



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0026927

(51)⁷ C25C 1/10

(13) B

(21) 1-2015-03744

(22) 07/03/2014

(86) PCT/US2014/021618 07/03/2014

(87) WO2014/164272 09/10/2014

(30) 13/795,382 12/03/2013 US

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/12/2015 333A

(73) MACDERMID ACUMEN, INC. (US)

245 Freight Street, Waterbury, CT 06702, United States of America

(72) PEARSON, Trevor (GB); CLARKE, Terence (GB); CHAPANERI, Roshan, V. (GB); ROBINSON, Craig (GB); HYSLOP, Alison (GB); SINGH, Amrik (GB).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) BÌNH ĐIỆN PHÂN VÀ PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA ĐIỆN HÓA CÁC ION MANGAN (II) THÀNH CÁC ION MANGAN (III)

(57) Sáng chế đề cập đến bình điện phân và phương pháp oxy hóa điện hóa các ion mangan (II) thành các ion mangan (III) trong bình điện phân. Bình điện phân bao gồm (1) dung dịch chất điện phân gồm các ion mangan (II) trong dung dịch chứa ít nhất một axit; (2) điện cực âm được nhúng chìm trong dung dịch chất điện phân; và (3) điện cực dương được nhúng chìm trong dung dịch chất điện phân và được đặt cách một khoảng so với điện cực âm. Các vật liệu điện cực dương được mô tả bao gồm cacbon thủy tinh, cacbon thủy tinh có hình mắt lưới, các sợi cacbon được dệt, chì và hợp kim chì. Khi chất điện phân bị oxy hóa để tạo ra phức chất chưa ổn định gồm các ion mangan (III), nhựa mạ được có thể được tiếp xúc với phức chất chưa ổn định để khắc nhựa mạ được này. Ngoài ra, bước tiền xử lý còn có thể được thực hiện trên nhựa mạ được trước khi tiếp xúc nhựa mạ được với phức chất chưa ổn định để làm ổn định bề mặt nhựa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Nói chung, sáng chế đề cập đến quy trình khắc các tấm nhựa mạ được, chẳng hạn như ABS và ABS/PC.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực kỹ thuật được đề cập, đã biết đến việc mạ các nền không dẫn nhiệt, (nghĩa là các tấm nhựa) bằng kim loại nhằm nhiều mục đích. Các sản phẩm đúc nhựa tương đối rẻ để sản xuất và nhựa được mạ kim loại được sử dụng cho nhiều ứng dụng. Ví dụ, nhựa được mạ kim loại được sử dụng để trang trí và chế tạo các thiết bị điện tử. Một ví dụ của việc sử dụng để trang trí bao gồm các phần của xe ô tô chẳng hạn như các phần trang trí xe. Các ví dụ của các quá trình sử dụng liên quan đến điện tử bao gồm các mạch in, trong đó kim loại được mạ trong mẫu lựa chọn bao gồm các vật dẫn của bảng mạch in, và nhựa được mạ kim loại được sử dụng cho việc cách ly EMI. Nhựa ABS là nhựa được mạ phổ biến nhất cho các mục đích trang trí trong khi nhựa phenolic và nhựa epoxy là các loại nhựa được mạ phổ biến nhất dùng cho việc chế tạo các bảng mạch in.

Việc mạ trên bề mặt nhựa được sử dụng trong việc sản xuất nhiều đồ tiêu dùng. Các sản phẩm đúc nhựa tương đối rẻ để sản xuất và nhựa được mạ được sử dụng cho nhiều ứng dụng, bao gồm các phần trang trí trên xe ô tô. Có nhiều công đoạn trong việc mạ nhựa. Công đoạn thứ nhất bao gồm bước khắc nhựa để tạo ra sự dính cơ học của các lớp kim loại tiếp theo và để tạo ra bề mặt thích hợp cho việc hấp phụ chất xúc tác paladi mà thường được áp dụng để tạo xúc tác cho việc kết tủa của lớp kim loại ban đầu từ quy trình mạ niken hoặc đồng tự xúc tác. Sau bước này, các quá trình mạ đồng, niken và/hoặc crom có thể được áp dụng.

Việc khắc ban đầu của các bộ phận cấu thành nhựa là phần thiết yếu của toàn bộ quy trình. Tuy nhiên, chỉ các loại nhất định của các bộ phận cấu thành nhựa là thích hợp cho việc mạ. Các loại nhựa phổ biến nhất để mạ điện là acrylonitril/butadien/styren (ABS) hoặc hỗn hợp của ABS với polycarbonat (ABS/PC). ABS bao gồm hai pha. Pha thứ nhất là

pha tương đối cứng bao gồm chất đồng trùng hợp acrylonitril/styren và pha thứ hai là pha polybutadien mềm hơn.

Hiện tại, vật liệu này được khắc hầu như chỉ sử dụng hỗn hợp của axit cromic và axit sulfuric, hỗn hợp này có hiệu quả cao dưới dạng chất khắc ăn mòn cho ABS và ABS/PC. Pha polybutadien của nhựa chứa các liên kết kép với khung polyme, mà bị oxy hóa bởi axit cromic, do đó gây ra sự phân hủy và hòa tan hoàn toàn của pha polybutadien được lộ ra tại bề mặt của nhựa mà tạo ra sự khắc hiệu quả cho bề mặt nhựa.

Một vấn đề của bước khắc axit cromic truyền thống là việc axit cromic bị công nhận là chất gây ung thư và ngày càng được kiểm soát chặt, yêu cầu bất cứ đâu có thể, việc sử dụng axit cromic được thay thế bởi các chất thay thế an toàn hơn. Việc sử dụng của chất khắc ăn mòn axit cromic cũng đã biết và có các nhược điểm nghiêm trọng, bao gồm độc tính của các hợp chất crom mà khiến việc thải chúng trở nên khó khăn, các cặn của axit cromic vẫn còn trên bề mặt polyme mà ngăn chặn việc kết tủa không điện cực, và sự khó khăn của việc rửa các cặn axit cromic khỏi bề mặt polyme sau khi xử lý. Ngoài ra, các dung dịch axit crom sulfuric hóa trị sáu nóng vốn nguy hiểm cho các công nhân. Các quá trình bỏng và chảy máu hệ hô hấp trên là xảy ra thường xuyên đối với các công nhân tiếp xúc với các dung dịch khắc crom này. Do đó, rất mong muốn là các chất thay thế an toàn hơn cho các dung dịch khắc crom axit được phát triển.

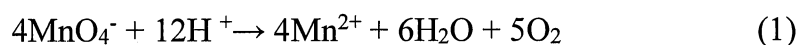
Các nỗ lực trong thời gian sớm để thay thế việc sử dụng axit cromic cho việc khắc các tấm nhựa thường tập trung vào việc sử dụng các ion permanganat làm chất thay thế cho axit cromic. Việc sử dụng của permanganat kết hợp với axit được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4610895 của Tubergen và các đồng tác giả, mà được kết hợp trong bản mô tả này toàn bộ bằng cách viện dẫn. Tiếp theo, việc sử dụng của permanganat kết hợp với công đoạn hoạt hóa paladi ion được đề xuất ở Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 2005/0199587 của Bengston, mà được kết hợp trong bản mô tả này toàn bộ bằng cách viện dẫn. Việc sử dụng các dung dịch axit permanganat kết hợp với các ion perhalo (ví dụ, perchlorat hoặc periodat) đã được mô tả trong Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 2009/0092757 của Satou, mà được kết hợp trong bản mô tả này toàn bộ bằng cách viện dẫn. Cuối cùng, việc sử dụng các ion permanganat không có các ion dương kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ đã được mô tả trong Công

bố đơn quốc tế số WO 2009/023628 của Enthone, mà được kết hợp trong bản mô tả này toàn bộ bằng cách viện dẫn.

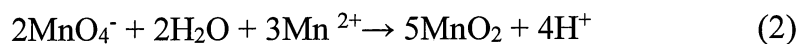
Các dung dịch permanganat cũng được mô tả trong bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3625758 của Stahl và các đồng tác giả, mà được kết hợp trong bản mô tả này toàn bộ bằng cách viện dẫn. Stahl đề xuất sự thích hợp của bể axit cromic và axit sulfuric hoặc dung dịch permanganat để xử lý bề mặt. Ngoài ra, bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4948630 của Courduvelis và các đồng tác giả, mà được kết hợp trong bản mô tả này toàn bộ bằng cách viện dẫn, mô tả dung dịch kiềm permanganat nóng mà cũng chứa chất, như natri hypoclorit chẳng hạn, mà có thể oxy hóa cao hơn thế oxy hóa của dung dịch permanganat. Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5648125 của Cane, mà được kết hợp trong bản mô tả này toàn bộ bằng cách viện dẫn, mô tả việc sử dụng dung dịch kiềm permanganat bao gồm kali permanganat và natri hydroxit, trong đó dung dịch permanganat được duy trì ở nhiệt độ cao, nghĩa là, nằm trong phạm vi từ khoảng 73,88°C đến khoảng 93,33°C (165°F đến 200°F).

Như dễ dàng nhận thấy, nhiều dung dịch khác đã được đề xuất dưới dạng chất thay thế cho axit cromic trong các quy trình xử lý các nền không dẫn nhiệt cho việc mạ kim loại. Tuy nhiên, không có quy trình nào trong số các quy trình này đã được chứng minh đáp ứng các lý do kinh tế, hiệu năng và/hoặc môi trường khác nhau và do đó không có quy trình nào trong số các quy trình này đạt được sự thành công về thương mại hoặc được chấp nhận trong ngành công nghiệp dưới dạng chất thay thế thích hợp cho việc khắc bằng axit cromic. Ngoài ra, sự ổn định của các dung dịch khác trên cơ sở permanganat này cũng có thể kém, dẫn đến việc tạo ra cặn mangan đioxit.

Xu hướng của các dung dịch trên cơ sở permanganat để tạo ra cặn và trải qua sự tự phân hủy đã được nghiên cứu bởi các tác giả của sáng chế. Dưới các điều kiện axit mạnh, các ion permanganat có thể phản ứng với các ion hydro để tạo ra các mangan (II) và nước theo phương trình phản ứng sau:



Các ion mangan (II) được tạo ra bởi phản ứng này có thể trải qua tiếp phản ứng với các ion permanganat tạo ra cặn của mangan đioxit theo phương trình phản ứng sau:



Do đó, các chất tạo thành trên cơ sở các dung dịch permanganat có tính axit mạnh thực chất là không bền bất chấp ion permanganat nào được thêm vào bởi các muối kim loại kiềm của permanganat hoặc được tạo ra bằng phương pháp điện hóa *in situ*. So với các quá trình khắc axit cromic được sử dụng hiện tại, độ ổn định hóa học kém của axit permanganat khiến nó không được sử dụng hiệu quả nhằm ứng dụng thương mại trong phạm vi lớn. Các quá trình khắc kiềm permanganat ổn định hơn, và được sử dụng một cách rộng rãi trong công nghiệp bảng mạch in để khắc các bảng mạch in trên cơ sở epoxy, nhưng kiềm permanganat không phải là chất khắc ăn mòn hiệu quả đối với nhựa như ABS hoặc ABS/PC chẳng hạn. Do đó, mangan (VII) không chắc đạt được sự chấp nhận về thương mại rộng rãi dưới dạng chất khắc ăn mòn cho các vật liệu này.

Các nỗ lực để khắc ABS mà không sử dụng axit cromic bao gồm việc sử dụng bạc (II) hoặc coban (III) được tạo ra bằng phương pháp điện hóa. Các kim loại nhất định có thể bị oxy hóa ở điện cực dương thành các trạng thái oxy hóa mà oxy hóa cao. Ví dụ, coban có thể bị oxy hóa từ coban (II) thành coban (III) và bạc có thể bị oxy hóa từ bạc (I) thành bạc (II).

Tuy nhiên, hiện tại không có chất khắc ăn mòn thành công về mặt thương mại thích hợp cho nhựa trên cơ sở cả permanganat (dưới dạng cả axit hoặc kiềm), hoặc mangan ở trạng thái oxy hóa khác bất kỳ hoặc bằng cách sử dụng các axit hoặc các chất oxy hóa khác.

Do đó, vẫn có nhu cầu trong lĩnh vực kỹ thuật được đề cập đối với các chất khắc ăn mòn để xử lý các nền nhựa cho bước mạ điện tiếp theo mà không chứa axit cromic và chấp nhận được về mặt thương mại.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một mục đích của sáng chế là đề xuất chất khắc ăn mòn cho các nền nhựa mà không chứa axit cromic.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chất khắc ăn mòn đối với các nền nhựa mà chấp nhận được về mặt thương mại.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chất khắc ăn mòn đối với các nền nhựa trên cơ sở các ion mangan.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất điện cực mà phù hợp để sử dụng trong chất điện phân oxy hóa axit mạnh nhưng không bị thoái biến bởi chất điện phân.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất điện cực thích hợp để tạo ra các ion mangan (III) trong axit sulfuric mạnh mà chấp nhận được về mặt thương mại.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất bước tiền xử lý để làm ổn định nền nhựa trước khi khắc.

Theo một phương án, sáng chế nói chung đề cập đến bình điện phân bao gồm:

dung dịch điện phân bao gồm các ion mangan (III) trong dung dịch axit sulfuric và axit bổ sung được lựa chọn từ nhóm bao gồm axit metan sulfonic, axit metan disulfonic và các kết hợp giữa chúng;

điện cực âm tiếp xúc với dung dịch điện phân; và

điện cực dương tiếp xúc với dung dịch điện phân.

Theo phương án khác, sáng chế nói chung đề cập đến bình điện phân bao gồm:

dung dịch điện phân bao gồm các ion mangan (III) trong dung dịch của ít nhất một axit;

điện cực âm tiếp xúc với dung dịch điện phân; và

điện cực dương tiếp xúc với dung dịch điện phân, trong đó điện cực dương bao gồm vật liệu được lựa chọn từ nhóm bao gồm cacbon thủy tinh, cacbon thủy tinh có hình mắt lưới, các sợi cacbon được dệt, chì, hợp kim chì và các kết hợp của một hoặc nhiều thành phần nêu trên.

Theo phương án khác, sáng chế nói chung đề cập đến phương pháp điều chế dung dịch có khả năng khắc nền nhựa, phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra chất điện phân bao gồm dung dịch các ion mangan (II) trong dung dịch của ít nhất một axit trong bình điện phân, trong đó bình điện phân bao gồm điện cực dương và điện cực âm; và

đặt dòng điện vào điện cực dương và điện cực âm của bình điện phân; và

oxy hóa chất điện phân để tạo thành các ion mangan (III), trong đó các ion mangan (III) tạo thành phức chất chưa ổn định.

Theo phương án khác, sáng chế nói chung đề cập đến các điện cực mà thích hợp cho việc oxy hóa điện hóa của các ion mangan (II) thành các ion mangan (III) trong dung dịch axit mạnh.

Theo phương án khác, sáng chế nói chung đề cập đến phương pháp oxy hóa điện hóa của các ion mangan (II) thành các ion mangan (III) bao gồm các bước:

tạo ra chất điện phân bao gồm dung dịch các ion mangan (II) trong dung dịch ít nhất một axit, trong đó ít nhất một axit bao gồm axit sulfuric và một axit bổ sung được lựa chọn từ nhóm bao gồm axit metan sulfonic, axit metan disulfonic và các kết hợp giữa chúng trong bình điện phân, trong đó bình điện phân bao gồm điện cực dương và điện cực âm;

đặt dòng điện giữa điện cực dương và điện cực âm; và

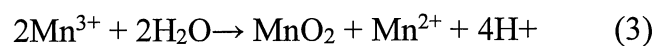
oxy hóa chất điện phân để tạo thành các ion mangan (III), trong đó các ion mangan (III) tạo thành phức chất chưa ổn định.

Theo phương án khác nữa, sáng chế nói chung đề cập đến phương pháp khắc phần nhựa, phương pháp này bao gồm bước tiếp xúc phần nhựa với dung dịch bao gồm các ion mangan (III) và ít nhất một axit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các tác giả sáng chế đã nhận ra rằng mangan có hóa trị ba có thể dễ dàng được tạo ra bởi hiện tượng điện phân với cường độ dòng điện thấp của các ion mangan có hóa trị hai trong dung dịch axit mạnh, tốt hơn là dung dịch axit sulfuric mạnh, tốt hơn nữa là dung dịch axit sulfuric ít nhất 8 M. Cụ thể hơn, các tác giả sáng chế đã khám phá ra rằng dung dịch các ion mangan có hóa trị ba trong dung dịch axit mạnh có khả năng khắc ABS.

Mangan có hóa trị ba không bền và oxy hóa cao (thế oxy hóa khử tiêu chuẩn là 1,51 so với điện cực hydro thông thường). Trong dung dịch, nó không cân xứng một cách rất nhanh với mangan đioxit và mangan có hóa trị hai qua phương trình phản ứng sau:



Tuy nhiên, trong dung dịch axit sulfuric mạnh, ion mangan có hóa trị ba trở nên bền với kim loại và tạo thành phức chất sulfat được tạo màu tím/đỏ anh đào. Các tác giả sáng chế đã nhận ra rằng phức chất sulfat này là phương tiện thích hợp cho việc khắc ABS và có nhiều ưu điểm so với các quá trình khắc không có crom theo lĩnh vực kỹ thuật đã biết.

Do đó, theo một phương án, sáng chế nói chung đề cập đến phương pháp điều chế dung dịch có khả năng khắc nền nhựa, phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra chất điện phân bao gồm dung dịch các ion mangan (II) trong dung dịch ít nhất một axit trong bình điện phân, trong đó bình điện phân bao gồm điện cực dương và điện cực âm; và

đặt dòng điện vào điện cực dương và điện cực âm của bình điện phân; và

oxy hóa chất điện phân để tạo thành các ion mangan (III), trong đó các ion mangan (III) tạo thành phức chất chưa ổn định.

Theo phương án ưu tiên, nền nhựa bao gồm ABS hoặc ABS/PC.

Trong khi được dự tính rằng cả axit phosphoric và axit sulfuric sẽ thích hợp cho các hợp phần của sáng chế, theo phương án ưu tiên, axit là axit sulfuric. Ở các nhiệt độ xung quanh, nửa thời gian tồn tại của các ion mangan (III) trong axit sulfuric 7 M là trên 2 năm. Nhằm so sánh, nửa thời gian tồn tại của các ion mangan (III) trong axit phosphoric 7 M là khoảng 12 ngày. Cho rằng độ ổn định cao hơn nhiều của các ion mangan (III) trong axit sulfuric là do việc tạo thành các phức chất mangano-sulfat và nồng độ cao hơn so với nồng độ ion hydro khả dụng trong dung dịch axit sulfuric. Vấn đề tiếp theo của việc sử dụng axit phosphoric là tính tan bị hạn chế của mangan (III) photphat. Do đó, mặc dù các axit vô cơ khác như axit phosphoric chẳng hạn có thể sử dụng được trong các hợp chất theo sáng chế, nói chung là ưu tiên sử dụng axit sulfuric.

Độ ổn định đáng kể của các ion mangan (III) trong axit sulfuric mạnh tạo ra các ưu điểm sau trong việc sử dụng:

1) Bởi vì các ion Mn (III) được tạo ra ở cường độ dòng điện thấp, các yêu cầu về năng lượng cho quy trình này thường rất thấp.

2) Bởi vì điện cực dương vận hành ở cường độ dòng điện rất thấp, điện cực âm nhỏ liên hệ với vùng điện cực dương có thể được sử dụng để ngăn ngừa việc làm giảm điện cực âm của các ion Mn (III). Việc này loại bỏ nhu cầu đối với bình được chia và khiến công nghệ bình tái tạo chất khắc ăn mòn đơn giản hơn.

3) Bởi vì quy trình này không tạo ra các ion permanganat, không có khả năng tạo ra mangan heptoxit trong dung dịch (việc này là rủi ro đến sự an toàn đáng kể vì nó gây nổ một cách mãnh liệt).

4) Bởi vì độ ổn định cao của các ion Mn (III) trong axit sulfuric mạnh, chất khắc ăn mòn có thể được bán sẵn sàng để sử dụng. Trong việc sản xuất, chất khắc ăn mòn đòi hỏi chỉ bình tái tạo nhỏ ở phía bên của thùng để duy trì nồng độ Mn (III) của việc khắc và ngăn ngừa sự tích tụ của các ion Mn (II).

5) Bởi vì các quy trình khắc khác là trên cơ sở permanganat, kết quả của phản ứng của permanganat với các ion Mn (II) gây ra “việc đóng cặn” nhanh với mangan đioxit và thời gian tồn tại của việc khắc rất ngắn. Việc này không phải là vấn đề của việc khắc trên cơ sở Mn (III) (mặc dù có thể có một số sự thiếu cân xứng theo thời gian).

6) Việc sản xuất bằng cách điện phân của Mn (III) theo sáng chế không tạo ra các khí độc bất kỳ. Trong khi một số hydro có thể được tạo ra ở điện cực âm, do các yêu cầu dòng điện thấp, việc này sẽ ít hơn việc được tạo ra bởi nhiều quy trình mạ.

Như được mô tả trong bản mô tả này, theo phương án ưu tiên, axit là axit sulfuric. Nồng độ của axit sulfuric tốt hơn ít nhất là 8 mol, tốt hơn nữa là nằm trong phạm vi từ khoảng 9 đến 15 mol. Nồng độ của axit sulfuric là quan trọng trong quá trình này. Dưới nồng độ khoảng 9 mol, tốc độ khắc trở nên chậm và trên khoảng 14 mol, tính tan được của các ion mangan trong dung dịch trở nên thấp. Ngoài ra, các nồng độ rất cao của axit sulfuric có xu hướng hấp thụ hơi ẩm từ không khí và nguy hiểm khi xử lý. Do đó, theo phương án ưu tiên nhất, nồng độ của axit sulfuric nằm trong phạm vi từ khoảng 12 đến 13 mol, mà đủ loãng để cho phép thêm nước an toàn vào chỗ khắc và đủ mạnh để tối ưu hóa tốc độ khắc của nhựa. Với nồng độ này của axit sulfuric, lên đến khoảng 0,08 M, mangan sulfat có thể được hòa tan ở nhiệt độ hoạt động ưu tiên của việc khắc. Đối với việc khắc tối ưu hóa, nồng độ của các ion mangan trong dung dịch nên cao đến mức khả thi để đạt được.

Các ion mangan (II) tốt hơn là được lựa chọn từ nhóm bao gồm mangan sulfat, mangan cacbonat và mangan hydroxit mặc dù các nguồn tương tự khác của các ion mangan (II) đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật được đề cập cũng hữu dụng trong thực tiễn sáng chế. Nồng độ của các ion mangan (II) có thể nằm trong phạm vi khoảng 0,005 mol lên đến mức bão hòa. Theo một phương án, chất điện phân cũng bao gồm mangan đioxit keo. Việc này có thể tạo ra đến một số mức dưới dạng kết quả tự nhiên của sự không cân xứng của mangan (III) trong dung dịch, hoặc có thể được bổ sung một cách cố ý.

Các ion mangan (III) có thể được tạo ra một cách thuận tiện bởi phương pháp điện hóa bằng việc oxy hóa các ion mangan (II). Ngoài ra, nói chung là, ưu tiên chất điện phân không chứa các ion permanganat bất kỳ.

Như được mô tả trong bản mô tả này, để thu được các tốc độ khắc nhanh trên nhựa ABS, cần thiết sử dụng nồng độ axit cao. Sự có mặt của ion sulfat hoặc ion bisulfat là cần thiết để tạo ra phức chất với các ion mangan và nồng độ mol của axit sulfuric ít nhất là 8 M là cần thiết để thu được độ ổn định tốt của vết khắc. Đối với việc khắc tốt trên nhựa, đã nhận ra rằng nồng độ của axit sulfuric ít nhất là khoảng 12 M là cần thiết để khắc nhanh. Việc này có hiệu quả làm giảm tính tan được của các ion mangan trong bể và tính tan được lớn nhất của các ion mangan trong bể ở nhiệt độ vận hành là khoảng 0,08 M. Bởi vì tốc độ khắc phụ thuộc vào nồng độ của các ion mangan (III) trong dung dịch và tỷ lệ chuyển đổi lớn nhất để duy trì độ ổn định là khoảng 50%, sẽ là mong muốn để làm tăng lượng mangan mà có thể được hòa tan trong bể.

Các tác giả sáng chế đã nhận ra rằng có thể làm tăng lượng mangan mà có thể được hòa tan trong bể bằng cách thay thế phần axit sulfuric bằng phần axit khác trong đó các ion mangan có thể tan được nữa.

Việc lựa chọn các axit mà có thể là thích hợp được giới hạn. Ví dụ, axit clohydric sẽ tạo ra clo ở các điện cực dương và axit nitric sẽ tạo ra các oxit nitric ở điện cực âm. Axit perchloric và axit periodic được mong đợi sẽ tạo ra các ion permanganat mà sẽ phân ly thành mangan đioxit. Các axit hữu cơ nói chung là sẽ bị oxy hóa một cách nhanh chóng bởi các ion mangan (III). Do đó, các axit mà sẽ có cả độ ổn định cần thiết đối với quá trình oxy hóa và khả năng để làm tăng tính tan được của các ion mangan trong bể là axit metan sulfonic và axit metan disulfonic. Vì tính tan được của mangan (II) là tốt hơn nhiều trong axit metan sulfonic (và axit sulfuric) so với nguyên tố này trong axit metan disulfonic, các phương án trước tạo ra hiệu suất tốt hơn. Do đó axit metan sulfonic là axit được ưu tiên thêm vào và axit sulfuric là axit cơ bản được ưu tiên.

Theo đó, sáng chế nói chung là cũng đề cập đến chất điện phân để khắc nhựa ABS và nhựa ABS/PC bao gồm axit sulfuric kết hợp với axit metan sulfonic hoặc axit metan disulfonic để thu được tính tan được tốt hơn của các ion mangan trong bể, trong đó chất điện phân chứa ít nhất 8 M axit sulfuric và chứa khoảng từ 0 M đến khoảng 6 M axit metan

sulfonic hoặc axit metan đisulfonic, tốt hơn là từ khoảng 1 M đến khoảng 6 M axit metan sulfonic.

Cụ thể hơn, sáng chế nói chung đề cập đến bình điện phân bao gồm:

dung dịch điện phân bao gồm các ion mangan (III) trong dung dịch axit sulfuric và axit bổ sung được lựa chọn từ nhóm bao gồm axit metan sulfonic, axit metan đisulfonic và kết hợp của chúng;

điện cực âm tiếp xúc với dung dịch điện phân; và

điện cực dương tiếp xúc với dung dịch điện phân.

Ngoài ra, sáng chế cũng nói chung đề cập đến bình điện phân bao gồm:

dung dịch điện phân bao gồm các ion mangan (III) trong dung dịch ít nhất một axit;

điện cực âm tiếp xúc với dung dịch điện phân; và

điện cực dương tiếp xúc với dung dịch điện phân, trong đó điện cực dương bao gồm vật liệu được lựa chọn từ nhóm bao gồm cacbon thủy tinh, cacbon thủy tinh có hình mắt lưới, các sợi cacbon được dệt, chì, hợp kim chì và các kết hợp của một hoặc nhiều thành phần trên.

Ngoài ra, sáng chế cũng nói chung đề cập đến phương pháp oxy hóa điện hóa của các ion mangan (II) thành các ion mangan (III) bao gồm các bước:

tạo ra chất điện phân bao gồm dung dịch các ion mangan (II) trong ít nhất một axit trong bình điện phân trong đó bình điện phân này bao gồm điện cực dương và điện cực âm; đưa dòng điện vào giữa điện cực dương và điện cực âm; và

oxy hóa chất điện phân để tạo ra các ion mangan (III), trong đó các ion mangan (III) tạo ra phức chất chưa ổn định.

Khi chất điện phân đã được oxy hóa để tạo ra phức chất chưa ổn định, nhựa mạ được có thể được ngâm trong phức chất chưa ổn định trong một khoảng thời gian để khắc lên bề mặt của nhựa mạ được này. Theo một phương án, nhựa mạ được được ngâm trong phức chất chưa ổn định ở nhiệt độ trong phạm vi từ 30 đến 80°C. Tốc độ khắc tăng lên với nhiệt độ và chậm khi dưới 50°C.

Giới hạn trên của nhiệt độ được xác định bởi bản chất của nhựa được khắc. ABS bắt đầu biến dạng trên 70°C, do đó theo phương án ưu tiên, nhiệt độ của chất điện phân được duy trì trong phạm vi từ khoảng 50 đến khoảng 70°C, đặc biệt là khi khắc các vật liệu

ABS. Thời gian nhúng nhựa trong chất điện phân tốt hơn là nằm trong phạm vi từ khoảng 10 đến khoảng 30 phút.

Các đồ vật được khắc theo cách này tiếp theo có thể được mạ điện bằng cách sử dụng phương pháp tiền xử lý thông thường cho nhựa được mạ hoặc bề mặt nhựa được khắc có thể được sử dụng để làm tăng sự dính của sơn, các sơn mài hoặc các lớp phủ bề mặt khác.

Nồng độ của các ion mangan (II) được sử dụng trong việc khắc theo sáng chế này có thể được xác định thông qua thiết bị đo vôn ampe kế tuần hoàn. Sự oxy hóa là sự khuếch tán được điều khiển để việc trộn hiệu quả của dung dịch khắc là cần thiết trong suốt quy trình oxy hóa điện phân.

Điện cực dương và điện cực âm có thể dùng được trong bình điện phân được mô tả trong bản mô tả này có thể bao gồm các vật liệu khác nhau. Điện cực âm có thể bao gồm vật liệu được lựa chọn từ nhóm bao gồm platin, titan được mạ platin, niobi, iridi oxit được phủ titan và chì. Theo một phương án ưu tiên, điện cực âm bao gồm platin hoặc titan được mạ platin. Theo phương án ưu tiên khác, điện cực âm bao gồm chì. Điện cực dương có thể cũng bao gồm titan được mạ platin, platin, iridi/tantan oxit, niobi, kim cương lẫn bo, hoặc vật liệu thích hợp khác bất kỳ.

Các tác giả sáng chế khám phá ra rằng khi kết hợp các ion mangan (III) và axit sulfuric mạnh (nghĩa là, 8 đến 15 mol) có thể khắc nhựa ABS, chất khắc ăn mòn cũng rất ăn mòn về phía các điện cực cần để tạo ra các ion mangan (III). Cụ thể là, các điện cực dương có nền titan có thể được có thể bị tan rã một cách nhanh chóng bởi chất khắc ăn mòn.

Do đó, trong nỗ lực để xác định vật liệu điện cực thích hợp hơn, nhiều các vật liệu điện cực khác đã được xem xét, bao gồm chì và graphit. Cacbon thủy tinh và cacbon thủy tinh có hình mắt lưới đã được xác định cần phải mạnh hơn và có khả năng tạo ra các ion mangan (III) khi dòng điện, tốt hơn là nằm trong phạm vi từ 0,1 đến 0,4 A/dm (trên cơ sở vùng bề mặt nhỏ), được đưa vào. Ngoài ra, bởi vì cacbon thủy tinh và cacbon thủy tinh có hình mắt lưới có thể không có hiệu quả về mặt chi phí để sử dụng dưới dạng điện cực trong các ứng dụng thương mại, điện cực dương có thể cũng được sản xuất từ sợi cacbon được dệt.

Sợi cacbon được sản xuất từ các sợi polyacrylonitril (PAN). Các sợi này trải qua quy trình oxy hóa ở các nhiệt độ tăng theo sau bởi bước cacbon hóa ở nhiệt độ cao hơn rất nhiều trong môi trường khí trơ. Các sợi cacbon sau đó được dệt thành tấm mà thường được sử dụng kết hợp với các hệ thống nhựa đa dạng để tạo ra các bộ phận cấu thành có độ bền cao. Các tấm sợi cacbon cũng có độ dẫn điện tốt và các sợi này thường có kết cấu turbostratic (nghĩa là, lớp lộn xộn). Không muốn bị giới hạn bởi lý thuyết, tin rằng kết cấu này là kết cấu khiến các sợi cacbon hoạt động dưới dạng một điện cực. Các nguyên tử cacbon được lai SP^2 ở dạng lưới tạo ra độ dẫn điện tốt trong khi các nguyên tử cacbon được lai SP^3 liên kết các lớp graphite với nhau, khóa chúng tại chỗ và do đó tạo ra độ bền hóa học tốt.

Vật liệu ưu tiên để sử dụng trong các điện cực theo sáng chế bao gồm sợi cacbon được dệt bao gồm ít nhất 95% cacbon và không nhiễm nhựa bất kỳ. Để tạo điều kiện thuận lợi cho việc xử lý và quy trình dệt, các sợi cacbon thường được tạo cỡ với nhựa epoxy và nhựa này có thể bao gồm lên đến 2% trọng lượng sợi. Ở tỷ lệ thấp này, khi được sử dụng dưới dạng một điện cực, việc tạo cỡ epoxy bị hủy một cách nhanh chóng bởi nồng độ axit sulfuric cao trong việc khắc. Việc này có thể gây ra sự đổi màu nhẹ ban đầu của vết khắc, nhưng không ảnh hưởng đến hiệu suất. Tiếp theo trạng thái “trắng bạc” ban đầu này, điện cực dương xuất hiện cần phải chịu được chất điện phân và hiệu quả trong việc oxy hóa các ion mangan (II) thành mangan (III).

Các điện cực dương có thể được tạo kết cấu bằng cách lắp vật liệu sợi cacbon được dệt trong khung thích hợp với đề xuất được tạo cho việc tiếp xúc điện. Cũng có thể sử dụng sợi cacbon dưới dạng điện cực âm trong việc tạo ra các ion mangan (III), nhưng thuận tiện hơn là sử dụng chì, cụ thể là dưới dạng điện cực âm nhỏ hơn nhiều so với điện cực dương nếu bình không được chia được sử dụng.

Cường độ dòng điện mà có thể được đưa vào trong bình điện phân được giới hạn một phần bởi oxy quá thế trên vật liệu điện cực dương được chọn. Dưới dạng một ví dụ, trong trường hợp các điện cực dương titan được mạ platin, cường độ dòng điện ở trên xấp xỉ $0,4 \text{ A/dm}^2$, điện thế của điện cực dương là đủ cao để giải phóng oxy. Ở điểm này, hiệu ứng chuyển đổi của các ion mangan (II) thành các ion mangan (III) giảm xuống và do đó việc tăng lên tiếp theo bất kỳ về cường độ dòng điện là lãng phí. Hơn nữa, việc vận hành

các điện cực dương ở quá thế cao hơn đòi hỏi tạo ra cường độ dòng điện cao hơn có xu hướng tạo ra mangan đioxit ở bề mặt điện cực dương hơn là các ion mangan (III).

Ngạc nhiên là, đã phát hiện ra rằng các điện cực dương chì có thể được sử dụng một cách hiệu quả trong bình điện phân được mô tả trong bản mô tả này. Chì trở nên bị động trong axit sulfuric mạnh do việc tạo thành lớp chì sulfat trên bề mặt mà có tính tan được rất giới hạn trong axit sulfuric. Việc này làm cho điện cực dương bị động cho đến khi quá thế rất cao (hơn 2V so với điện cực hydro tiêu chuẩn) đạt được. Ở các điện thế trên mức này, hỗn hợp của oxygen và chì đioxit được tạo ra. Trong khi, sẽ mong đợi rằng điện thế vận hành cao như vậy sẽ thiên về việc tạo ra oxy và việc tạo thành các ion permanganat thay vì các ion mangan (III), các thí nghiệm sử dụng điện cực dương chì tạo ra chỉ các ion mangan (III) và không có permanganat. Việc này có thể được kiểm chứng bằng việc pha loãng vết khắc với nước - các ion mangan (III) không cân xứng tạo ra mangan đioxit nâu và các ion mangan (II). Việc lọc dung dịch tạo ra đặc tính dung dịch gần như không màu của các ion mangan (II) chứ không phải là màu tím của các ion permanganat.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc kiểm soát tốc độ oxy hóa là cần thiết khi các điện cực dương chì được sử dụng bởi hiệu quả rất cao của các điện cực dương này để oxy hóa các ion mangan (II). Do đó, nếu tốc độ oxy hóa không được kiểm soát và được điều chỉnh, tỷ lệ quá cao của các ion mangan (II) được oxy hóa, để lại nồng độ rất thấp của mangan (II). Khi không có các ion mangan (II), điện cực dương bắt đầu oxy hóa các ion mangan (III) thành mangan (IV), mà tạo ra một cách nhanh chóng mangan đioxit không hòa tan được.

Theo đó, quan trọng rằng không nhiều hơn 50%, và tốt hơn là không nhiều hơn 25%, nồng độ ban đầu của các ion mangan (II) được oxy hóa thành các ion mangan (III) để duy trì độ ổn định của chất điện phân. Trong trường hợp các điện cực dương chì, việc này bao gồm việc kiểm soát sự tích tụ của các ion mangan (III) bởi sự chuẩn độ của dung dịch khắc hoặc bằng cách sử dụng điện cực oxy hóa khử và dừng quá trình điện phân khi nồng độ mangan (III) đạt tới mức mong muốn. Ở nồng độ axit sulfuric bằng 12,5 M, cần thiết có nồng độ lớn hơn 0,01 M của các ion mangan (III) để khắc hiệu quả và tối đa hóa độ ổn định, và không lớn hơn 0,04 M trên cơ sở tổng nồng độ mangan bằng 0,08 M.

Các điện cực dương có thể bao gồm chì hoặc hợp kim chì thích hợp, và loại hợp kim được chọn có thể ảnh hưởng đến hiệu quả chuyển đổi. Chì nguyên chất hoặc chì chứa tỷ lệ nhỏ thiếc cụ thể là hiệu quả và tạo ra các hiệu ứng chuyển đổi xấp xỉ 70%. Cũng đã khám phá ra rằng với độ khuấy hợp lý, các cường độ dòng điện cao một cách ngạc nhiên có thể được đặt vào và vẫn duy trì tốc độ chuyển đổi này.

Nhờ vào hiện tượng điện phân được kéo dài bằng cách sử dụng điện cực dương chì, đã quan sát được rằng màng mangan đioxit cuối cùng được tạo ra. Khi lượng mangan đioxit đáng kể đã có nhân trên bề mặt điện cực, nó có xu hướng trở nên dày hơn khá nhanh. Tuy nhiên, mangan đioxit dễ dàng được làm giảm về điện hóa học trở lại thành các ion mangan (II). Do đó, sự tích tụ của mangan đioxit có thể được giảm nhẹ hoặc loại bỏ bởi quy trình đảo chiều dòng điện trong bình một cách định kỳ. Thời gian giữa các sự đảo ngược dòng không tới hạn miễn là việc nạp culông đủ được áp dụng trong suốt pha đảo chiều để làm giảm lượng mangan đioxit mà đã đọng lại trên bề mặt trở lại thành các ion mangan(H).

Theo đó, khi sử dụng các điện cực chì và hợp kim chì nhằm mục đích tạo ra các ion mangan (III) trong các dung dịch axit sulfuric nhằm mục đích khắc ABS hoặc ABS/PC, quy trình điện phân tốt hơn là được ngắt khi các ion mangan (III) đã đạt tới nồng độ hoạt động thích hợp mà có thể nằm trong phạm vi từ 0,01 đến 0,04 M trên cơ sở tổng nồng độ mangan bằng 0,08 M, sao cho còn lại trong dung dịch một lượng hiệu quả các ion mangan (II) sao cho bể là ổn định và không kết tủa các lượng thừa mangan đioxit. Các vật liệu điện cực ưu tiên bao gồm, ví dụ, chì nguyên chất, chì antimon chứa khoảng 4% antimon, các điện cực dương thiếc chì chứa lên đến 5% thiếc và các điện cực dương chì/thiếc/canxi. Các hợp kim chì thích hợp khác cũng có thể được sử dụng trong việc thực thi sáng chế. Ngoài ra, việc sử dụng dòng điện ngược một cách định kỳ ngăn chặn sự tích tụ của các màng mangan đioxit trên điện cực dương. Việc này hữu ích để duy trì hiệu ứng chuyển đổi của các điện cực dương và làm giảm hoặc xóa bỏ nhu cầu loại bỏ và làm sạch các điện cực dương từ bể khắc hoặc bình tái tạo.

Ngoài ra, để tạo ra hiệu quả các ion mangan (III), nói chung là cần thiết sử dụng vùng điện cực dương mà lớn so với vùng điện cực âm. Tốt hơn là, tỷ lệ diện tích của điện cực dương so với điện cực âm ít nhất là khoảng 10:1. Bằng phương pháp này, điện cực âm

có thể được nhúng một cách trực tiếp trong chất điện phân và không cần thiết có bình được chia. Mặc dù, quy trình sẽ hoạt động với cách bố trí bình được chia, việc này sẽ tạo ra rắc rối và phí tổn không cần thiết.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế bây giờ sẽ được minh họa thông qua các ví dụ không giới hạn dưới đây.

Ví dụ so sánh 1:

Dung dịch 0,08 mol của mangan (II) sulfat trong 12,5 mol axit sulfuric (500 ml) đã được gia nhiệt đến 70°C và mẫu lớp mạ được ABS đã bị nhúng chìm trong dung dịch. Ngay cả sau một giờ được nhúng trong dung dịch này, đã không có việc khắc được thấy rõ của tấm thí nghiệm và nhờ vào việc rửa, bề mặt này đã không “được làm ẩm” và sẽ không đỡ màng nước liên tục.

Ví dụ 1:

Dung dịch của ví dụ so sánh 1 đã bị điện phân bằng cách nhúng chìm điện cực dương titan được mạ platin của vùng 1 dm² và điện cực âm titan được mạ platin của vùng bề mặt 0,01 dm² trong dung dịch và đưa vào dòng điện 200 mA trong khoảng 5 giờ.

Trong suốt khoảng thời gian điện phân, dung dịch này đã quan sát được để thay đổi về màu từ hầu như không màu thành màu tím/đỏ rất đậm. Đã được xác nhận rằng không có các ion permanganat.

Dung dịch này sau đó đã được gia nhiệt đến 70°C và mẫu tấm mạ được ABS đã được nhúng chìm trong dung dịch. Sau 10 phút nhúng chìm, mẫu thí nghiệm đã được làm ẩm một cách hoàn toàn và sẽ đỡ màng nước liên tục sau khi rửa. Sau 20 phút nhúng chìm, mẫu này đã được rửa trong nước, được làm khô và được thẩm định bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope - SEM). Việc thẩm định này thể hiện rằng mẫu thí nghiệm đã gần như được khắc và nhiều rõ khắc đã thấy được.

Ví dụ 2:

Dung dịch chứa 12,5 M axit sulfuric và 0,08 M mangan (II) sulfat đã được điện phân bằng cách sử dụng điện cực dương titan được mạ platin ở cường độ dòng điện 0,2 A/dm². Điện cực âm titan được mạ platin có một vùng nhỏ hơn 1% diện tích của vùng điện cực dương đã được sử dụng để ngăn chặn việc làm giảm ở điện cực âm của các ion Mn (III) được tạo ra ở điện cực dương. Hiện tượng điện phân đã được thực hiện trong thời gian

đủ dài để các culông đủ để vượt qua để oxy hóa toàn bộ các ion mangan (II) thành mangan (III). Dung dịch tạo ra đã có màu tím/đỏ anh đào đậm. Không có các ion permanganat được tạo ra trong suốt bước này. Việc này cũng được xác nhận bởi quang phổ học thấy được – các ion Mn (III) tạo ra phổ hấp thụ khác nhau hoàn toàn so với phổ của dung dịch permanganat.

Ví dụ 3:

Dung dịch khác được chuẩn bị như được mô tả ở trên ở ví dụ 2 đã được gia nhiệt đến phạm vi từ 65 đến 70°C trên thìa khuấy/lò hâm từ và các mẫu thử của ABS đã được nhúng chìm trong dung dịch trong khoảng thời gian từ 20 đến 30 phút. Một vài trong số các mẫu thử này đã được thăm định bởi SEM và một số đã được xử lý theo việc mạ thông thường trên chuỗi tiền xử lý nhựa (việc làm giảm ở trung hòa M, nhúng trước, kích hoạt, tăng tốc, niken không dẫn điện, tấm đồng đến 25 tới 30 micron). Các mẫu thử này sau đó được ủ và tùy thuộc vào phép thử độ bền bong bằng cách sử dụng máy Instron.

Phép thử độ bền bong được tiến hành trên các phiếu được mạ trong vòng 30 phút đã chứng minh độ bền bong thay đổi trong phạm vi từ khoảng 1,5 đến 4 N/cm.

Các voltammogram tuần hoàn đã thu được từ dung dịch chứa 12,5 M axit sulfuric và 0,08 M mangan sulfat bằng cách sử dụng điện cực đĩa quay platin (rotating disk electrode - RDE) có diện tích bề mặt 0,196 cm² ở các tốc độ quay khác nhau. Mô hình điện tĩnh 263A và điện cực tham chiếu bạc/bạc clorua đã được sử dụng chung với RDE.

Trong tất cả trường hợp, việc quét ở trước thể hiện đỉnh ở khoảng 1,6V so với Ag/AgCl theo sau bởi đoạn bằng lên đến khoảng 1,75V theo sau bởi việc tăng lên về dòng điện. Việc quét ngược tạo ra đoạn bằng tương tự (ở dòng điện thấp hơn một chút và đỉnh khoảng 1,52V. Sự phụ thuộc của các kết quả này ở tốc độ quay điện cực chỉ báo việc điều khiển vận chuyển khối lượng là yếu tố cơ bản trong cơ cấu này. Đoạn bằng chỉ báo phạm vi điện thế qua đó các ion Mn (III) được tạo thành bằng cách oxy hóa điện hóa.

Việc quét điện tĩnh đã được thực hiện ở 1,7V. Đã quan sát được rằng dòng điện ban đầu hạ xuống và sau đó qua một khoảng thời gian được tăng lên. Cường độ dòng điện ở điện thế này thay đổi trong phạm vi từ 0,15 đến 0,4 A/dm².

Sau cuộc thí nghiệm này, phép đo galvanostatic đã diễn ra ở cường độ dòng điện không đổi 0,3 A/dm². Ban đầu, cường độ dòng điện được đưa vào đã đạt được bởi điện thế

khoảng 1,5 V nhưng vì cuộc thí nghiệm tiếp diễn, sau khoảng 2400 giây, và tăng lên ở điện thế lên khoảng 1,75V đã quan sát được.

Sau khoảng thời gian khắc trong hơn 10 phút, đã quan sát được rằng bề mặt của mẫu thử ABS đã được làm ẩm một cách hoàn toàn và sẽ đỡ màng nước không vỡ sau khi rửa. Sau khoảng thời gian 20 hoặc 30 phút, các tấm này đã được khắc có thể thấy rõ.

Ví dụ 4:

Dung dịch đã được tạo công thức bao gồm 10,5 M axit sulfuric và 2 M axit metan sulfonic. Ở nhiệt độ nằm trong phạm vi từ 68 đến 70°C, có thể hòa tan 0,16 M mangan sulfat một cách dễ dàng, trong khi trong trường hợp so sánh của việc hòa tan mangan sulfat trong dung dịch 12,5 M axit sulfuric, chỉ có thể hòa tan 0,08 M. Dung dịch được tạo công thức được điện phân để tạo ra nồng độ mangan (III) gồm 0,015 M ion mangan (III), mà truyền tốc độ khắc so sánh được thành tốc độ thu được từ dung dịch 12,5 M axit sulfuric có nồng độ mangan (III) 0,015 M.

Hiện tượng điện phân đã tiếp diễn trong bể ở ví dụ 4 cho đến khi dung lượng mangan (III) đạt tới 0,04 M và tấm khắc được khắc. Tốc độ khắc tăng lên đã thu được ở nồng độ cao hơn của các ion mangan (III) này (xấp xỉ 25% cao hơn tốc độ thu được ở nồng độ 0,015 M).

Ví dụ so sánh 2:

Điện cực bao gồm graphite và có vùng bề mặt đo được nhỏ 1 dm² được nhúng chìm trong 500 mL dung dịch chứa 0,08 M mangan sulfat trong 12,5 M axit sulfuric ở nhiệt độ 65°C. Điện cực âm trong pin này là mẫu chì có vùng bề mặt đo được nhỏ 0,1 dm². Dòng điện 0,25 amps đã được đưa vào bình này, làm cho cường độ dòng điện ở điện cực dương nhỏ 0,25 A/dm² và cường độ dòng điện ở điện cực âm nhỏ 2,5 A/dm².

Đã quan sát được rằng điện cực dương graphite vỡ vụn và giảm sút một cách nhanh chóng trong vòng nhỏ hơn 1 giờ điện phân. Ngoài ra, quan sát là không có quá trình oxy hóa các ion mangan (II) thành mangan (III).

Ví dụ so sánh 3:

Điện cực bao gồm lớp phủ nền titan với lớp phủ tantan/iridi oxit được trộn (50% tantan oxit, 50% iridi oxit) và có vùng bề mặt đo được nhỏ 1 dm² được nhúng chìm trong 500 mL dung dịch chứa 0,08 M mangan sulfat trong 12,5 M axit sulfuric ở nhiệt độ 65°C.

Điện cực âm trong pin này là mẫu chì có bề mặt được đo nhỏ là khoảng $0,1 \text{ dm}^2$. Dòng điện $0,25 \text{ amps}$ được đặt vào bình này làm cho cường độ dòng điện ở điện cực dương nhỏ $0,25 \text{ A/dm}^2$ và cường độ dòng điện ở điện cực âm nhỏ $2,5 \text{ A/dm}^2$.

Đã quan sát được là mangan (III) được tạo ra một cách nhanh chóng trong dung dịch và dung dịch tạo ra có khả năng khắc nhựa ABS và tạo ra độ dính tốt nhờ vào việc mạ điện tiếp theo của nhựa đã được xử lý. Tuy nhiên, sau thời gian hai tuần vận hành (điện phân dung dịch này trong 8 giờ/ngày), đã quan sát được rằng lớp phủ đã nâng lên từ nền titan và rằng nền titan đó bản thân nó đã hòa tan trong dung dịch.

Ví dụ so sánh 4:

Điện cực bao gồm nền titan được phủ platin và có vùng bề mặt đo được nhỏ 1 dm^2 được nhúng chìm trong 500 mL dung dịch chứa $0,08 \text{ M}$ mangan sulfat trong $12,5 \text{ M}$ axit sulfuric ở nhiệt độ 65°C . Điện cực âm ở bình này là mẫu chì có vùng bề mặt đo được nhỏ $0,1 \text{ dm}^2$. Dòng điện $0,25 \text{ amps}$ được đặt vào pin tạo ra cường độ dòng điện nhỏ $0,25 \text{ A/dm}^2$ và cường độ dòng điện ở điện cực âm nhỏ $2,5 \text{ A/dm}^2$.

Đã quan sát được rằng mangan (III) được tạo ra một cách nhanh chóng trong dung dịch và dung dịch tạo ra có khả năng khắc nhựa ABS và tạo ra độ dính tốt nhờ vào việc mạ điện tiếp theo của nhựa được xử lý. Tuy nhiên, sau khoảng hai tuần vận hành (điện phân dung dịch này trong 8 giờ/ngày), đã quan sát được rằng lớp phủ này đã nâng lên từ nền titan và rằng nền titan bản thân nó đã đang hòa tan trong dung dịch.

Ví dụ 5 :

Điện cực bao gồm cacbon thủy tinh và có vùng bề mặt đo được nhỏ $0,125 \text{ dm}^2$ được nhúng chìm trong 100 mL dung dịch chứa $0,08 \text{ M}$ mangan sulfat trong $12,5 \text{ M}$ axit sulfuric ở nhiệt độ 65°C . Điện cực âm ở bình này là mẫu dây platin có vùng bề mặt đo được nhỏ $0,0125 \text{ dm}^2$. Dòng điện $0,031 \text{ amps}$ được đặt vào pin tạo ra cường độ dòng điện nhỏ $0,25 \text{ A/dm}^2$ và cường độ dòng điện ở điện cực âm nhỏ $2,5 \text{ A/dm}^2$.

Đã quan sát được rằng mangan (III) được tạo ra một cách nhanh chóng trong dung dịch và dung dịch tạo ra có khả năng khắc nhựa ABS và tạo ra việc dính tốt nhờ vào việc mạ điện tiếp theo nhựa đã xử lý. Điện cực xuất hiện không bị ảnh hưởng bởi các khoảng điện phân được kéo dài.

Ví dụ 6:

Điện cực bao gồm mẫu sợi cacbon được dệt (Panex 35 50K Tow với việc tạo cơ epoxy ở 1,5%, có sẵn từ Zoltek Corporation) được lắp trong khung nhựa được tạo kết cấu của polyvinylideneflorit (PVDF). Điện cực, có vùng đo được nhỏ 1 dm^2 , được nhúng chìm trong 500 mL dung dịch chứa 0,08 M mangan sulfat ở 12,5 M axit sulfuric ở nhiệt độ 65°C . Điện cực âm ở bình này là mẫu chì có vùng bề mặt đo được nhỏ $0,1 \text{ dm}^2$. Dòng điện 0,25 amps đã được đặt vào bình, tạo ra cường độ dòng điện nhỏ $0,25 \text{ A/dm}^2$ và cường độ dòng điện ở điện cực âm nhỏ $2,5 \text{ A/dm}^2$.

Đã quan sát được rằng mangan (III) được tạo ra một cách nhanh chóng trong dung dịch và dung dịch tạo ra có khả năng khắc nhựa ABS vào tạo ra việc dính tốt nhờ vào việc mạ điện tiếp theo của nhựa đã được xử lý. Điện cực xuất hiện không bị ảnh hưởng bởi các khoảng thời gian điện phân bị kéo dài. Việc điện phân đã được thực hiện trên hai tuần bằng cách sử dụng điện cực này và không có việc giảm quan sát được nào có thể được phát hiện. Chi phí thấp và khả năng có sẵn của vật liệu này khiến nó thích hợp cho nhiều ứng dụng thương mại.

Ví dụ 7:

Điện cực dương bao gồm chì có diện tích bề mặt hiệu quả (nghĩa là, không kể đến phía sau của điện cực) $0,4 \text{ dm}^2$ được nhúng chìm trong cốc chứa 2 lit dung dịch bao gồm 0,08 M mangan sulfat trong 12,5 M axit sulfuric ở nhiệt độ từ 68 đến 70°C . Điện cực khác trong bình bao gồm điện cực âm chì có diện tích bề mặt xấp xỉ $0,04 \text{ dm}^2$. Dung dịch này đã được khuấy bằng cách sử dụng thìa khuấy từ để thu được việc trộn vừa phải khắp bề mặt của chất điện phân. Cường độ dòng điện $0,4 \text{ A/dm}^2$ đã được đặt vào điện cực dương và tốc độ mangan (III) đã được xác định so với thời gian điện phân. Lượng mangan (III) đã được xác định bằng cách pha loãng mẫu trong bể bằng axit phosphoric để ngăn chặn sự không cân xứng của mangan (III) và khuấy với dung dịch sắt amoni sulfat bằng cách sử dụng diphenylamin được hòa tan trong axit dưới dạng chất chỉ báo.

Việc thí nghiệm được lặp lại bằng cách sử dụng cường độ dòng điện $0,8 \text{ A/dm}^2$ và $1,6 \text{ A/dm}^2$. Dưới các điều kiện thủy động lực học của thí nghiệm (nghĩa là, việc khuấy vừa phải bằng cách sử dụng thìa khuấy từ), việc oxy hóa đã không xuất hiện dưới dạng vận chuyển khối lượng được hạn chế ở cường độ dòng điện $1,6 \text{ A/dm}^2$ vì hiệu ứng chuyển đổi đã giống như hiệu ứng thu được ở $0,4 \text{ A/dm}^2$ (70%). Việc thí nghiệm tiếp theo đã được

thực hiện ở $3,2 \text{ A/dm}^2$ và đã nhận ra rằng hiệu ứng chuyển đổi đã giảm xuống 42% và tốc độ của việc tạo ra mangan (III) chỉ là cao hơn khoảng 10% tốc độ thu được ở $1,6 \text{ A/dm}^2$. Việc này chỉ ra rằng dưới các điều kiện khuấy được sử dụng trong cuộc thí nghiệm này, mật độ dòng giới hạn tổng cho việc tạo ra mangan là khoảng $1,6 \text{ A/dm}^2$. Việc này tương ứng với tốc độ chuyển đổi cao hơn xấp xỉ bốn lần tốc độ mà có thể đạt được từ điện cực dương titan được mạ platin.

Các kết quả của các sự thí nghiệm này chứng minh rằng các ion mangan (III) có thể được tạo ra bởi sự tổng hợp điện bằng cách sử dụng các ion mangan (II) trong axit sulfuric ở nồng độ tương đối cao và vận hành ở các cường độ dòng điện thấp bằng cách sử dụng platin hoặc điện cực dương titan được mạ platin và rằng các cải tiến tiếp theo cho quy trình có thể được nhận ra bằng cách sử dụng nhiều các vật liệu điện cực dương khác, bao gồm các điện cực dương cacbon thủy tinh, sợi cacbon, chì và hợp kim chì.

Hơn nữa, tốc độ khắc chậm hơn của việc khắc trên cơ sở mangan theo sáng chế khi so sánh với tốc độ khắc thu được từ việc khắc axit cromic đã chứng minh nhu cầu để tạo ra bước tiền xử lý để tạo ra các trị số dính cao hơn và có thể rút ngắn hơn các thời gian khắc.

Mục đích của bước tiền xử lý là để làm ổn định bề mặt của nhựa được khắc sao cho bề mặt này được khắc nhanh và đều hơn, dẫn đến các thời gian khắc ngắn hơn và độ dính tốt hơn.

Việc sử dụng của các dung môi để làm ổn định bề mặt của nhựa ABS đã được biết. Tuy nhiên, các quy định gần đây hạn chế một cách nghiêm ngặt khả năng sử dụng các dung môi dễ bay hơi trên đường mạ vì chúng thường dễ cháy và gây ra các vấn đề sức khỏe và an toàn (nhiều dung môi có độc trong quy trình tái sản xuất và cũng có thể gây hại cho gan). Do đó, sự lựa chọn của các dung môi là hạn chế.

Propylen cacbonat là dung môi tương đối an toàn có độ hòa tan trong nước tốt, độc tính thấp và khả năng dễ cháy thấp (điểm bốc cháy là 135°C) và lý tưởng xét trên quan điểm sức khỏe và an toàn. Gamma butyrolacton cũng hoạt động nhưng độc hơn và ở một số quốc gia là chất gây nghiện bị kiểm soát do việc sử dụng nó để giải trí.

Theo sáng chế đã nhận ra được là các kết quả tốt hơn có thể thu được kết hợp với các dung dịch khắc trên cơ sở mangan được mô tả trong bản mô tả này khi việc sử dụng propylen cacbonat được kết hợp với axit hydroxy hữu cơ như axit lactic, axit glycolic hoặc

axit gluconic chẳng hạn. Việc sử dụng propylen cacbonat bản thân nó hoặc với hợp chất làm ẩm tạo ra độ dính tốt và các thời gian khắc được giảm đi, nhưng về bề ngoài đẹp mắt của các hỗn hợp ABS/PC là ít sau khi khử, kích hoạt và mạ tiếp theo bởi vì nó dễ bị rỗ. Việc kết hợp của propylen cacbonat với các axit hydroxy này ở trạng thái tiền xử lý có hiệu quả trong việc ngăn ngừa vấn đề này.

Thông thường, nồng độ của propylen cacbonat là nằm trong khoảng từ 100 đến khoảng 500 mL/L và nồng độ của axit hữu cơ là nằm trong phạm vi từ khoảng 100 đến khoảng 500 mL/L. Ngoài ra, các nhiệt độ vận hành thường là nằm trong khoảng 20° đến 70°C và thời gian nhúng chìm là nằm trong khoảng từ 2 đến khoảng 10 phút.

Do đó, sáng chế nói chung là cũng đề cập đến hợp phần tiền xử lý cho nền nhựa mạ được bao gồm gamma butyrolacton hoặc propylen cacbonat kết hợp với axit hydroxy hữu cơ như axit lactic, axit glycolic hoặc axit gluconic chẳng hạn.

Ví dụ so sánh 5:

Mẫu thử bao gồm hỗn hợp ABS/PC bao gồm 45% polycarbonat được nhúng chìm trong dung dịch chứa 150 mL/L các propylen cacbonat trong các thời gian và nhiệt độ được thể hiện trong bảng 1. Sau đây, bảng này đã được rửa và được khắc trong dung dịch chứa 12,5 M axit sulfuric và 0,08 M mangan, nơi mà 0,015 M các ion mangan đã được oxy hóa điện phân thành mangan (III). Việc khắc đã được thực hiện trong 30 phút ở nhiệt độ từ 68 đến 70°C. Sau việc xử lý này, tấm đã được rửa, kích hoạt bằng cách sử dụng việc mạ tiêu chuẩn trên chuỗi tiền xử lý nhựa (chất kích hoạt paladi MacDermid D34, chất tăng tốc MacDermid và niken không điện MacDermid J64 theo các bảng dữ liệu kỹ thuật) và sau đó được mạ điện trong đồng. Về bề ngoài đẹp mắt của các tấm đã được xét nghiệm và độ dính số lượng đã được thực hiện bằng cách kéo bật ra lớp tụ lại ra khỏi nền bằng cách sử dụng máy kiểm tra độ căng Instron. Các trị số dính này thu được như được thể hiện trên bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Các trị số dính

	Độ dính (N/cm)		
	Mặt 1	Mặt 2	Trung bình
10 phút, 40°C	8,46	9,23	8,85
5 phút, 40°C	4,78	5,19	4,99

10 phút, 70°C	5,79	5,02	5,41
5 phút, 70°C	11,54	8,77	10,16

Các trị số dính khá biến thiên và lưu ý rằng các vết và vết rỗ đã quan sát được trên các phần được mạ. Lớp phủ đồng cũng được tạo rỗ.

Ví dụ 8:

Các thí nghiệm được thực hiện ở ví dụ so sánh 5 đã được lặp lại nhưng bằng cách sử dụng chất tiền làm ổn định bao gồm 150 mL/L propylen cacbonat và 250 mL/L trong số 88% dung dịch axit lactic. Các kết quả này của các thí nghiệm được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Các trị số dính

	Độ dính (N/cm)		
	Mặt 1	Mặt 2	Trung Bình
10 phút, 40°C	9,75	7,55	8,65
5 phút, 40°C	9,84	--	9,84
10 phút, 70°C	9,32	9,61	9,47
5 phút, 70°C	9,17	10,03	9,60

Bằng cách sử dụng chất tiền làm ổn định này, mà chứa axit lactic, tạo ra các sự cải thiện về độ ổn định của việc dính. Sau khi mạ, lưu ý rằng vẻ bề ngoài đẹp mắt là rất tốt, không có các vết hoặc rỗ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bình điện phân bao gồm:

dung dịch chất điện phân chứa các ion mangan (III) và các ion mangan (II) trong dung dịch chứa axit sulfuric và axit bổ sung được lựa chọn từ nhóm bao gồm axit metan sulfonic, axit metan disulfonic và các kết hợp của chúng; trong đó dung dịch này chứa ít nhất 8 M axit sulfuric;

điện cực âm tiếp xúc với dung dịch chất điện phân; và

điện cực dương tiếp xúc với dung dịch chất điện phân.

2. Bình điện phân theo điểm 1, trong đó dung dịch này chứa một cách tùy ý ít nhất 12 M axit sulfuric, và/hoặc trong đó dung dịch này chứa từ 1 M đến 6 M axit metan sulfonic hoặc axit metan disulfonic, và/hoặc trong đó dung dịch này chứa từ 9 đến 15 mol axit sulfuric và từ 1 M đến 6 M axit metan sulfonic.

3. Bình điện phân theo điểm 1, trong đó vùng điện cực dương lớn hơn vùng điện cực âm và/hoặc trong đó điện cực dương bao gồm vật liệu được lựa chọn từ nhóm bao gồm cacbon thủy tinh, cacbon thủy tinh có hình mắt lưới, các sợi cacbon được dệt, chì, hợp kim chì, titan được mạ platin, platin, iriđi/tantan oxit, niobi, kim cương lẫn bo, và các kết hợp của một hoặc nhiều thành phần nêu trên, tốt hơn là chì hoặc hợp kim chì; trong đó khi điện cực dương chứa chì hoặc hợp kim chì, bình điện phân còn chứa một cách tùy ý phương tiện để kiểm soát nồng độ Mn (II) trong dung dịch.

4. Bình điện phân theo điểm 1, trong đó điện cực âm tạo thành từ vật liệu được lựa chọn từ nhóm bao gồm platin, titan được mạ platin, iriđi/tantan oxit, niobi và chì, một cách tùy ý, trong đó điện cực âm chứa chì hoặc trong đó điện cực âm chứa titan được mạ platin hoặc platin.

5. Phương pháp oxy hóa điện hóa các ion mangan (II) thành các ion mangan (III) bao gồm các bước:

tạo ra chất điện phân bao gồm dung dịch các ion mangan (II) trong dung dịch của axit sulfuric ở nồng độ ít nhất 8 M, và axit bổ sung được lựa chọn từ nhóm bao gồm axit metan sulfonic, axit metan disulfonic và các kết hợp của chúng trong bình điện phân, trong đó bình điện phân này bao gồm điện cực dương và điện cực âm;

đặt dòng điện vào giữa điện cực dương và điện cực âm; và

oxy hóa chất điện phân để tạo ra các ion mangan (III), trong đó các ion mangan (III) này tạo ra phức chất chưa ổn định.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó chất điện phân chứa từ 1 M đến 6 M axit metan sulfonic.

7. Phương pháp theo điểm 5, trong đó điện cực dương chứa chì hoặc hợp kim chì, một cách tùy ý, phương pháp này còn bao gồm bước kiểm soát sự tích tụ của các ion mangan (III) trong dung dịch; một cách tùy ý khác, trong đó khi phương pháp này bao gồm bước kiểm soát sự tích tụ của các ion mangan (III) trong dung dịch, một cách tùy ý, không nhiều hơn 50% nồng độ ban đầu của các ion mangan (II) bị oxy hóa thành các ion mangan (III), tốt hơn là không nhiều hơn 25% nồng độ ban đầu của các ion mangan (II) bị oxy hóa thành các ion mangan (III); và/hoặc một cách tùy ý khác, trong đó khi phương pháp này bao gồm bước kiểm soát sự tích tụ của các ion mangan (III) trong dung dịch, sự tích tụ của các ion mangan (III) này được kiểm soát một cách tùy ý bằng cách sử dụng điện cực oxy hóa khử, trong đó quá trình điện phân bị dừng lại khi nồng độ mangan (III) đạt đến mức mong muốn; và/hoặc một cách tùy ý khác, trong đó khi phương pháp này bao gồm bước kiểm soát sự tích tụ của các ion mangan (III) trong dung dịch, sự tích tụ của các ion mangan (III) được kiểm soát một cách tùy ý bằng cách chuẩn độ dung dịch khác, trong đó quá trình điện phân bị dừng lại khi nồng độ mangan (III) đạt đến mức mong muốn; và/hoặc một cách tùy ý khác, trong đó khi phương pháp này bao gồm bước kiểm soát sự tích tụ của các ion mangan (III) trong dung dịch, phương pháp này còn bao gồm bước kiểm soát nồng độ của các ion mangan (III) trong dung dịch.

8. Phương pháp theo điểm 5, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước đảo ngược một cách định kỳ dòng điện trong bình điện phân, nhờ đó ngăn chặn việc tích tụ mangan dioxit trên điện cực dương.

9. Phương pháp theo điểm 5, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước tiếp xúc nhựa mạ được với phức chất chưa ổn định trong một khoảng thời gian để khắc nhựa mạ được này, một cách tùy ý, trong đó nhựa mạ được này bao gồm acrylonitril-butadien-styren hoặc acrylonitril-butadien-styren/polycarbonat, và/hoặc trong đó trước khi tiếp xúc nhựa mạ được với phức chất chưa ổn định, nhựa mạ được này được tiếp xúc với hợp phần tiền xử lý

để làm ổn định bề mặt của nhựa mạ được, hợp phần tiền xử lý này bao gồm dung môi được lựa chọn từ nhóm bao gồm propylen cacbonat, gamma butyrolacton, và các kết hợp của chúng, tốt hơn là trong đó dung môi này chứa propylen cacbonat, một cách tùy ý, trong đó hợp phần tiền xử lý còn chứa axit hydroxy hữu cơ, tốt hơn là trong đó axit hydroxy hữu cơ được lựa chọn từ nhóm bao gồm axit lactic, axit glycolic, axit gluconic và các kết hợp của một hoặc nhiều thành phần nêu trên; một cách tùy ý khác, trong đó khi hợp phần tiền xử lý chứa axit hydro hữu cơ, hợp phần tiền xử lý này được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 70°C và nhựa mạ được này được tiếp xúc với hợp phần tiền xử lý trong khoảng từ 2 đến 10 phút.

10. Phương pháp theo điểm 5, trong đó các ion mangan (II) nhận được từ hợp chất được lựa chọn từ nhóm bao gồm mangan sulfat, mangan cacbonat và mangan hydroxit, và/hoặc trong đó dung dịch này còn chứa mangan đioxit dạng keo, và/hoặc trong đó nồng độ của các ion mangan (II) trong chất điện phân nằm trong khoảng từ 0,005 mol đến độ bão hòa, và/hoặc trong đó chất điện phân này không chứa permanganat bất kỳ.

11. Phương pháp theo điểm 5, trong đó điện cực âm chứa vật liệu được lựa chọn từ nhóm bao gồm platin, titan được mạ platin, iridi/tantan oxit, niobi và chì, một cách tùy ý, trong đó điện cực âm bao gồm chì và/hoặc trong đó điện cực âm bao gồm titan được mạ platin hoặc platin.

12. Phương pháp theo điểm 5, trong đó mật độ dòng điện ở điện cực dương là từ 0,1 đến 0,4 A/dm², và/hoặc trong đó nhiệt độ của chất điện phân được duy trì trong khoảng từ 30°C đến 80°C.