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen; Halogenkohlenwasserstoffe wie Di-, Tri- und Tetrachlormethan; Aromaten; Araliphaten wie Toluol oder Xylol; Alkohole wie Ethanol, n-Propanol und Isopropanol; Ether; Glykolether wie Mono-C1-C4-alkylglykolether und Di-C1-C4-alkylglykolether, beispielsweise Ethylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Ethylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Diethylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Diethylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Propylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Propylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Dipropylenglykolmono-C1-C4-alkylether und Dipropylenglykoldi-C1-C4-alkylether; Ester mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen; und Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon. Araliphaten wie Toluol oder Xylol, Alkohole wie Ethanol, n-Propanol und Isopropanol und Glykolether wie Mono-C1-C4-alkylglykolether und Di-C1-C4-alkylglykolether, beispielsweise Ethylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Ethylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Diethylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Diethylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Propylenglykolmono-C1-C4-alkylether, Propylenglykoldi-C1-C4-alkylether, Dipropylenglykolmono-C1-C4-alkylether und Dipropylenglykoldi-C1-C4-alkylether sind dabei bevorzugt. Besonders bevorzugt besteht Bestandteil (A) respektive das mindestens eine organische Lösemittel (A) aus mindestens einem Alkohol, speziell mindestens einem der beispielhaft genannten Alkohole, und/oder aus mindestens einem Glykolether, speziell mindestens einem der beispielhaft genannten Glykolether. Insbesondere bevorzugt als Bestandteil (A) sind entsprechende Mischun-

gen aus 30 bis 70 Gewichtsanteilen Alkohol und dem zu 100 Gewichtsanteilen fehlenden Gewichtsanteil Glykolether.

[0008] Wie schon gesagt, enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Bestandteil (B) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Edelmetallkomplexes mit Diolefin- und C6-C18-Monocarboxylatliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallkomplexen vom Typ $[LPd[O(CO)R1]X]_n$, $[LRh[O(CO)R1]]_m$ und $[Llr[O(CO)R1]]_m$, wobei L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung bedeutet, wobei X ausgewählt ist unter Bromid, Chlorid, Iodid und -O(CO)R2, wobei -O(CO)R1 und -O(CO)R2 gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests, bedeuten, und wobei n eine ganze Zahl ≥ 1 und m eine ganze Zahl ≥ 2 ist.

[0009] Der dem mindestens einen Edelmetallkomplex entstammende Edelmetallgehalt einer erfindungsgemäßen Zubereitung kann beispielsweise im Bereich von 2,5 bis 25 Gew.-% liegen.

[0010] Bei der Ausführungsform einkerniger Palladiumkomplexe vom Typ $[LPd[O(CO)R1]X]$ handelt es sich bei L um eine am Palladiumzentralatom als Diolefinligand fungierende Verbindung; X bedeutet Bromid, Chlorid, Iodid oder -O(CO)R2; und -O(CO)R1 und -O(CO)R2 bedeuten gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests. n ist hier gleich 1.

[0011] Bei einer bevorzugten Ausführungsform zweier oder mehrkerniger Palladiumkomplexe vom Typ $[LPd[O(CO)R1]X]_n$ bedeutet L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung; X bedeutet Bromid, Chlorid, Iodid oder -O(CO)R2; n bedeutet 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 2; und -O(CO)R1 und -O(CO)R2 bedeuten gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests.

[0012] Bei einer bevorzugten Ausführungsform zweier oder mehrkerniger Edelmetallkomplexe vom Typ $[LRh[O(CO)R1]]_m$ respektive $[Llr[O(CO)R1]]_m$ bedeutet L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung; m bedeutet 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 2; und -O(CO)R1 bedeutet einen nichtaromatischen C6-C18-Monocarbonsäurerest, bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests.

[0013] Besagte Edelmetallkomplexe können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen in individualisierter aber auch in vergesellschafteter Form vorliegen, also alleine oder auch als Gemisch mehrerer verschiedener Spezies. So können Palladiumkomplexe in individualisierter oder in vergesellschafteter Form, also alleine oder als Gemisch mehrerer verschiedener Spezies jeweils vom Typ $[LPd[O(CO)R1]X]_n$ in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorliegen. Es können auch Rhodiumkomplexe in individualisierter oder in vergesellschafteter Form, also alleine oder als Gemisch mehrerer verschiedener Spezies jeweils vom Typ $[LRh[O(CO)R1]]_m$ in den

erfindungsgemäßen Zubereitungen vorliegen. Nicht anders können auch Iridiumkomplexe in individualisierter oder in vergesellschafteter Form, also alleine oder als Gemisch mehrerer verschiedener Spezies jeweils vom Typ $[Llr[O(CO)R1]]_m$ in den erfindungsgemäßen Zubereitungen vorliegen. Mit anderen Worten, Bestandteil (B) kann Verbindungen vom Typ $[LPd[O(CO)R1]X]_n$ und/oder vom Typ $[LRh[O(CO)R1]]_m$ und/oder vom Typ $[Llr[O(CO)R1]]_m$ umfassen; Bestandteil (B) kann demnach Verbindungen nur eines der, zweier der oder aller drei hier offenbarten Typen umfassen, wobei der jeweilige Typ in nur einer individuellen Form (individualisiert) oder in mehr als einer individuellen Form (vergesellschaftet) vertreten sein kann. Der hier in diesem Zusammenhang verwendete Begriff "individuelle Form" bezeichnet den Formeltyp mit konkretem Index n respektive m; beispielsweise ist $[LRh[O(CO)R1]]_2$ die individuelle Form des allgemeinen Typs $[LRh[O(CO)R1]]_m$ mit m = 2.

[0014] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch Platinverbindungen vom Typ $[LPt[O(CO)R1]X]_n$ umfassen. n hat in solchen Platinkomplexen die gleiche Bedeutung wie in den Palladiumkomplexen vom Typ $[LPd[O(CO)R1]X]_n$. Solche Platinverbindungen sind offenbart in der PCT-Anmeldung mit dem Anmeldeaktenzeichen PCT/EP2020/068465.

[0015] Beispiele für Diolefine respektive für Verbindungen vom Typ L, welche befähigt sind als Diolefinligand zu fungieren, umfassen Kohlenwasserstoffe wie COD (1,5-Cyclooctadien), NBD (Norbornadien), COT (Cyclooctatetraen) und 1,5-Hexadien, insbesondere COD und NBD. Bevorzugt handelt es sich um reine Kohlenwasserstoffe; die Anwesenheit von Heteroatomen beispielsweise auch in Form funktioneller Gruppen ist jedoch auch möglich.

[0016] X kann Bromid, Chlorid, Iodid oder -O(CO)R2 bedeuten, bevorzugt bedeutet es Chlorid oder -O(CO)R2, insbesondere -O(CO)R2.

[0017] Die jeweils nichtaromatischen Monocarbonsäurereste -O(CO)R1 und -O(CO)R2 bedeuten gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, jeweils bevorzugt mit Ausnahme eines Phenyllessigsäurerests. Der in diesem Zusammenhang verwendete Begriff "nichtaromatisch" schließt rein aromatische Monocarbonsäurereste aus, nicht jedoch araliphatische Monocarbonsäurereste, deren Carboxylfunktion(en) an aliphatischen Kohlenstoff gebunden ist/sind. -O(CO)R1 als auch -O(CO)R2 bedeuten bevorzugt keinen Phenyllessigsäurerest. Bevorzugt bedeuten -O(CO)R1 und -O(CO)R2 gleiche nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste, dabei jedoch bevorzugt keine Phenyllessigsäurereste. Bevorzugt unter den nichtaromatischen C6-C18-Monocarbonsäureresten sind Monocarbonsäurereste mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, d.h. nichtaromatische C8-C18-Monocarbonsäurereste.

[0018] Beispiele für nichtaromatische C6-C18- oder die bevorzugten C8-C18-Monocarbonsäuren mit Resten -O(CO)R1 respektive -O(CO)R2 umfassen die isomeren

Hexansäuren einschließlich n-Hexansäure, die isomeren Heptansäuren einschließlich n-Heptansäure, die isomeren Octansäuren einschließlich n-Octansäure und 2-Ethylhexansäure, die isomeren Nonansäuren einschließlich n-Nonansäure, und die isomeren Decansäuren einschließlich n-Decansäure, um nur einige Beispiele zu nennen. Es sind nicht nur lineare Vertreter sondern auch solche mit Verzweigungen und/oder cyclischen Strukturen umfasst, wie beispielsweise 2-Ethylhexansäure, Cyclohexancarbonsäure und Neodecansäure. Die jeweils an eine Carboxylgruppe gebundenen Reste R1 und R2 umfassen 5 bis 17 respektive 7 bis 17 Kohlenstoffatome; Benzylreste sind dabei jeweils bevorzugt ausgenommen.

[0019] Bevorzugte Beispiele für Palladiumkomplexe umfassen $[(\text{COD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]_2]_n$ und $[(\text{NBD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]_2]_n$, wobei n gleich 1 oder 2 und insbesondere gleich 1 ist, und wobei R1 für einen nichtaromatischen C5-C17-Kohlenwasserstoffrest, jeweils bevorzugt mit Ausnahme von Benzyl, steht.

[0020] Bevorzugte Beispiele für Rhodiumkomplexe umfassen $[(\text{COD})\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]]_m$ und $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]]_m$, wobei m gleich 2 ist, und wobei R1 für einen nichtaromatischen C5-C17-Kohlenwasserstoffrest, jeweils bevorzugt mit Ausnahme von Benzyl, steht.

[0021] Bevorzugte Beispiele für Iridiumkomplexe umfassen $[(\text{COD})\text{Ir}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]]_m$ und $[(\text{NBD})\text{Ir}[\text{O}(\text{CO})\text{R}1]]_m$, wobei m gleich 2 ist, und wobei R1 für einen nichtaromatischen C5-C17-Kohlenwasserstoffrest, jeweils bevorzugt mit Ausnahme von Benzyl, steht.

[0022] Die Edelmetallkomplexe können auf einfachem Wege durch Ligandenaustausch hergestellt werden, insbesondere ohne dabei Carbonsäuresalze des Silbers zu verwenden. Das Herstellungsverfahren umfasst ein Durchmischen respektive Suspendieren oder Emulgieren eines Zweiphasensystems. Die eine Phase umfasst dabei ein Edukt vom Typ LPdX_2 respektive $[\text{LRhX}]_2$ oder $[\text{LIrX}]_2$ jeweils mit X ausgewählt unter Bromid, Chlorid und Iodid, bevorzugt Chlorid, entweder als solches oder bevorzugt in Form einer zumindest im Wesentlichen nicht wassermischbaren organischen Lösung eines solchen Eduktes. Beispiele für zur Herstellung einer derartigen organischen Lösung geeignete und zumindest im Wesentlichen nicht wassermischbare organische Lösemittel umfassen neben Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Xylol, Di-, Tri- und Tetrachlormethan auch sauerstoffhaltige Lösemittel, beispielsweise entsprechende nicht wassermischbare Ketone, Ester und Ether. Die andere Phase hingegen umfasst beispielsweise eine wässrige Lösung von Alkalisalz (insbesondere Natrium- oder Kaliumsalz) und/oder von Magnesiumsalz einer C6-C18-Monocarbonsäure vom Typ R1COOH sowie gegebenenfalls zusätzlich vom Typ R2COOH . Die Wahl der Art des oder der Monocarbonsäuresalze richtet sich nach der Art des herzustellenden Edelmetallkomplexes oder der herzustellenden Gesellschaft von Edelmetallkomplexen. Die beiden Phasen

werden intensiv unter Bildung einer Suspension oder Emulsion durchmischt, beispielsweise durch Schütteln und/oder Rühren. Das Durchmischen wird zwecks Aufrechterhaltung des Suspensions- oder Emulsionszustandes beispielsweise für eine Zeitdauer von 0,5 bis 24 Stunden durchgeführt, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 50 °C. Dabei findet der Ligandenaustausch statt, wobei sich der oder die gebildeten Edelmetallkomplexe in der organischen Phase lösen, während sich das ebenfalls gebildete AlkaliX-Salz oder MgX_2 -Salz in der wässrigen Phase löst. Nach beendeter Suspendieren oder Emulgieren werden organische und wässrige Phase voneinander getrennt. Aus der organischen Phase können der oder die gebildeten Edelmetallkomplexe gewonnen und gegebenenfalls anschließend mittels üblicher Methoden gereinigt werden.

[0023] So kann beispielsweise, um nur ein konkretes Beispiel zu nennen, $(\text{COD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$ durch gemeinsames Emulgieren einer Lösung von $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ in Dichlormethan mit einer wässrigen Lösung von Natrium-2-ethylhexanoat hergestellt werden. Nach beendetem Emulgieren kann die dabei durch Ligandenaustausch

[0024] gebildete Kochsalz enthaltende Lösung von der Dichlormethanphase abgetrennt und aus letzterer das $(\text{COD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$ isoliert und gegebenenfalls durch übliche Reinigungsverfahren aufgereinigt werden. Analog kann beispielsweise bei entsprechend gewählter Stöchiometrie auch der Palladiumkomplex $(\text{COD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]\text{Cl}$ hergestellt werden.

[0025] Eine wichtige Eigenschaft neben vorerwählter Löslichkeit in üblichen organischen Lösemitteln ist die vergleichsweise niedrige Zersetzungstemperatur des oder der Edelmetallkomplexe des Bestandteils (B), beispielsweise schon ab 150°C bis 250°C, häufig nicht höher als 200°C. Diese Eigenschaftskombination erlaubt es, solche Edelmetallkomplexe als Bestandteil (B) der erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Herstellung Edelmetall umfassender Schichten auf Substraten zu verwenden; bei dieser Art der Verwendung stellt die erfindungsgemäße Zubereitung ein Überzugsmittel (Beschichtungsmittel) dar, d.h. sie ist dann als Überzugsmittel zubereitet und verwendbar.

[0026] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 3 Gew.-% mindestens eines Additivs (C). Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können demzufolge additivfrei sein oder bis zu 10 Gew.-% mindestens eines Additivs enthalten. Beispiele für Additive umfassen Benetzungssadditive, Rheologieadditive, Entschäumer, Entlüfter, Additive zur Beeinflussung der Oberflächenspannung und Geruchsstoffe.

[0027] Erfindungsgemäße Zubereitungen können durch einfaches Vermischen der Bestandteile (A), (B) und, falls gewünscht, (C) hergestellt werden. Der Fachmann wählt dabei das Mengenverhältnis der Bestandteile angepasst an den jeweiligen Verwendungszweck und/oder die dabei zur Anwendung kommende Applika-

tionsmethode aus.

[0028] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zur Herstellung Edelmetall umfassender Schichten auf Substraten, insbesondere auch auf temperaturempfindlichen Substraten verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können dabei zunächst zur Herstellung von Überzugsschichten (Beschichtungen) verwendet werden, welche anschließend einer thermischen Zersetzung unterworfen werden können. Beim Arbeiten mit erfindungsgemäßen Zubereitungen auf Basis von Palladiumkomplexen vom Typ $[LPd[O(CO)R1]X]_n$ bildet sich bei der thermischen Zersetzung selbst bei Gegenwart von Luft als umgebender Atmosphäre im Wesentlichen metallisches Palladium in Form einer Schicht; bei der thermischen Zersetzung im Fall des Arbeitens mit erfindungsgemäßen Zubereitungen auf Basis von Rhodiumkomplexen vom Typ $[LRh[O(CO)R1]]_n$ respektive auf Basis von Iridiumkomplexen vom Typ $[LIr[O(CO)R1]]_n$ hingegen bilden sich bei Gegenwart von Luft als Umgebungsatmosphäre im Wesentlichen entsprechende Edelmetalloxidschichten oder sogar vom entsprechenden metallischen Edelmetall freie Edelmetalloxidschichten. Insofern versteht der Fachmann den hierin verwendeten Ausdruck "Edelmetall umfassende Schicht" als im Wesentlichen oder sogar nur metallisches Palladium umfassende oder daraus bestehende Schicht, als im Wesentlichen oder sogar nur Rhodiumoxid umfassende oder daraus bestehende Schicht oder als im Wesentlichen oder sogar nur Iridiumoxid umfassende oder daraus bestehende Schicht, kurz gesagt als eine metallisches Palladium, Rhodiumoxid oder Iridiumoxid umfassende oder daraus bestehende Schicht. Während erfindungsgemäß auf Substraten erhältliche Palladiumschichten für den Fachmann erwartbare Eigenschaften zeigen, können erfindungsgemäß auf Substraten erhältliche im Wesentlichen Rhodiumoxid respektive im Wesentlichen Iridiumoxid umfassende Schichten respektive damit ausgestattete Substratoberflächen interessante elektrische Eigenschaften aufweisen.

[0029] Falls die erfindungsgemäßen Zubereitungen eine Kombination zweier oder mehrerer der hierin als Bestandteil (B) offenbarten Edelmetallkomplex-Typen, gegebenenfalls zusätzlich kombiniert mit einem oder mehreren der vorerwähnten Platinkomplexe vom Typ $[LPt[O(CO)R1]X]_n$, oder eine Kombinationen eines der hierin als Bestandteil (B) offenbarten Edelmetallkomplex-Typen mit einem oder mehreren der vorerwähnten Platinkomplexe vom Typ $[LPt[O(CO)R1]X]_n$ umfassen, können quasi simultan auch mehr als ein Edelmetall umfassende Schichten auf Substraten hergestellt werden. Die Mengenverhältnisse von metallischem Palladium, Rhodiumoxid, Iridiumoxid sowie gegebenenfalls zusätzlich auch umfassendem metallischen Platin in einer betreffenden Schicht können dabei sehr einfach variabel eingestellt werden über die jeweiligen Mengenanteile der Edelmetallkomplexe in einer zur Herstellung einer betreffenden Schicht verwendeten erfindungsgemäßen Zubereitung. Es können insbesondere folgende Typen

von mehr als ein Edelmetall umfassenden Schichten auf Substraten erzeugt werden:

- Schicht umfassend metallisches Palladium und metallisches Platin, beispielsweise in Form von Platin/Palladium-Legierungen,
- Schicht umfassend metallisches Palladium und Rhodiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Palladium und Iridiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Palladium, Rhodiumoxid und Iridiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Platin und Rhodiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Platin und Iridiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Platin, Rhodiumoxid und Iridiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Palladium, metallisches Platin und Rhodiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Palladium, metallisches Platin und Iridiumoxid,
- Schicht umfassend metallisches Palladium, metallisches Platin, Rhodiumoxid und Iridiumoxid,
- Schicht umfassend Rhodiumoxid und Iridiumoxid, ohne metallisches Palladium und ohne metallisches Platin.

[0030] Bei der thermischen Behandlung zersetzen sich die Überzugsschichten wie vorerwähnt unter Bildung Edelmetall umfassender Schichten, d.h. die Überzugsschichten werden letztendlich in Edelmetall umfassende Schichten überführt. Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer Edelmetall umfassenden Schicht auf einem Substrat, umfassend die Schritte:

- (1) Applikation einer Überzugsschicht aus einer erfindungsgemäßen Zubereitung auf ein Substrat, und
- (2) thermische Zersetzung der Überzugsschicht unter Ausbildung der Edelmetall umfassenden Schicht.

[0031] Bei den in Schritt (1) mit der Überzugsschicht zu versehenen Substraten kann es sich um Substrate handeln, die verschiedenste Materialien umfassen. Die Substrate können dabei nur ein oder auch mehrere Materialien umfassen. Beispiele für Materialien umfassen unter anderem Glas; Carbidsubstrate wie beispielsweise Titancarbid, Molybdäncarbid, Wolframcarbid, Siliziumcarbid; Nitridsubstrate wie beispielsweise Aluminiumnitrid, Titanitrid, Siliziumnitrid; Boridsubstrate wie beispielsweise Titanborid, Zirkonborid; Keramiksubstrate einschließlich solcher auf Basis von oxidischer Keramik und solcher, wie sie als Katalysatorträger in heterogenen Katalysatoren üblich sind; Halbleitersubstrate wie beispielsweise Siliziumsubstrate; Metall; Kunststoff; modifizierte oder unmodifizierte Polymere natürlichen Ursprungs; Kohlenstoffsubstrate; Holz; Karton und Papier.

Die Substrate können auf inneren und/oder äußeren Oberflächen und/oder auf inneren und/oder äußeren Oberflächenanteilen mit der Überzugsschicht versehen werden.

[0032] Bei der Herstellung der Überzugsschicht gemäß Schritt (1) können an sich bekannte Applikationsmethoden zur Anwendung gelangen.

[0033] Eine erste Applikationsmethode ist das Tauchen. Dabei wird das mit der Überzugsschicht respektive das final mit der Edelmetall umfassenden Schicht zu versiehende Substrat in die erfindungsgemäße Zubereitung ein- und wieder ausgetaucht. Bevorzugt liegt der Anteil des Bestandteils (A) beim Tauchen im Bereich von 30 bis 90 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung und der des Bestandteils (B) im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%.

[0034] Eine zweite Applikationsmethode ist der Sprühauftrag. Dabei wird das mit der Überzugsschicht respektive das final mit der Edelmetall umfassenden Schicht zu versiehende Substrat mit der erfindungsgemäßen Zubereitung unter Verwendung eines üblichen Sprühbeschichtungswerkzeugs sprühbeschichtet. Beispiele für Sprühbeschichtungswerkzeuge sind pneumatische Spritzpistolen, Airless-Spritzpistolen, Rotationszerstäuber oder ähnliches. Bevorzugt liegt der Anteil des Bestandteils (A) beim Sprühauftrag im Bereich von 50 bis 90 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung und der des Bestandteils (B) im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%.

[0035] Eine dritte Applikationsmethode ist das Drucken. Dabei wird das mit der Überzugsschicht respektive das final mit der Edelmetall umfassenden Schicht zu versiehende Substrat mit der erfindungsgemäßen Zubereitung bedruckt. Ein bevorzugtes Druckverfahren ist dabei das Inkjetdrucken; die erfindungsgemäße Zubereitung stellt hier ein Überzugsmittel in Gestalt einer Tinte dar. Ein weiteres bevorzugtes Druckverfahren ist der Siebdruck. Bevorzugt liegt der Anteil des Bestandteils (A) beim Drucken im Bereich von 50 bis 90 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung und der des Bestandteils (B) im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%.

[0036] Eine vierte Applikationsmethode ist der Auftrag mittels eines mit der erfindungsgemäßen Zubereitung getränkten Auftragswerkzeugs, beispielsweise ein Pinsel, eine Bürste, ein Filz oder ein Tuch. Dabei wird die erfindungsgemäße Zubereitung vom Auftragswerkzeug auf das mit der Überzugsschicht respektive das final mit der Edelmetall umfassenden Schicht zu versiehende Substrat übertragen. Bevorzugt liegt der Anteil des Bestandteils (A) bei einer derartigen Auftragstechnik im Bereich von 30 bis 90 Gew.-% der erfindungsgemäßen Zubereitung und der des Bestandteils (B) im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%.

[0037] Die aus einer erfindungsgemäßen Zubereitung aufgebraachte den mindestens einen Bestandteil (B) umfassende Überzugsschicht kann zunächst getrocknet und dabei teilweise oder vollständig vom organischen Lösemittel (A) befreit werden, bevor sie bzw. der getrocknete Rückstand einer thermischen Zersetzung unter Bil-

dung der Edelmetall umfassenden Schicht unterworfen wird.

[0038] Die zwecks thermischer Zersetzung erfolgende thermische Behandlung umfasst eine Erwärmung auf eine Objekttemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des mindestens einen Edelmetallkomplexes (B). Bei Vorhandensein mehrerer verschiedener Edelmetallkomplexe (B) wird der Fachmann die Objekttemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Edelmetallkomplexes vom Typ (B) mit der höchsten Zersetzungstemperatur wählen. Im Allgemeinen wird dazu beispielsweise kurzzeitig auf eine Objekttemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur erwärmt, beispielsweise für einen Zeitraum von 1 Minute bis 30 Minuten auf eine Objekttemperatur im Bereich von $>150^{\circ}\text{C}$ bis 200°C oder von >150 bis 250°C oder höher, beispielsweise bis 1000°C . Das Erwärmen kann insbesondere in einem Ofen und/oder durch Infrarotbestrahlung erfolgen. Im Allgemeinen wird eine Objekttemperatur geringfügig oberhalb der betreffenden Zersetzungstemperatur gewählt. Im Allgemeinen dauert das Erwärmen, genauer gesagt das Einhalten der Objekttemperatur nicht länger als 15 Minuten.

[0039] Vorteilhaft insbesondere beim Arbeiten mit der Ausführungsform erfindungsgemäßer Zubereitungen auf Basis von Palladiumkomplexen vom Typ $[\text{LPd}[\text{O}(\text{CO})\text{R}_1]\text{X}]_n$ ist, dass keine kolloidales Palladium oder Nanopalladium enthaltende Zubereitungen verwendet werden müssen, so dass damit verbundene eventuelle Risiken vermieden werden können.

[0040] Bei der zweiten und dritten der vorerwähnten Applikationsmethoden kann durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen ein Verstopfen der Applikationswerkzeuge, genauer gesagt das Verstopfen feiner Öffnungen oder Düsen von Sprühauftragswerkzeugen bzw. Inkjetdüsen vermieden werden; schließlich stellt sich beispielsweise die Frage antrocknenden oder aggregierenden kolloidalen Palladiums oder Nanopalladiums hier nicht.

[0041] Erfindungsgemäß erhältliche Palladiumschichten zeichnen sich durch hohen metallischen Glanz vergleichbar einem Spiegel aus, vorausgesetzt man arbeitet mit Substraten mit glatten, nicht zu rauen Oberflächen; die Palladiumschichten sind dabei homogen im Sinne einer glatten nichtkörnigen äußeren Oberfläche.

[0042] Die Dicke erfindungsgemäß erhältlicher Edelmetall umfassender Schichten kann beispielsweise im Bereich von 50 nm bis $5\text{ }\mu\text{m}$ liegen und die Edelmetall umfassenden Schichten können eine flächige Natur mit oder ohne gewünschte Unterbrechungen innerhalb der Fläche haben oder ein gewünschtes Muster oder Design aufweisen. Wie aus den vorerwähnten Beispielen für Substrate ersichtlich, können die Edelmetall umfassenden Schichten sogar auf temperaturempfindlichen Substraten erzeugt werden, d.h. beispielsweise auf Substraten, die oberhalb 200°C nicht temperaturstabil sind; beispielsweise kann es sich um temperaturempfindliche Polymersubstrate handeln, beispielsweise solche auf

Polyolefin- oder Polyesterbasis.

Beispiele

Beispiel 1 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Palladiumschicht):

[0043] Eine Lösung von 35 mmol (COD)PdCl₂ in 200 ml Dichlormethan wurde gerührt und eine Lösung von 140 mmol Natrium-2-ethylhexanoat in 150 ml Wasser zugegeben. Die Zweiphasenmischung wurde 24 h bei 20°C durch intensives Rühren emulgiert. Dabei färbte sich die Dichlormethanphase gelb.

[0044] Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der zähflüssige, gelbe Rückstand wurde in Petroleumbenzin (40-60) aufgenommen und die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Dann wurde das Petroleumbenzin vollständig abdestilliert. Zurück blieb ein zähflüssiger gelber Rückstand von (COD)Pd[O(CO)CH(C₂H₅)C₄H₉]₂.

[0045] 5 g des gelben Rückstandes wurden in 5,60 g einer Lösemittelmischung (50 Gew.-% Ethanol, 50 Gew.-% Propylenglykolmonopropylether) gelöst. Diese Lösung wurde mittels einer Airbrushsprühpistole auf eine Kapton®-Folie (Polyimid) aufgesprüht. Die beschichtete Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 200°C aufgeheizt und für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine glänzende elektrisch leitfähige Schicht aus Palladium gebildet.

Beispiel 2 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Palladiumschicht):

[0046] Eine Kapton®-Folie wurde mithilfe eines Inkjetdruckers bei einer Auflösung von 1270 dpi in einem Mäander-Design mit der Lösung aus Beispiel 1 bedruckt. Die so bedruckte Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 200°C aufgeheizt und für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine glänzende elektrisch leitfähige Schicht aus Palladium in Gestalt des Mäander-Designs mit einer Breite der Leiterbahnen von 2,5 mm gebildet.

Beispiel 3 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Palladiumschicht):

[0047] Beispiel 1 wurde vollkommen analog wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass (NBD)PdCl₂ anstelle von (COD)PdCl₂ verwendet wurde, so dass als Ergebnis der Synthese ein gelber Rückstand von (NBD)Pd[O(CO)CH(C₂H₅)C₄H₉]₂ und final eine mit einer Palladiumschicht versehene Polyimidfolie erhalten wurde, die der in Beispiel 1 erhaltenen beschichteten Folie entsprach.

Beispiel 4 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Palladiumschicht):

[0048] Beispiel 2 wurde vollkommen analog wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass (NBD)PdCl₂ anstelle von (COD)PdCl₂ verwendet wurde, so dass als Ergebnis der Synthese ein gelber Rückstand von (NBD)Pd[O(CO)CH(C₂H₅)C₄H₉]₂ und final eine mit einer gemusterten Palladiumschicht versehene Polyimidfolie erhalten wurde, die der in Beispiel 2 erhaltenen mit einer gemusterten Palladiumschicht versehenen Folie entsprach.

Beispiel 5 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Rhodiumoxidschicht):

[0049] Eine Lösung von 16,3 mmol [(COD)RhCl]₂ in 200 ml Dichlormethan wurde gerührt und eine Lösung von 65,3 mmol Natrium-2-ethylhexanoat in 100 ml Wasser zugegeben. Die Zweiphasenmischung wurde 24 h bei 20°C durch intensives Rühren emulgiert. Dabei färbte sich die Dichlormethanphase gelb.

[0050] Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der zähflüssige, gelbe Rückstand wurde in Petroleumbenzin (40-60) aufgenommen und die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Dann wurde das Petroleumbenzin vollständig abdestilliert. Zurück blieb ein zähflüssiger gelber Rückstand von [(COD)Rh[O(CO)CH(C₂H₅)C₄H₉]]_m.

[0051] 5 g des gelben Rückstandes wurden in 5 g Petroleumbenzin gelöst. Diese Lösung wurde mittels einer Airbrushsprühpistole auf eine Kapton®-Folie aufgesprüht. Die beschichtete Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 250°C aufgeheizt und für 3 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine matte Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid gebildet.

Beispiel 6 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Rhodiumoxidschicht):

[0052] Eine Kapton®-Folie wurde mithilfe eines Inkjetdruckers bei einer Auflösung von 1270 dpi in einem Mäander-Design mit der Lösung aus Beispiel 5 bedruckt. Die so bedruckte Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 250°C aufgeheizt und für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine matte Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid in Gestalt des Mäander-Designs mit einer Breite der Leiterbahnen von 2,5 mm gebildet.

Beispiel 7 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Rhodiumoxidschicht):

[0053] Beispiel 5 wurde vollkommen analog wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass [(NBD)RhCl]₂ anstelle von [(COD)RhCl]₂ verwendet wurde, so dass als Ergebnis der Synthese ein gelber Rückstand von

$[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]]_m$ und final eine mit einer matten Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid versehene Polyimidfolie erhalten wurde, die der in Beispiel 5 erhaltenen beschichteten Folie entsprach.

Beispiel 8 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Rhodiumoxidschicht):

[0054] Beispiel 6 wurde vollkommen analog wiederholt mit dem einzigen Unterschied, dass $[(\text{NBD})\text{RhCl}]_2$ anstelle von $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ verwendet wurde, so dass als Ergebnis der Synthese ein gelber Rückstand von $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]]_m$ und final eine mit einer gemusterten Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid versehene Polyimidfolie erhalten wurde, die der in Beispiel 6 erhaltenen mit einer gemusterten Schicht aus im Wesentlichen Rhodiumoxid versehenen Folie entsprach.

Beispiel 9 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer Iridiumoxidschicht):

[0055] Eine Lösung von 16,3 mmol $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ in 200 ml Dichlormethan wurde gerührt und eine Lösung von 65,3 mmol Natriumneodecanoat in 100 ml Wasser zugegeben. Die Zweiphasenmischung wurde 24 h bei 20°C durch intensives Rühren emulgiert. Dabei färbte sich die Dichlormethanphase gelb.

[0056] Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der zähflüssige, gelbe Rückstand wurde in Petroleumbenzin (40-60) aufgenommen und die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Dann wurde das Petroleumbenzin vollständig abdestilliert. Zurück blieb ein zähflüssiger gelber Rückstand von $[(\text{COD})\text{Ir}[\text{O}(\text{CO})(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CH}_3)_3]]_m$.

[0057] 5 g des gelben Rückstandes wurden in 5 g Petroleumbenzin gelöst. Diese Lösung wurde mittels einer Airbrushsprühpistole auf eine Kapton®-Folie aufgesprüht. Die beschichtete Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 250°C aufgeheizt und für 3 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine matte Schicht aus Schicht aus im Wesentlichen Iridiumoxid gebildet.

Beispiel 10 (Ausrüstung einer Polyimidfolie mit einer gemusterten Iridiumoxidschicht):

[0058] Eine Kapton®-Folie wurde mithilfe eines Inkjetdruckers bei einer Auflösung von 1270 dpi in einem Mäander-Design mit der Lösung aus Beispiel 9 bedruckt. Die so bedruckte Folie wurde in einem Laborofen auf eine Objekttemperatur von 250°C aufgeheizt und für 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Auf der Folie hatte sich eine matte Schicht aus im Wesentlichen Iridiumoxid in Gestalt des Mäander-Designs mit einer Breite der Leiterbahnen von 2,5 mm gebildet.

Patentansprüche

1. Zubereitung enthaltend oder bestehend aus:

- 5 (A) 30 bis 90 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels,
(B) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Edelmetallkomplexes mit Diolefin- und C6-C18-Monocarboxylatliganden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallkomplexen vom Typ $[\text{LPd}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]\text{X}]_n$, $[\text{LRh}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]]_m$ und $[\text{Llr}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]]_m$, wobei L eine als Diolefinligand fungierende Verbindung bedeutet, wobei X ausgewählt ist unter Bromid, Chlorid, Iodid und - $\text{O}(\text{CO})\text{R2}$, wobei - $\text{O}(\text{CO})\text{R1}$ und - $\text{O}(\text{CO})\text{R2}$ gleiche oder verschiedene nichtaromatische C6-C18-Monocarbonsäurereste bedeuten, und wobei n eine ganze Zahl ≥ 1 und m eine ganze Zahl ≥ 2 ist, und
20 (C) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Additivs.

2. Zubereitung nach Anspruch 1, wobei ganzzahliges $n > 1$ und ganzzahliges m im Bereich von 2 bis 5 liegt.

25 3. Zubereitung nach Anspruch 1 oder 2 in Form einer nichtkolloidalen organischen Lösung.

4. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem dem mindestens einen Edelmetallkomplex entstammenden Edelmetallgehalt im Bereich von 2,5 bis 25 Gew.-%.

5. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der mindestens eine Edelmetallkomplex ausgewählt ist unter Edelmetallkomplexen vom Typ $[(\text{COD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]_2]_n$, $[(\text{NBD})\text{Pd}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]_2]_n$, $[(\text{COD})\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]]_m$, $[(\text{NBD})\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]]_m$, $[(\text{COD})\text{Ir}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]]_m$ und $[(\text{NBD})\text{Ir}[\text{O}(\text{CO})\text{R1}]]_m$, wobei n gleich 1 oder 2 ist, wobei m gleich 2 ist, und wobei R1 für einen nichtaromatischen C5-C17-Kohlenwasserstoffrest steht.

6. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zersetzungstemperatur des mindestens einen Edelmetallkomplexes im Bereich von 150 bis 200 °C oder von 150 bis 250°C liegt.

7. Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Additiv (C) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benetzungsadditiven, Rheologieadditiven, Entschäumen, Entlüftern, Additiven zur Beeinflussung der Oberflächenspannung und Geruchsstoffen.

8. Verfahren zur Herstellung einer Edelmetall umfassenden Schicht auf einem Substrat, umfassend die Schritte:

- (1) Applikation einer Überzugsschicht aus einer Zubereitung nach einem der vorhergehenden Ansprüche auf ein Substrat, und
(2) thermische Zersetzung der Überzugsschicht unter Ausbildung der Edelmetall umfassenden Schicht. 5
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Substrat ein oder mehrere Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glas, Carbidsubstraten, Nitridsubstraten, Boridsubstraten, Keramiksubstraten, Halbleitersubstraten, Metall, Kunststoffen, modifizierten oder unmodifizierten Polymeren natürlichen Ursprungs, Kohlenstoffsubstraten, Holz, Karton und Papier umfasst. 10
15
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei das Substrat auf inneren und/oder äußeren Oberflächen und/oder auf inneren und/oder äußeren Oberflächenanteilen mit der Überzugsschicht versehen wird. 20
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei die zur Herstellung der Überzugsschicht verwendete Applikationsmethode ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Tauchen, Sprühauftrag, Drucken, Auftrag mittels Pinsel, Auftrag mittels Bürste, Auftrag mittels Filz und Auftrag mittels Tuch. 25
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei die in Schritt (1) aufgebrachte Überzugsschicht zunächst getrocknet und dabei teilweise oder vollständig vom organischen Lösemittel (A) befreit wird, bevor sie in Schritt (2) der thermischen Zersetzung unterworfen wird. 30
35
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei die thermische Zersetzung gemäß Schritt (2) durch thermische Behandlung erfolgt, welche eine Erwärmung auf eine Objekttemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des mindestens einen Edelmetallkomplexes umfasst. 40
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, wobei die Edelmetall umfassende Schicht 50 nm bis 5 µm dick ist. 45
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, wobei die Edelmetall umfassende Schicht eine metallisches Palladium, Rhodiumoxid oder Iridiumoxid umfassende oder daraus bestehende Schicht ist. 50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 18 5479

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 5 763 633 A (VAARTSTRA BRIAN A [US]) 9. Juni 1998 (1998-06-09) * Zusammenfassung * * Beispiel 2 *	1-15	INV. C23C18/12 C23C18/08
X	WO 2012/167198 A2 (UNIV EMORY [US]; DAVIES HUW M L [US] ET AL.) 6. Dezember 2012 (2012-12-06) * Zusammenfassung * * Abbildung 1 * * Absatz "Experimental" *	1-4,6,7	
X	DE 10 2014 222996 A1 (HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO KG [DE]) 12. Mai 2016 (2016-05-12) * Tabelle 1 * * Ansprüche 14, 19 * * Absätze [0065], [0127], [0148] *	1-4,6-15	
X	US 2013/202795 A1 (WU YILIANG [CA]) 8. August 2013 (2013-08-08) * Zusammenfassung * * Vergleichsbeispiel 2 * * Absätze [0020], [0023], [0047], [0056], [0060] *	1-4,6-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C C07F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 2. Dezember 2020	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 20 18 5479

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-12-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 5763633 A	09-06-1998	US 5695815 A	09-12-1997
			US 5763633 A	09-06-1998
			US 5916690 A	29-06-1999
15	-----	-----	-----	-----
	WO 2012167198 A2	06-12-2012	US 2014155643 A1	05-06-2014
			WO 2012167198 A2	06-12-2012
	-----	-----	-----	-----
20	DE 102014222996 A1	12-05-2016	CN 105585892 A	18-05-2016
			DE 102014222996 A1	12-05-2016
			HK 1220986 A1	19-05-2017
			KR 20160056300 A	19-05-2016
	-----	-----	-----	-----
25	US 2013202795 A1	08-08-2013	BR 102013002724 A2	30-06-2015
			CA 2804136 A1	02-08-2013
			DE 102013200747 A1	21-11-2013
			JP 6293412 B2	14-03-2018
			JP 2013159855 A	19-08-2013
			US 2013202795 A1	08-08-2013
30	-----	-----	-----	-----
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9007561 A1 [0002]
- EP 2020068465 W [0014]