



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0028167

(51)⁷ C23C 22/34; C25D 13/20; C23C 22/83; (13) B
C25D 13/02; C23C 22/44; C23C 22/73

(21) 1-2015-00678

(22) 16/08/2013

(86) PCT/US2013/055350 16/08/2013

(87) WO/2014/035690 06/03/2014

(30) 1258079 29/08/2012 FR

(45) 25/05/2021 398

(43) 25/06/2015 327A

(73) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)

3800 West 143rd Street, Cleveland, Ohio 44111, United States of America

(72) SUDOUR, Michel (FR); WOZNIAK, Aline (FR); MAINTIER, Philippe (FR).

(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)

(54) CHẾ PHẨM XỬ LÝ SƠ BỘ CHỨA LITHI, PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NỀN KIM LOẠI VÀ NỀN KIM LOẠI ĐƯỢC PHỬ

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý sơ bộ và phương pháp xử lý nền kim loại kết hợp bằng chế phẩm xử lý sơ bộ này, nền kim loại bao gồm nền chứa sắt (II), như thép cán nguội và thép mạ điện. Chế phẩm xử lý sơ bộ bao gồm: kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB; florua tự do; và lithi. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp xử lý nền kim loại bao gồm bước cho nền kim loại tiếp xúc với chế phẩm xử lý sơ bộ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý sơ bộ và phương pháp xử lý nền kim loại, bao gồm nền chứa sắt (II) như thép cán nguội và thép mạ điện hoặc hợp kim nhôm. Sáng chế cũng đề cập đến nền kim loại được phủ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc sử dụng các lớp phủ bảo vệ trên nền kim loại để có độ bền chống ăn mòn và độ bám dính sơn tốt hơn là rất phổ biến. Các kỹ thuật thông thường để phủ các nền như vậy bao gồm kỹ thuật liên quan đến quá trình xử lý sơ bộ nền kim loại bằng lớp phủ chuyển hóa phosphat và nước rửa chứa crom. Tuy nhiên, việc sử dụng chế phẩm chứa phosphat và/hoặc cromat như vậy ảnh hưởng đến môi trường và sức khỏe.

Do đó, chế phẩm xử lý sơ bộ không chứa cromat và/hoặc không chứa phosphat đã được phát triển. Chế phẩm như vậy thường dựa trên các hỗn hợp hóa học phản ứng với bề mặt nền và liên kết với nền để tạo ra lớp bảo vệ. Ví dụ, chế phẩm xử lý sơ bộ dựa trên hợp chất kim loại Nhóm IIIB hoặc IVB gần đây đã trở nên phổ biến hơn. Chế phẩm như vậy thường chứa nguồn flo tự do, tức là, flo được tách ra trong chế phẩm xử lý sơ bộ trái ngược với flo liên kết với nguyên tố khác, như kim loại Nhóm IIIB hoặc IVB. Flo tự do có thể ăn mòn bề mặt của nền kim loại, bằng cách đó thúc đẩy nhanh sự lắng phủ của lớp phủ kim loại Nhóm IIIB hoặc IVB. Tuy nhiên, khả năng chống ăn mòn của các chế phẩm xử lý sơ bộ này thường kém hơn nhiều so với chế phẩm chứa phosphat và/hoặc crom thông thường.

Mong muốn rằng có thể có được phương pháp xử lý nền kim loại khác phục được ít nhất một số nhược điểm mô tả ở trên của giải pháp kỹ thuật đã biết, bao gồm các nhược điểm về môi trường kết hợp với việc sử dụng các cromat và/hoặc phosphat. Cũng mong muốn có được phương pháp xử lý nền kim loại mang lại đặc tính chống ăn mòn tương đương hoặc thậm chí còn vượt trội hơn đặc tính chống ăn mòn có được

bằng việc sử dụng các lớp phủ chuyển hóa phosphat. Cũng mong muốn có được các nền kim loại được phủ có liên quan.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một số khía cạnh, sáng chế đề xuất chế phẩm xử lý sơ bộ để xử lý nền kim loại chứa: kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB; florua tự do; và lithi.

Theo các khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp xử lý nền kim loại bao gồm bước cho nền kim loại tiếp xúc với chế phẩm xử lý sơ bộ chứa kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB, florua tự do và lithi.

Theo các khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp phủ nền kim loại bao gồm bước lắng phủ chế phẩm phủ lên nền kim loại theo phương pháp điện di, trong đó nền kim loại bao gồm lớp bề mặt đã xử lý chứa kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB, florua tự do và lithi.

Theo các khía cạnh khác, sáng chế đề xuất nền kim loại được xử lý sơ bộ bao gồm lớp bề mặt chứa kim loại Nhóm IVB, florua tự do và lithi trên ít nhất một phần của nền.

Theo các khía cạnh khác, sáng chế đề xuất nền kim loại được phủ theo phương pháp điện di bao gồm: lớp bề mặt đã xử lý chứa kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB, florua tự do và lithi trên bề mặt của nền kim loại; và lớp phủ được lắng phủ theo phương pháp điện di trên ít nhất một phần của lớp bề mặt đã xử lý.

Mô tả chi tiết sáng chế

Đối với mục đích mô tả chi tiết dưới đây, cần hiểu rằng, sáng chế có thể giả định nhiều thay đổi tùy chọn và trình tự các bước khác nhau, ngoại trừ trường hợp được xác định rõ theo cách khác. Ngoài ra, không giống trong ví dụ thao tác bất kỳ hoặc trong trường hợp được xác định theo cách khác, tất cả các biểu diễn về con số, ví dụ, lượng của các thành phần được sử dụng trong bản mô tả và phần yêu cầu bảo hộ cần được hiểu là có thể thay đổi trong các tình huống bởi thuật ngữ “khoảng”. Do đó, trừ khi được xác định theo cách khác, các tham số bằng số nêu trong bản mô tả sau đây

và phần yêu cầu bảo hộ kèm theo là các trị số gần đúng, các trị số này có thể thay đổi tùy thuộc vào các đặc tính mong muốn cần đạt được bởi sáng chế. Ở mức ít nhất và không phải là nỗ lực nhằm nhược điểm việc ứng dụng học thuyết tương đương đối với phạm vi yêu cầu bảo hộ, mỗi một tham số bằng số ít nhất nên được hiểu theo số các chữ số có ý nghĩa được thông báo và bằng cách áp dụng các kỹ thuật làm tròn số thông thường.

Mặc dù là phạm vi và thông số bằng số nêu trong phạm vi rộng của sáng chế là các trị số gần đúng, các giá trị bằng số nêu trong ví dụ cụ thể được thông báo một cách chính xác nhất có thể. Tuy nhiên, giá trị số bất kỳ vốn có chứa một sai số nào đó tất yếu là hệ quả của độ lệch chuẩn được phát hiện trong các phép đo xác định thử nghiệm tương ứng của chúng.

Tương tự, cần hiểu rằng, phạm vi bằng số bất kỳ đã viện dẫn ở đây được dự định bao gồm tất cả các phạm vi phụ được tính gồm trong đó. Ví dụ, phạm vi “từ 1 đến 10” được dự định bao gồm tất cả các phạm vi phụ ở giữa (và bao gồm) giá trị tối thiểu viện dẫn bằng 1 và giá trị tối đa viện dẫn bằng 10, tức là, giá trị tối thiểu tương đương hoặc lớn hơn 1 và giá trị tối đa tương đương hoặc nhỏ hơn 10.

Trong đơn này, việc sử dụng số ít hàm chứa cả số nhiều và số nhiều hàm chứa số ít, trừ khi được xác định rõ theo cách khác. Ngoài ra, trong đơn này, việc sử dụng thuật ngữ “hoặc” có nghĩa là “và/hoặc” trừ khi được xác định theo cách khác, thậm chí thuật ngữ “và/hoặc” có thể được sử dụng một cách rõ ràng trong một số tình huống.

Trừ khi được bộc lộ rõ theo cách khác, như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “cơ bản không chứa” có nghĩa rằng, một chất cụ thể không được bổ sung một cách chủ định vào chế phẩm và chỉ có mặt với lượng ở dạng vết hoặc ở dạng tạp chất. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hoàn toàn không chứa” có nghĩa rằng, chế phẩm không chứa một chất cụ thể. Tức là, chế phẩm chứa 0% khối lượng của chất này.

Một số phương án về chế phẩm xử lý sơ bộ đề cập đến chế phẩm xử lý sơ bộ để xử lý nền kim loại chứa kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB, florua tự do và lithi. Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ có thể cơ bản không chứa phosphat và/hoặc cromat. Việc xử lý nền kim loại bằng chế phẩm xử lý sơ bộ dẫn đến độ bền chống ăn mòn của nền được cải thiện tốt hơn so với nền không được xử lý sơ bộ bằng chế phẩm được xử lý sơ bộ không đòi hỏi phosphat hoặc cromat. Việc bao gồm lithi và/hoặc lithi kết hợp với molypden trong chế phẩm xử lý sơ bộ có chất mang đến đặc tính ăn mòn được cải thiện tốt hơn đối với thép và các nền thép.

Một số phương án theo sáng chế đề cập đến chế phẩm và phương pháp xử lý nền kim loại. Nền kim loại thích hợp để sử dụng trong sáng chế bao gồm các nền mà thường được sử dụng trong lắp ráp thân ô tô, phụ tùng ô tô và các vật dụng khác, như các chi tiết kim loại nhỏ, bao gồm các chi tiết móc giữ, tức là, khớp nối, bu lông, đinh vít, chốt chẻ, đinh giữ, kẹp giữ, khuy và chi tiết móc giữ tương tự. Ví dụ cụ thể về nền kim loại thích hợp bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, thép cán nguội, thép cán nóng, thép mạ kẽm kim loại, các hợp chất kẽm hoặc hợp kim kẽm, như thép mạ điện, thép mạ kẽm nhúng nóng, thép tráng kẽm và thép mạ hợp kim kẽm. Tương tự, nền hợp kim nhôm, nền thép mạ nhôm và nền thép mạ hợp kim nhôm có thể được sử dụng. Các kim loại không phải sắt thích hợp khác bao gồm đồng và magie, cũng như hợp kim của các vật liệu này. Ngoài ra, nền kim loại được xử lý bằng phương pháp theo sáng chế có thể là mép cắt của nền mà được xử lý theo cách khác và/hoặc được phủ lên phần còn lại của bề mặt của nó. Nền kim loại được xử lý theo phương pháp của sáng chế có thể ở dạng, ví dụ, tấm kim loại hoặc chi tiết cấu kiện.

Nền cần được xử lý bằng phương pháp theo sáng chế trước tiên có thể được làm sạch để loại bỏ dầu mỡ, bụi bẩn hoặc chất ngoại lai khác. Thao tác này thường được thực hiện bằng cách sử dụng các chất làm sạch dạng kiềm nhẹ hoặc mạnh, như loại có sẵn trên thị trường và thông thường được sử dụng trong các quá trình xử lý sơ bộ kim loại. Ví dụ về chất làm sạch dạng kiềm thích hợp để sử dụng trong sáng chế bao gồm Chemkleen 163, Chemkleen 166M/C, Chemkleen 490MX, Chemkleen 2010LP,

Chemkleen 166 HP, Chemkleen 166 M, Chemkleen 166M/Chemkleen 171/11, mỗi một loại nêu trên đều có sẵn trên thị trường là sản phẩm của công ty PPG Industries, Inc. Chất làm sạch như vậy thường được dùng tiếp sau và/hoặc được dùng trước bởi dung dịch rửa bằng nước.

Theo một số phương án, trước bước xử lý sơ bộ, nền có thể được tiếp xúc với dung dịch rửa sơ bộ. Nói chung, dung dịch rửa sơ bộ có thể sử dụng một số ion kim loại hòa tan hoặc các chất vô cơ khác (như phosphat hoặc florua hoặc axit đơn giản hoặc phức hợp) để tăng cường sự bảo vệ chống ăn mòn của nền kim loại đã xử lý sơ bộ. Dung dịch rửa sơ bộ không chứa crom thích hợp có thể được sử dụng trong sáng chế được bộc lộ trong đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2010/0159258A1, đã chuyển nhượng cho công ty PPG Industries, Inc. và được kết hợp tham khảo trong sáng chế này.

Một số phương án theo sáng chế đề cập đến phương pháp xử lý nền kim loại, có hoặc không có dung dịch rửa sơ bộ tùy chọn, bao gồm bước cho nền kim loại tiếp xúc với chế phẩm xử lý sơ bộ chứa kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chế phẩm xử lý sơ bộ” dùng để chỉ chế phẩm mà, khi tiếp xúc với nền, phản ứng với và làm thay đổi bề mặt nền về phương diện hóa học và liên kết với nền để tạo ra lớp bảo vệ.

Chế phẩm xử lý sơ bộ có thể bao gồm chất mang, thường ở dạng môi trường nước, sao cho chế phẩm là ở dạng dung dịch hoặc thể phân tán của hợp chất kim loại Nhóm IIIB hoặc IVB trong chất mang. Theo các phương án này, dung dịch hoặc thể phân tán có thể được cho tiếp xúc với nền bằng kỹ thuật bất kỳ trong số nhiều kỹ thuật đã biết, như kỹ thuật nhúng hoặc ngâm, phun, phun ngắt quãng, nhúng sau đó phun, phun sau đó nhúng, chải hoặc phủ cuộn. Theo một số phương án, dung dịch hoặc thể phân tán khi được phủ lên nền kim loại được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 185°F (15 đến 85°C). Ví dụ, quá trình xử lý sơ bộ có thể được thực hiện ở nhiệt độ môi trường xung quanh hoặc nhiệt độ trong phòng. Thời gian tiếp xúc thường nằm trong khoảng từ 10 giây đến 5 phút, như từ 30 giây đến 2 phút.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB” dùng để chỉ nguyên tố nằm trong Nhóm IIIB hoặc Nhóm IVB của Bảng tuần hoàn các nguyên tố CAS. Trường hợp có thể áp dụng được, bản thân chính các kim loại có thể được sử dụng. Theo một số phương án, các hợp chất kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB được sử dụng. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hợp chất kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB” dùng để chỉ các hợp chất bao gồm ít nhất một nguyên tố thuộc Nhóm IIIB hoặc Nhóm IVB trong Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố CAS.

Theo một số phương án, hợp chất kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB sử dụng trong chế phẩm xử lý sơ bộ là hợp chất của ziricon, titan, hafni, ytri, xeri hoặc hỗn hợp của các nguyên tố này. Hợp chất thích hợp của ziricon bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, axit hexaflozirconic, kim loại kiềm và muối amoni của nó, amoni ziricon cacbonat, ziriconyl nitrat, ziriconyl sulfat, ziricon cacboxylat và ziricon hydroxy cacboxylat, như axit hydroflozirconic, ziricon axetat, ziricon oxalat, amoni ziricon glycolat, amoni ziricon lactat, amoni ziricon xitrat và hỗn hợp của các hợp chất này. Hợp chất thích hợp của titan bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, axit flotitanic và muối của nó. Hợp chất thích hợp của hafni bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, hafni nitrat. Hợp chất thích hợp của ytri bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, ytri nitrat. Hợp chất thích hợp của xeri bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, xeri nitrat.

Theo một số phương án, kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng kim loại nằm trong khoảng từ 50 đến 500 phần triệu (“ppm”), như từ 75 đến 250ppm, dựa trên tổng lượng khối lượng của tất cả các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ. Lượng kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể nằm trong khoảng giữa các giá trị được nêu bao gồm cả giá trị được nêu.

Chế phẩm xử lý sơ bộ cũng bao gồm florua tự do. Nguồn florua tự do trong chế phẩm xử lý sơ bộ theo sáng chế có thể thay đổi. Ví dụ, trong một số trường hợp, florua tự do có thể dẫn xuất từ hợp chất kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB được sử dụng trong

chế phẩm xử lý sơ bộ, như trường hợp, ví dụ, với axit hexaflorozirconic. Vì kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB lắng đọng trên nền kim loại trong quá trình xử lý sơ bộ, flo trong axit hexaflorozirconic sẽ trở thành florua tự do và mức florua tự do trong chế phẩm xử lý sơ bộ, nếu không được ngăn chặn, sẽ tăng lên theo thời gian khi kim loại được xử lý sơ bộ bằng chế phẩm xử lý sơ bộ theo sáng chế.

Ngoài ra, nguồn florua tự do trong chế phẩm xử lý sơ bộ theo sáng chế có thể bao gồm hợp chất không phải hợp chất kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB. Ví dụ không giới hạn về nguồn như vậy bao gồm HF, NH_4F , NH_4HF_2 , NaF và NaHF_2 . Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “florua tự do” dùng để chỉ các ion florua được tách. Theo một số phương án, florua tự do có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 250ppm, như từ 25 đến 100ppm, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ. Lượng florua tự do trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể nằm trong khoảng giữa các giá trị được nêu bao gồm cả giá trị được nêu.

Theo một số phương án, hệ số K của hợp chất (A) chứa kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB theo khối lượng mol trên hợp chất (B) chứa flo là nguồn cung cấp florua tự do theo khối lượng mol được tính toán khi HF có hệ số $K=A/B$, trong đó $K>0,10$. Theo một số phương án, $0,11<K<0,25$.

Chế phẩm xử lý sơ bộ cũng bao gồm lithi. Theo một số phương án, nguồn lithi được sử dụng trong chế phẩm xử lý sơ bộ là ở dạng muối. Các muối lithi thích hợp là lithi nitrat, lithi sulfat, lithi florua, lithi clorua, lithi hydroxit, lithi cacbonat và lithi iodua. Theo một số phương án, việc bao gồm lithi trong chế phẩm xử lý sơ bộ dẫn đến độ bền chống ăn mòn của thép và các nền thép được cải thiện tốt hơn.

Theo một số phương án, lithi có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 500ppm, như từ 25 đến 125ppm, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ. Theo một số phương án, lithi có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng thấp hơn 200ppm. Lượng lithi trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể nằm trong khoảng giữa các giá trị được nêu bao gồm cả giá trị được nêu.

Theo một số phương án, tỷ lệ mol của kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB với lithi nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:100, ví dụ, nằm trong khoảng từ 12:1 đến 1:50.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cũng bao gồm kim loại mang điện dương. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “kim loại mang điện dương” dùng để chỉ các kim loại mang điện dương nhiều hơn so với nền kim loại. Điều này có nghĩa rằng, đối với các mục đích của sáng chế, thuật ngữ “kim loại mang điện dương” bao gồm cả kim loại ít dễ bị oxy hóa hơn so với kim loại của nền kim loại đang được xử lý. Theo đánh giá của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, xu hướng kim loại bị oxy hóa được gọi là thế năng oxy hóa, được biểu diễn bằng vôn và được xác định theo điện cực hydro tiêu chuẩn, tùy ý được ấn định thế năng oxy hóa bằng 0. Thế năng oxy hóa của một số nguyên tố được nêu trong bảng 1 dưới đây. Nguyên tố ít dễ bị oxy hóa hơn nguyên tố khác nếu nó có giá trị điện áp E^* trong bảng sau đây lớn hơn so với nguyên tố mà nó được so sánh với nguyên tố này.

Bảng 1

Nguyên tố	Phản ứng nửa pin	Điện áp E^*
Kali	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,93
Canxi	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
Natri	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
Magie	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
Nhôm	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
Kẽm	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
Sắt	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
Niken	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
Thiếc	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
Chì	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,13
Hydro	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0,00
Đồng	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34

Thủy ngân	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	0,79
Bạc	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
Vàng	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	1,50

Như vậy, một cách rõ ràng, khi nền kim loại bao gồm một trong số các vật liệu liệt kê ở trên, như thép cán nguội, thép cán nóng, thép mạ kẽm kim loại, các hợp chất kẽm hoặc hợp kim kẽm, thép mạ kẽm nhúng nóng, thép tráng kẽm, thép mạ hợp kim kẽm, hợp kim nhôm, thép mạ nhôm, thép mạ hợp kim nhôm, magie và hợp kim magie, kim loại mang điện dương thích hợp để lắng phủ trên đó bao gồm, ví dụ, niken, đồng, bạc và vàng, cũng như các hỗn hợp của chúng.

Theo một số phương án trong đó kim loại mang điện dương bao gồm đồng, cả hợp chất hòa tan và không hòa tan được đều có thể dùng làm nguồn đồng trong chế phẩm xử lý sơ bộ. Ví dụ, nguồn cung cấp ion đồng trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể là hợp chất đồng hòa tan được trong nước. Ví dụ cụ thể về vật liệu như vậy bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, đồng xyanua, đồng kali xyanua, đồng sulfat, đồng nitrat, đồng pyrophosphat, đồng thioxyanat, đinatri đồng etylenđiamintetraaxetat tetrahydrat, đồng bromua, đồng oxit, đồng hydroxit, đồng clorua, đồng florua, đồng gluconat, đồng xitrat, đồng lauroyl sarcosinat, đồng format, đồng axetat, đồng propionat, đồng butyrat, đồng lactat, đồng oxalat, đồng phytat, đồng tartarat, đồng malat, đồng suxinat, đồng malonat, đồng maleat, đồng benzoat, đồng salixylat, đồng aspartat, đồng glutamat, đồng fumarat, đồng glyxerophosphat, natri đồng clophylin, đồng flosilicat, đồng floborat và đồng iodat, cũng như các muối đồng của axit cacboxylic trong dãy đồng đẳng từ axit formic đến axit decanoic, các muối đồng của axit đa chức trong dãy từ axit oxalic đến axit suberic và các muối đồng của axit hydroxycacboxylic, bao gồm các axit glycolic, lactic, tartaric, malic và xitric.

Khi các ion đồng cung cấp từ hợp chất đồng hòa tan được trong nước như vậy bị kết tủa ở dạng tạp chất ở dạng đồng sulfat, đồng oxit, v.v., tốt hơn có thể bổ sung

chất tạo phức để ngăn chặn sự kết tủa của các ion đồng, như vậy làm ổn định chúng ở dạng phức chất đồng trong dung dịch.

Theo một số phương án, hợp chất đồng được bổ sung làm muối phức hợp đồng như $K_3Cu(CN)_4$ hoặc Cu-EDTA, các hợp chất này có thể tồn tại ổn định trong chế phẩm xử lý sơ bộ ở dạng nguyên như vậy, nhưng nó cũng có thể tạo ra phức hợp đồng mà có thể tồn tại ổn định trong chế phẩm xử lý sơ bộ bằng cách kết hợp chất tạo phức với hợp chất mà bản thân nó khó có thể hòa tan được. Ví dụ về hợp chất này bao gồm phức hợp đồng xyanua được tạo ra bằng sự kết hợp của CuCN và KCN hoặc sự kết hợp của CuSCN và KSCN hoặc KCN và phức hợp Cu-EDTA được tạo ra bằng sự kết hợp của $CuSO_4$ và $EDTA \cdot 2Na$.

Đối với chất tạo phức, hợp chất mà có thể tạo ra phức hợp với ion đồng có thể được sử dụng; ví dụ về hợp chất này bao gồm các hợp chất vô cơ như hợp chất xyanua và hợp chất thioxyanat và các axit polycarboxylic và ví dụ cụ thể về hợp chất này bao gồm axit etylenđiamintetraaxetic, muối của axit etylenđiamintetraaxetic như đihydro đinatri etylenđiamintetraaxetat đihydrat, axit aminocarboxylic như axit nitrilotriaxetic và axit iminodixetic, axit oxycarboxylic như axit xitric và axit tartaric, axit suxinic, axit oxalic, axit etylenđiamintetrametylenphosphonic và glyxin.

Theo một số phương án, kim loại mang điện dương có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng thấp hơn 100ppm, như từ 1 hoặc 2ppm đến 35 hoặc 40ppm, dựa trên tổng lượng khối lượng của tất cả các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ. Lượng kim loại mang điện dương trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể nằm trong khoảng giữa các giá trị được nêu bao gồm cả giá trị được nêu.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cũng có thể bao gồm molybden. Theo một số phương án, nguồn molybden được sử dụng trong chế phẩm xử lý sơ bộ là ở dạng muối. Muối molybden thích hợp là natri molybđat, canxi molybđat, kali molybđat, amoni molybđat, molybden clorua, molybden axetat, molybden sulfamat, molybden format hoặc molybden lactat.

Theo một số phương án, molybden có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 500ppm, như từ 5 đến 150ppm, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ. Lượng molybden trong chế phẩm xử lý sơ bộ có thể nằm trong khoảng giữa các giá trị được nêu bao gồm cả giá trị được nêu.

Theo một số phương án, độ pH của chế phẩm xử lý sơ bộ nằm trong khoảng từ 1 đến 6, như từ 2 đến 5,5. Độ pH của chế phẩm xử lý sơ bộ có thể được hiệu chỉnh, ví dụ, sử dụng axit hoặc kiềm bất kỳ khi cần thiết. Theo một số phương án, độ pH của dung dịch được duy trì thông qua việc bao gồm cả nguyên liệu kiềm, bao gồm các kiềm hòa tan trong nước và/hoặc phân tán trong nước, như natri hydroxit, natri cacbonat, kali hydroxit, amoni hydroxit, amoniac, và/hoặc các amin như trietylamin, metyletyl amin hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cũng có thể bao gồm chất kết dính nhựa. Nhựa thích hợp bao gồm các sản phẩm phản ứng của một hoặc nhiều alkanolamin và nguyên liệu có nhóm chức epoxy chứa ít nhất hai nhóm epoxy, như các nguyên liệu bộc lộ trong patent Mỹ số 5,653,823. Trong một số trường hợp, nhựa như vậy chứa nhóm chức beta hydroxy este, imit hoặc sulfua, được kết hợp bằng cách sử dụng axit dimetylolpropionic, phtalimit hoặc mercaptoglyxerin làm chất phản ứng bổ sung trong điều chế nhựa. Theo cách khác, sản phẩm phản ứng là sản phẩm phản ứng của diglycidyl ete của Bisphenol A (có sẵn trên thị trường từ công ty Shell Chemical Company dưới dạng EPON 880), axit dimetylol propionic và dietanolamin với tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 0,6 đến 5,0:0,05 đến 5,5:1. Chất kết dính nhựa thích hợp khác bao gồm các axit polyacrylic hòa tan được trong nước và phân tán được trong nước như được bộc lộ trong patent Mỹ số 3,912,548 và 5,328,525; các nhựa phenol formaldehyt như được mô tả trong patent Mỹ số 5,662,746; các polyamit hòa tan được trong nước như các loại được bộc lộ trong tài liệu WO 95/33869; copolyme của axit maleic hoặc acrylic với alyl ete như được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent Ca-na-đa số 2,087,352; và các nhựa hòa tan được trong nước hoặc phân tán được trong

nước bao gồm nhựa epoxy, nhựa amin, nhựa phenol-formaldehyt, tanin và polyvinyl phenol như được thảo luận trong patent Mỹ số 5,449,415.

Theo các phương án này của sáng chế, chất kết dính nhựa thường có thể có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 0,005% tới 30% theo khối lượng, như từ 0,5 đến 3% theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm.

Tuy nhiên, theo các phương án khác, chế phẩm xử lý sơ bộ có thể cơ bản không chứa hoặc trong một số trường hợp, hoàn toàn không chứa bất kỳ chất kết dính nhựa nào. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “cơ bản không chứa”, khi được sử dụng dùng để chỉ sự không có mặt của chất kết dính nhựa trong chế phẩm xử lý sơ bộ, có nghĩa là, chất kết dính nhựa bất kỳ có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng dạng vết ít hơn 0,005% theo khối lượng. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hoàn toàn không chứa” có nghĩa rằng, hoàn toàn không có chất kết dính nhựa trong chế phẩm xử lý sơ bộ.

Chế phẩm xử lý sơ bộ tùy ý có thể chứa các chất khác như chất hoạt diện không ion và chất bổ trợ thông thường được sử dụng trong lĩnh vực xử lý sơ bộ. Trong môi trường nước, dung môi hữu cơ phân tán được trong nước, ví dụ, rượu có đến 8 nguyên tử cacbon như metanol, isopropanol và rượu tương tự, có thể có mặt; hoặc các glycol ete như monoalkyl ete của etylen glycol, dietylen glycol hoặc propylen glycol và tương tự. Khi có mặt, dung môi hữu cơ phân tán được trong nước điển hình được sử dụng với lượng lên đến 10% theo thể tích, dựa trên tổng thể tích của môi trường nước.

Các nguyên liệu tùy chọn khác bao gồm chất hoạt diện hoạt động ở dạng chất khử bọt hoặc chất làm ẩm nền. Chất hoạt diện anion, cation, lưỡng tính và/hoặc chất hoạt diện không ion có thể được sử dụng. Chất hoạt diện khử bọt thường có mặt với mức lên đến 1% khối lượng, như tới 0,1% theo khối lượng và chất làm ẩm tốt hơn có mặt ở mức lên đến 2%, như tới 0,5% theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của chế phẩm xử lý sơ bộ.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cũng có thể bao gồm silan, ví dụ như, chất xúc tác kết dính silan chứa nhóm amin, sản phẩm thủy phân của nó hoặc polyme của nó, như được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2004/0163736 A1 tại các đoạn từ [0025] đến [0031], phần viện dẫn của tài liệu nêu trên được kết hợp tham khảo trong bản mô tả này. Tuy nhiên, theo các phương án khác của sáng chế, chế phẩm xử lý sơ bộ cơ bản không chứa, hoặc trong một số trường hợp, hoàn toàn không chứa bất kỳ chất xúc tác kết dính silan chứa nhóm amin nào như vậy. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “cơ bản không chứa”, khi được sử dụng dùng để chỉ sự không có mặt của chất xúc tác kết dính silan chứa nhóm amin trong chế phẩm xử lý sơ bộ, có nghĩa là, chất xúc tác kết dính silan chứa nhóm amin bất kỳ, sản phẩm thủy phân của nó hoặc polyme của nó có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ có mặt với lượng ở dạng vết nhỏ hơn 5ppm. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hoàn toàn không chứa” có nghĩa rằng, hoàn toàn không có chất xúc tác kết dính silan chứa nhóm amin nào, sản phẩm thủy phân của nó hoặc polyme của nó trong chế phẩm xử lý sơ bộ.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cũng có thể bao gồm chất tăng tốc độ phản ứng, như ion nitrit, hợp chất chứa nhóm nitro, hydroxylamin sulfat, ion persulfat, ion sulfua, ion hyposulfua, peroxit, ion sắt (III), các hợp chất sắt với axit xitric, ion bromat, ion perclorinat, ion clorat, ion clorit cũng như axit ascorbic, axit xitric, axit tartaric, axit malonic, axit suxinic và muối của các axit này. Ví dụ cụ thể về nguyên liệu thích hợp và lượng của chúng được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2004/0163736 A1 tại các đoạn từ [0032] đến [0041], phần viện dẫn của tài liệu nêu trên được kết hợp tham khảo trong bản mô tả này.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cơ bản không chứa hoặc trong một số trường hợp, hoàn toàn không chứa ion phosphat. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “cơ bản không chứa”, khi được sử dụng dùng để chỉ sự không có mặt của ion phosphat trong chế phẩm xử lý sơ bộ, có nghĩa là, ion phosphat không có mặt trong chế phẩm trong chừng mực mà ion phosphat gây ra gánh nặng cho môi

trường. Ví dụ, ion phosphat có thể có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng ở dạng vết nhỏ hơn 10ppm. Tức là, ion phosphat cơ bản không được sử dụng và loại bỏ được sự hình thành cặn lắng, như sắt phosphat và kẽm phosphat, tạo thành trong trường hợp sử dụng tác nhân xử lý dựa trên kẽm phosphat.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cũng có thể bao gồm nguồn ion phosphat. Ví dụ, ion phosphat có thể được bổ sung với lượng lớn hơn 10ppm lên tới 60ppm, như ví dụ từ 20ppm đến 40ppm hoặc ví dụ 30ppm.

Theo một số phương án, chế phẩm xử lý sơ bộ cơ bản không chứa hoặc trong một số trường hợp, hoàn toàn không chứa cromat. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “cơ bản không chứa”, khi được sử dụng dùng để chỉ sự không có mặt cromat trong chế phẩm xử lý sơ bộ, có nghĩa là, cromat bất kỳ có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng ở dạng vết nhỏ hơn 5ppm. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “hoàn toàn không chứa” khi được sử dụng dùng để chỉ sự không có mặt cromat trong chế phẩm xử lý sơ bộ, có nghĩa là, hoàn toàn không có cromat trong chế phẩm xử lý sơ bộ.

Theo một số phương án, độ phủ màng của phần lắng đọng của chế phẩm mạ xử lý sơ bộ thông thường nằm trong khoảng từ 1 đến 1000 miligam trên mét vuông (mg/m^2), ví dụ, từ 10 đến $400\text{mg}/\text{m}^2$. Theo một số phương án, độ dày của lớp mạ xử lý sơ bộ có thể nhỏ hơn 1 micrômet, ví dụ từ 1 đến 500 nanômet hoặc từ 10 đến 300 nanômet. Sau khi tiếp xúc với dung dịch xử lý sơ bộ, nền tùy ý có thể được rửa bằng nước và được làm khô. Theo một số phương án, nền có thể được làm khô trong thời gian từ 0,5 đến 30 phút trong lò sấy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15 đến 200°C (60 đến 400°F), như trong thời gian 10 phút ở nhiệt độ 70°F .

Một cách tùy ý, sau bước xử lý sơ bộ, nền sau đó có thể được tiếp xúc với dung dịch tráng lại. Nói chung, các dung dịch tráng lại sử dụng một số ion kim loại hòa tan hoặc các chất vô cơ khác (như phosphat hoặc florua đơn hoặc phức hợp) để tăng cường sự bảo vệ chống ăn mòn của nền kim loại đã xử lý sơ bộ. Các dung dịch tráng lại này có thể là dung dịch tráng lại chứa crom hoặc không chứa crom. Dung dịch

trắng lại không chứa crom thích hợp mà có thể được sử dụng trong sáng chế được bộc lộ trong patent Mỹ số 5,653,823; 5,209,788; và 5,149,382; tất cả đều đã chuyển nhượng cho công ty PPG Industries, Inc. và được kết hợp tham khảo trong sáng chế này. Ngoài ra, nguyên liệu hữu cơ (nhựa hoặc nguyên liệu khác) như epoxy phosphat hóa, polyme chứa axit cacboxylic hòa tan trong kiềm, các chất đồng trùng hợp ít nhất được trung hòa một phần của hydroxyl-alkyl este của axit cacboxylic không no và nhựa chứa nhóm muối amin (như các sản phẩm phản ứng được hòa tan bằng axit của polyepoxit và các amin bậc nhất hoặc bậc hai) cũng có thể được sử dụng riêng biệt hoặc kết hợp với ion kim loại hòa tan và/hoặc các chất vô cơ khác. Sau khi tráng lại tùy ý (khi được sử dụng), nền có thể được rửa bằng nước trước khi xử lý tiếp theo.

Theo một số phương án về phương pháp của sáng chế, sau khi nền được tiếp xúc với chế phẩm xử lý sơ bộ, thì nền có thể được tiếp xúc với chế phẩm mạ bao gồm nhựa tạo màng. Kỹ thuật thích hợp bất kỳ có thể được sử dụng để cho nền tiếp xúc với chế phẩm mạ như vậy, bao gồm, ví dụ, kỹ thuật chải, nhúng, mạ dòng, phun và kỹ thuật tương tự. Tuy nhiên, theo một số phương án, như được mô tả chi tiết hơn dưới đây, thao tác tiếp xúc như vậy bao gồm bước kết tủa bằng điện, trong đó chế phẩm có thể kết tủa bằng điện được lắng phủ lên nền kim loại bởi sự kết tủa bằng điện.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “nhựa tạo màng” dùng để chỉ nhựa mà nhựa này có thể tạo ra màng liên tục tự đỡ trên ít nhất một bề mặt nằm ngang của nền khi loại bỏ chất pha loãng hoặc chất mang bất kỳ có mặt trong chế phẩm hoặc khi bảo dưỡng ở nhiệt độ môi trường xung quanh hoặc nhiệt độ cao. Nhựa tạo màng thông thường mà có thể được sử dụng bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, nhựa tạo màng điển hình được sử dụng trong các chế phẩm mạ OEM cho ô tô, chế phẩm mạ hoàn thiện ô tô, chế phẩm mạ công nghiệp, chế phẩm mạ trong kiến trúc, chế phẩm phủ cuộn dây và chế phẩm mạ trong ngành hàng không vũ trụ, trong số các chế phẩm khác.

Theo một số phương án, chế phẩm mạ bao gồm nhựa tạo màng rắn nhiệt. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “rắn nhiệt” dùng để chỉ các nhựa “được

rắn hóa” không thể đảo ngược khi hóa rắn hoặc liên kết ngang, trong đó chuỗi polyme của các thành phần polyme được nối với nhau bằng liên kết cộng hóa trị. Đặc tính này thông thường kết hợp với phản ứng liên kết ngang của các thành phần cấu thành chế phẩm thường được gây ra, ví dụ bởi nhiệt hoặc bức xạ. Các phản ứng hóa rắn hoặc liên kết ngang cũng có thể được thực hiện trong các điều kiện môi trường xung quanh. Khi đã được hóa rắn hoặc liên kết ngang, nhựa rắn nhiệt sẽ không bị nóng chảy khi áp dụng nhiệt và không bị hòa tan trong dung môi. Theo các phương án khác, chế phẩm mạ bao gồm nhựa tạo màng dẻo nhiệt. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "dẻo nhiệt" dùng để chỉ nhựa mà bao gồm các thành phần polyme không được nối với nhau bằng liên kết cộng hóa trị và bằng cách đó có thể trở thành dòng chất lỏng khi gia nhiệt và có thể hòa tan trong dung môi.

Như được nêu rõ ở trên, theo một số phương án, nên được tiếp xúc với chế phẩm mạ bao gồm nhựa tạo màng bằng bước kết tủa bằng điện, trong đó chế phẩm có thể kết tủa bằng điện được lắng phủ lên nền kim loại bởi sự kết tủa bằng điện. Trong quá trình kết tủa bằng điện, nền kim loại đang được xử lý, dùng làm bản điện cực và điện cực đối dẫn điện được đặt tiếp xúc với chế phẩm có thể kết tủa bằng điện có ion. Khi có dòng điện truyền qua giữa điện cực và điện cực đối trong khi chúng tiếp xúc với chế phẩm có thể kết tủa bằng điện, màng dính của chế phẩm có thể kết tủa bằng điện sẽ lắng phủ theo cách hầu như liên tục lên nền kim loại.

Thao tác kết tủa bằng điện điện thông thường được thực hiện tại điện áp không đổi nằm trong khoảng từ 1 vôn đến vài nghìn vôn, tốt hơn nằm trong khoảng từ 50 đến 500 vôn. Mật độ dòng điện thông thường nằm trong khoảng từ 1,0 ampe đến 15 ampe trên fút vuông (10,8 đến 161,5 ampe trên mét vuông) và có xu hướng giảm nhanh trong quá trình kết tủa bằng điện, cho thấy sự hình thành màng tự cách điện liên tục.

Chế phẩm có thể kết tủa bằng điện sử dụng theo một số phương án của sáng chế thường bao gồm pha nhựa được phân tán trong môi trường nước, trong đó pha nhựa bao gồm: (a) nhựa có thể kết tủa bằng điện ion chứa nhóm hydro hoạt tính và (b) chất hóa rắn có nhóm chức phản ứng với nhóm hydro hoạt tính của (a).

Theo một số phương án, chế phẩm có thể kết tủa bằng điện sử dụng theo một số phương án của sáng chế chứa nhựa có thể kết tủa bằng điện ion, thường là cation, chứa hydro hoạt tính, làm polyme tạo màng chính. Nhiều nhựa tạo màng có thể kết tủa bằng điện đã được biết và có thể được sử dụng trong sáng chế, miễn là các polyme “có thể phân tán được trong nước”, tức là, thích hợp để được hòa tan, phân tán hoặc nhũ tương hóa trong nước. Polyme có thể phân tán được trong nước bản chất là ion, tức là, polyme sẽ chứa nhóm chức anion để truyền điện tích âm hoặc thường được ưu tiên hơn, nhóm chức cation để truyền điện tích dương.

Ví dụ về nhựa tạo màng thích hợp để sử dụng trong chế phẩm có thể kết tủa bằng điện anion là các polyme chứa axit cacboxylic, hòa tan trong kiềm, như sản phẩm phản ứng hoặc sản phẩm cộng của dầu khô hoặc este của axit béo bán khô với axit dicarboxylic hoặc anhydrit; và sản phẩm phản ứng của este của axit béo, axit không no hoặc anhydrit và các nguyên liệu cải biến không no bổ sung bất kỳ mà chúng được phản ứng thêm với polyol. Cũng thích hợp là các chất đồng trùng hợp ít nhất được trung hòa một phần của các este hydroxy-alkyl của axit cacboxylic không no, axit cacboxylic không no và ít nhất một monome không no về etylen. Nhựa tạo màng có thể kết tủa bằng điện thích hợp khác bao gồm chất mang nhựa alkyl-amin, tức là, chất mang chứa nhựa alkyl và nhựa amin-aldehyt. Chế phẩm nhựa có thể kết tủa bằng điện anion khác nữa bao gồm các este hỗn hợp của polyol nhựa, như được mô tả trong patent Mỹ số 3,749,657 tại cột 9, các dòng từ 1 đến 75 và cột 10, các dòng từ 1 đến 13, phần viện dẫn của tài liệu nêu trên được kết hợp tham khảo trong bản mô tả này. Các polyme có nhóm chức axit khác cũng có thể được sử dụng, như polyepoxit phosphat hóa hoặc các polyme acrylic phosphat hóa đã được biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Như được nêu ở trên, thường tốt hơn nếu nhựa có thể kết tủa bằng điện ion chứa hydro hoạt tính (a) là cation và có khả năng kết tủa trên âm cực. Ví dụ về nhựa tạo màng cation như vậy bao gồm nhựa chứa nhóm muối amin, như các sản phẩm phản ứng được hòa tan bằng axit của polyepoxit và các amin bậc nhất hoặc bậc hai,

như các loại được mô tả trong patent Mỹ số 3,663,389; 3,984,299; 3,947,338; và 3,947,339. Thường thường, nhựa chứa nhóm muối amin này được sử dụng kết hợp với chất hóa rắn isoxyanat khối. Isoxyanat có thể được tạo khối đầy đủ, như được mô tả trong patent Mỹ số 3,984,299 hoặc isoxyanat có thể được tạo khối một phần và phản ứng với khung nhựa, như được mô tả trong patent Mỹ số 3,947,338. Tương tự, các chế phẩm một thành phần như được mô tả trong patent Mỹ số 4,134,866 và tài liệu DE-OS No. 2,707,405 có thể được sử dụng làm nhựa tạo màng. Ngoài các sản phẩm phản ứng epoxy-amin, nhựa tạo màng cũng có thể được chọn từ nhựa acrylic cation, như các loại được mô tả trong patent Mỹ số 3,455,806 và 3,928,157.

Ngoài nhựa chứa nhóm muối amin, nhựa chứa nhóm muối amoni bậc bốn cũng có thể được sử dụng, như nhựa được tạo ra bằng phản ứng của polyepoxit hữu cơ với muối amin bậc ba như được mô tả trong patent Mỹ số 3,962,165; 3,975,346; và 4,001,101. Ví dụ về các nhựa cation khác là nhựa chứa nhóm muối sulfoni bậc ba và nhựa chứa nhóm muối phosphoni bậc bốn, như các loại lần lượt được mô tả trong patent Mỹ số 3,793,278 và 3,984,922. Tương tự, nhựa tạo màng hóa rắn thông qua sự chuyển hóa este, như được mô tả trong đơn châu Âu số 12463 có thể được sử dụng. Ngoài ra, chế phẩm cation điều chế từ bazơ Mannich, như được mô tả trong patent Mỹ số 4,134,932, có thể được sử dụng.

Theo một số phương án, nhựa có mặt trong chế phẩm có thể kết tủa bằng điện là nhựa nạp điện dương chứa các nhóm amin bậc nhất và/hoặc bậc hai, như được mô tả trong patent Mỹ số 3,663,389; 3,947,339; và 4,116,900. Trong patent Mỹ số 3,947,339, dẫn xuất polyketimin của polyamin, như diethylentriamin hoặc triethyltetraamin, được phản ứng với polyepoxit. Khi sản phẩm phản ứng được trung hòa bằng axit và được phân tán trong nước, các nhóm amin bậc nhất tự do được tạo ra. Tương tự, các sản phẩm tương đương được tạo ra khi polyepoxit phản ứng với lượng polyamin dư, như diethylentriamin và triethyltetraamin và lượng polyamin dư được tách trong chân không từ hỗn hợp phản ứng, như được mô tả trong patent Mỹ số 3,663,389 và 4,116,900.

Theo một số phương án, nhựa có thể kết tủa bằng điện ion chứa hydro hoạt tính có mặt trong chế phẩm có thể kết tủa bằng điện với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 60% theo khối lượng, như từ 5 đến 25% theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của dung dịch kết tủa bằng điện.

Như được chỉ dẫn, pha nhựa của chế phẩm có thể kết tủa bằng điện thường còn bao gồm thêm tác nhân hóa rắn thích hợp để phản ứng với nhóm hydro hoạt tính của nhựa có thể kết tủa bằng điện ion. Ví dụ, cả hai tác nhân polyisoxyanat hữu cơ khối và tác nhân hóa rắn nhựa amin đều thích hợp để sử dụng trong sáng chế, mặc dù các isoxyanat khối thường được ưu tiên hơn cho sự kết tủa bằng điện trên âm cực.

Các nhựa amin, thường là tác nhân hóa rắn ưu tiên để kết tủa bằng điện anion, là các sản phẩm ngưng tụ của amin hoặc amit với aldehyt. Ví dụ về amin hoặc amit thích hợp là melamin, benzoguanamin, ure và các hợp chất tương tự. Thông thường, aldehyt được sử dụng là formaldehyt, mặc dù các sản phẩm có thể được tạo ra từ các aldehyt khác, như axetaldehyt và furfural. Các sản phẩm ngưng tụ chứa nhóm metylol hoặc nhóm alkylol tương tự phụ thuộc vào aldehyt cụ thể được sử dụng. Thường thường, các nhóm metylol này được ete hóa bằng phản ứng với rượu, như rượu một lần rượu chứa từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, như metanol, etanol, isopropanol và n-butanol. Các nhựa amin có sẵn trên thị trường từ công ty American Cyanamid Co. với tên thương mại CYMEL và từ công ty Monsanto Chemical Co. với tên thương mại RESIMENE.

Các tác nhân hóa rắn nhựa amin thường được sử dụng cùng với nhựa có thể kết tủa bằng điện anion chứa hydro hoạt tính với lượng nằm trong khoảng từ 5% tới 60% theo khối lượng, như từ 20% tới 40% theo khối lượng, tỷ lệ % tính theo tổng khối lượng của các chất nhựa rắn trong chế phẩm có thể kết tủa bằng điện. Theo chỉ dẫn, các polyisoxyanat hữu cơ khối thường được sử dụng làm tác nhân hóa rắn trong chế phẩm kết tủa bằng điện trên âm cực. Các polyisoxyanat có thể được tạo khối hoàn toàn như được mô tả trong patent Mỹ số 3,984,299 tại cột 1, các dòng từ 1 đến 68, cột 2 và cột 3, các dòng từ 1 đến 15 hoặc được tạo khối một phần và phản ứng với khung

polyme như được mô tả trong patent Mỹ số 3,947,338 tại cột 2, các dòng từ 65 đến 68, cột 3 và cột 4 các dòng từ 1 đến 30, phần viện dẫn của các tài liệu nêu trên được kết hợp tham khảo trong bản mô tả này. Thuật ngữ “tạo khối” có nghĩa rằng, các nhóm isoxyanat đã được phản ứng với hợp chất sao cho nhóm isoxyanat tạo khối thu được thích hợp với các hydro hoạt tính tại nhiệt độ môi trường xung quanh nhưng phản ứng với các hydro hoạt tính trong polyme tạo màng ở nhiệt độ cao thông thường nằm trong khoảng từ 90°C đến 200°C.

Polyisoxyanat thích hợp bao gồm các polyisoxyanat thơm và béo, bao gồm các polyisoxyanat vòng béo và các ví dụ tiêu biểu bao gồm diphenylmetan-4,4'-diisoxyanat (MDI), 2,4- hoặc 2,6-toluen diisoxyanat (TDI), bao gồm các hỗn hợp của chúng, p-phenylen diisoxyanat, tetrametylen và hexametylen diisoxyanat, đixyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat, isophoron diisoxyanat, hỗn hợp của phenylmetan-4,4'-diisoxyanat và polymetylen polyphenylisoxyanat. Các polyisoxyanat bậc cao, như triisoxyanat có thể được sử dụng. Ví dụ bao gồm triphenylmetan-4,4',4"-triisoxyanat. Các tiền polyme isoxyanat () với polyol như neopentyl glycol và trimetylolpropan và với polyol polyme như các diol và triol polycaprolacton (tỷ lệ đương lượng NCO/OH lớn hơn 1) cũng có thể được sử dụng.

Các tác nhân hóa rắn polyisoxyanat điển hình được sử dụng cùng với nhựa có thể kết tủa bằng điện cation chứa hydro hoạt tính với lượng nằm trong khoảng từ 5% tới 60% theo khối lượng, như từ 20% tới 50% theo khối lượng, tỷ lệ % tính theo tổng khối lượng của các chất nhựa rắn của chế phẩm có thể kết tủa bằng điện.

Theo một số phương án, chế phẩm mạ bao gồm nhựa tạo màng cũng chứa ytri. Theo một số phương án, ytri có mặt trong các chế phẩm như vậy với lượng nằm trong khoảng từ 10 đến 10000ppm, như không lớn hơn 5000ppm, và trong một số trường hợp, không lớn hơn 1000ppm tổng lượng ytri (được xác định theo nguyên tố ytri). Cả hai hợp chất ytri hòa tan được và không hòa tan được có thể được dùng làm nguồn ytri. Ví dụ về nguồn ytri thích hợp để sử dụng trong chế phẩm mạ có thể kết tủa bằng điện không chứa chì là các muối ytri hữu cơ và vô cơ hòa tan được như ytri axetat, ytri

clorua, ytri format, ytri cacbonat, ytri sulfamat, ytri lactat và ytri nitrat. Khi ytri cần được bổ sung vào dung dịch mạ điện ở dạng dung dịch nước, ytri nitrat, hợp chất ytri có sẵn trên thị trường là nguồn ytri được ưu tiên. Các hợp chất ytri khác thích hợp để sử dụng trong chế phẩm có thể kết tủa bằng điện là các hợp chất ytri hữu cơ và vô cơ như ytri oxit, ytri bromua, ytri hydroxit, ytri molypđat, ytri sulfat, ytri silicat và ytri oxalat. Các phức hợp ytri hữu cơ và kim loại ytri cũng có thể được sử dụng. Khi ytri cần được kết hợp vào dung dịch mạ điện như một thành phần trong bột nhão sắc tố, ytri oxit thường là nguồn ytri được ưu tiên.

Chế phẩm có thể kết tủa bằng điện mô tả trong bản mô tả này là ở dạng thể phân tán nước. Thuật ngữ "thể phân tán" được cho là một hệ nhựa hai pha trong mờ hoặc đục, trong đó nhựa là ở pha phân tán và nước là ở pha liên tục. Cỡ hạt trung bình của pha nhựa thông thường nhỏ hơn 1,0 và thông thường nhỏ hơn 0,5 micrômet, thường nhỏ hơn 0,15 micrômet.

Nồng độ của pha nhựa trong môi trường nước thường ít nhất là 1% theo khối lượng, như từ 2 đến 60% theo khối lượng, tính theo tổng khối lượng của thể phân tán nước. Khi các chế phẩm nhựa này ở dạng nhựa cô đặc, chúng thường có hàm lượng chất nhựa rắn nằm trong khoảng từ 20 đến 60% theo khối lượng dựa trên khối lượng của thể phân tán nước.

Chế phẩm có thể kết tủa bằng điện mô tả trong bản mô tả này thường được cung cấp ở dạng hai thành phần: (1) nguyên liệu nhựa màu trong, nguyên liệu này thông thường bao gồm nhựa có thể kết tủa bằng điện ion chứa hydro hoạt tính, tức là, polyme tạo màng chính, tác nhân hóa rắn và các thành phần không sắc tố, phân tán được trong nước bổ sung bất kỳ; và (2) bột nhão sắc tố, bột nhão này thông thường bao gồm một hoặc nhiều chất màu (được mô tả dưới đây), nhựa nghiền phân tán được trong nước có thể giống hoặc khác với polyme tạo màng chính, và một cách tùy ý, các chất phụ gia như chất trợ giúp làm ẩm hoặc phân tán. Các thành phần của dung dịch kết tủa bằng điện (1) và (2) được phân tán trong môi trường nước bao gồm nước và thông thường, các dung môi kết tụ.

Như được nêu ở trên, ngoài nước ra, môi trường nước có thể chứa dung môi kết tụ. Dung môi kết tụ hữu dụng thường là các hydrocacbon, rượu, este, ete và keton. Tốt hơn dung môi kết tụ là rượu, polyol và keton. Dung môi kết tụ cụ thể bao gồm isopropanol, butanol, 2-ethylhexanol, isophoron, 2-metoxypentanon, etylen và propylen glycol và monoethyl monobutyl và monohexyl ete của etylen glycol. Lượng dung môi kết tụ thông thường nằm trong khoảng từ 0,01 đến 25%, như từ 0,05 đến 5% theo khối lượng tính theo tổng khối lượng của môi trường nước.

Ngoài ra, chất màu và nếu cần thiết, các chất phụ gia khác như chất hoạt diện, chất làm ẩm hoặc chất xúc tác có thể được bao gồm trong chế phẩm mạ bao gồm nhựa tạo màng. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất màu” có nghĩa là chất bất kỳ mà truyền màu sắc và/hoặc tính mờ đục khác và/hoặc hiệu ứng nhìn thấy khác cho chế phẩm. Chất màu có thể được bổ sung vào chế phẩm ở dạng thích hợp bất kỳ, như dạng hạt riêng biệt, thể phân tán, dung dịch và/hoặc dạng vảy. Chất màu đơn hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất màu có thể được sử dụng.

Chất màu minh họa bao gồm các sắc tố, thuốc nhuộm và chất tạo màu, như các loại được sử dụng trong ngành công nghiệp sơn và/hoặc được liệt kê tại Dry Color Manufacturers Association (DCMA), cũng như các thành phần hiệu quả đặc biệt. Chất màu có thể bao gồm, ví dụ, bột rắn phân chia mịn không hòa tan được nhưng có thể tạo ẩm trong điều kiện sử dụng. Chất màu có thể là hữu cơ hoặc vô cơ và có thể kết tụ hoặc không kết tụ. Chất màu có thể được sáp hợp nhờ sử dụng chất mang nghiền, như chất mang nghiền acrylic, việc sử dụng chất mang này là đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Các sắc tố và/hoặc thành phần sắc tố minh họa bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, sắc tố cacbazol đioxazin thô, azo, monoazo, disazo, naphthol AS kiểu muối (hồ nước), benzimidazol, phức hợp kim loại ngưng tụ, isoindolinon, isoindolin và phtaloxyanin đa vòng, quinacridon, perylen, perinon, diketopyrrolo pyrol, thioindigo, antraquinon, indantron, antrapirimidin, flavantron, pyrantron, antantron, đioxazin, triarylcacboni, các sắc tố quinophtalon, màu đỏ diketopyrrolo pyrol (“màu đỏ

DPPBO”), titan đioxit, muối than và các hỗn hợp của chúng. Thuật ngữ “sắc tố” và “chất đậm màu” có thể được sử dụng thay đổi lẫn nhau.

Các thuốc nhuộm minh họa bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, các loại dựa trên dung môi và/hoặc dựa trên nước như xanh hoặc lam phtalo, sắt oxit, bitmut vanadat, anthraquinon, perylen, nhôm và quinacridon.

Các chất tạo màu minh họa bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, các sắc tố được phân tán trong các chất mang dựa trên nước hoặc trộn lẫn được với nước như AQUA-CHEM 896 có sẵn trên thị trường từ công ty Degussa, Inc., các chất màu CHARISMA và chất màu công nghiệp MAXITONER có sẵn trên thị trường tại Accurate Dispersions division of Eastman Chemical, Inc.

Như đã lưu ý ở trên, chất màu có thể ở dạng thể phân tán bao gồm, nhưng không bị giới hạn bởi, thể phân tán hạt nano. Thể phân tán hạt nano có thể bao gồm một hoặc nhiều chất màu và/hoặc phân tử chất màu hạt nano phân tán cao tạo ra màu sắc nhìn thấy và/hoặc tính mờ đục và/hoặc hiệu ứng nhìn thấy mong muốn. Thể phân tán hạt nano có thể bao gồm chất màu như các sắc tố hoặc các thuốc nhuộm có cỡ hạt nhỏ hơn 150nm, như nhỏ hơn 70nm hoặc nhỏ hơn 30nm. Hạt nano có thể được tạo ra bằng cách nghiền các sắc tố hữu cơ hoặc vô cơ khối bằng phương tiện nghiền có cỡ hạt nhỏ hơn 0,5mm. Thể phân tán hạt nano minh họa và phương pháp tạo ra các thể phân tán này được mô tả trong patent Mỹ số 6,875,800 B2, tài liệu nêu trên được kết hợp tham khảo trong bản mô tả này. Thể phân tán hạt nano cũng có thể được tạo ra bằng kỹ thuật kết tinh, kết tủa, ngưng tụ pha khí và mài mòn hóa học (tức là, hòa tan từng phần). Để giảm thiểu đến mức thấp nhất sự tái kết tụ của hạt nano bên trong dung dịch mạ, thể phân tán chứa hạt nano được phủ nhựa có thể được sử dụng. Như được sử dụng trong bản mô tả này, “thể phân tán chứa hạt nano được phủ nhựa” dùng để chỉ pha liên tục mà “các vi hạt hỗn hợp” riêng biệt được phân tán trong đó, vi hạt này bao gồm hạt nano và nhựa phủ lên hạt nano. Thể phân tán minh họa của hạt nano được phủ nhựa và phương pháp tạo ra chúng được mô tả trong công bố đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 2005-0287348 A1, nộp ngày 24/06/2004, đơn tạm thời Mỹ số 60/482,167 nộp

24/06/2003 và đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 11/337,062, nộp ngày 20/01/2006, các tài liệu nêu trên được kết hợp tham khảo trong bản mô tả này.

Minh họa về các thành phần hiệu quả đặc biệt có thể được sử dụng bao gồm các sắc tố và/hoặc các thành phần tạo ra một hoặc nhiều hiệu ứng ngoại quan như độ phản xạ, vẻ óng ánh, ánh kim, ánh lân quang, huỳnh quang, sự thay màu theo ánh sáng, tính nhạy sáng, hiện tượng nhiệt sắc, hiện tượng phát ánh sáng ngũ sắc và/hoặc sự thay đổi màu sắc. Các thành phần tạo hiệu ứng đặc biệt bổ sung có thể tạo ra các đặc tính cảm nhận được khác, như tính mờ đục hoặc hoa văn. Theo một số phương án, các thành phần tạo hiệu ứng đặc biệt có thể tạo ra sự thay đổi về màu sắc, sao cho màu sắc của lớp mạ thay đổi khi lớp mạ được quan sát ở các góc khác nhau. Ví dụ về các thành phần tạo hiệu ứng đặc biệt được mô tả trong patent Mỹ số 6,894,086, được kết hợp tham khảo trong bản mô tả này. Các thành phần tạo hiệu ứng màu bổ sung có thể bao gồm mica trong suốt và/hoặc mica tổng hợp, oxit silic bọc, nhôm trắng, sắc tố tinh thể lỏng màu trong, lớp mạ tinh thể lỏng, và/hoặc thành phần bất kỳ, trong đó sự giao thoa xuất phát từ chỉ số khúc xạ khác nhau bên trong nguyên liệu và không phải do chỉ số khúc xạ khác nhau giữa bề mặt của nguyên liệu và không khí.

Theo một số phương án, thành phần nhạy ánh sáng và/hoặc thành phần thay đổi màu theo ánh sáng, các thành phần này làm thay đổi màu sắc của nó theo cách có thể đảo ngược khi tiếp xúc với một hoặc nhiều nguồn ánh sáng, có thể được sử dụng. Các thành phần thay đổi màu theo ánh sáng và/hoặc thành phần nhạy ánh sáng có thể được kích hoạt bằng cách tiếp xúc với bức xạ có bước sóng đặc trưng. Khi thành phần bị kích thích, cấu trúc phân tử bị thay đổi và cấu trúc thay đổi thể hiện màu sắc mới khác với màu ban đầu của thành phần. Khi loại bỏ sự tiếp xúc với bức xạ, các thành phần thay đổi màu theo ánh sáng và/hoặc thành phần nhạy ánh sáng có thể trở lại trạng thái nghỉ, trong đó màu ban đầu của thành phần trở lại. Theo một số phương án, thành phần thay đổi màu theo ánh sáng và/hoặc thành phần nhạy ánh sáng có thể là không màu ở trạng thái không bị kích thích và thể hiện màu ở trạng thái bị kích thích. Sự thay đổi màu sắc hoàn toàn có thể xuất hiện trong thời gian nằm trong khoảng từ phần nghìn

giây đến vài phút, như từ 20 giây đến 60 giây. Ví dụ về các thành phần thay đổi màu theo ánh sáng và/hoặc thành phần nhạy ánh sáng bao gồm các chất nhuộm theo đổi màu theo ánh sáng.

Theo một số phương án, thành phần nhạy ánh sáng và/hoặc thành phần thay đổi màu theo ánh sáng có thể được kết hợp với và/hoặc ít nhất được liên kết một phần, bằng liên kết cộng hóa trị, với polyme và/hoặc nguyên liệu polyme của thành phần có thể polyme hóa được. Ngược lại với một số lớp mạ, trong đó thành phần nhạy ánh sáng có thể di chuyển ra khỏi lớp mạ và kết tinh vào trong nền, thành phần nhạy ánh sáng và/hoặc thành phần thay đổi màu theo ánh sáng kết hợp với và/hoặc ít nhất liên kết một phần với polyme và/hoặc thành phần có thể polyme hóa được theo một số phương án theo sáng chế, có sự di chuyển tối thiểu ra khỏi lớp mạ. Ví dụ về các thành phần nhạy ánh sáng và/hoặc thành phần thay đổi màu theo ánh sáng và phương pháp tạo ra chúng được mô tả trong đơn Mỹ số 10/892,919, nộp ngày 16/06/2004, được kết hợp tham khảo trong bản mô tả này.

Nói chung, chất màu có thể có mặt trong chế phẩm mạ với lượng bất kỳ đủ để truyền hiệu ứng nhìn thấy và/hoặc hiệu ứng màu mong muốn. Chất màu có thể được chứa với lượng từ 1 đến 65% khối lượng, như từ 3 đến 40% khối lượng hoặc từ 5 đến 35% khối lượng, với % khối lượng tính theo tổng khối lượng của chế phẩm.

Sau khi lắng phủ, lớp mạ thường được gia nhiệt để hóa rắn thành phần lắng tủa. Thao tác gia nhiệt hoặc hóa rắn thường được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120 đến 250°C, như từ 120 đến 190°C, trong thời gian nằm trong khoảng từ 10 đến 60 phút. Theo một số phương án, độ dày của màng tạo ra nằm trong khoảng từ 10 đến 50 micrômet.

Cũng sẽ thích hợp theo mô tả ở trên, sáng chế đề cập đến chế phẩm để xử lý nền kim loại. Chế phẩm này bao gồm: kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB; florua tự do; và lithi. Theo một số phương án, chế phẩm cơ bản không chứa kim loại nặng phosphat, như kẽm phosphat và phosphat và cromat chứa niken.

Như được chỉ dẫn trong toàn bộ phần mô tả ở trên, theo một số phương án, phương pháp và nền được phủ theo sáng chế không bao gồm sự kết tủa của phosphat tinh thể, như kẽm phosphat hoặc cromat. Do đó, có thể tránh được các bất lợi về môi trường kết hợp với các vật liệu như vậy. Tuy nhiên, phương pháp theo sáng chế đã được chứng minh là tạo ra các nền được phủ mà trong ít nhất một số trường hợp, chống lại sự ăn mòn ở mức độ có thể so sánh được, trong một số trường hợp thậm chí còn vượt trội hơn, các phương pháp trong đó các vật liệu như vậy được sử dụng. Đây là khám phá ngạc nhiên và bất ngờ của sáng chế và thỏa mãn nhu cầu lâu dài trong lĩnh vực.

Sáng chế được minh họa bằng các ví dụ sau đây, các ví dụ này không được xem là giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế. Tất cả các phần và tỷ lệ % trong các ví dụ, cũng như trong toàn bộ bản mô tả là tính theo khối lượng, trừ khi được quy định theo cách khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Tiến hành làm sạch mười hai tấm thép cán nguội (CRS) (các tấm từ 1 đến 12) bằng cách nhúng vào dung dịch Chemkleen 166M/Chemkleen 171/11, dung dịch kiềm làm sạch hai thành phần có sẵn tại PPG Industries, trong thời gian 3 phút ở nhiệt độ 60°C. Sau khi làm sạch bằng kiềm, rửa sạch hoàn toàn các tấm bằng nước khử ion và sau đó bằng nước khử ion chứa 0,25g/l chất phụ gia rửa Zirco (có sẵn trên thị trường tại PPG Industries, Quattordio, Italy).

Nhúng 6 trong số các tấm này (các tấm từ 1 đến 6) vào trong dung dịch xử lý sơ bộ ziricon trong thời gian 2 phút ở nhiệt độ môi trường xung quanh, được ký hiệu trong các bảng 2 và 3 là “Dung dịch xử lý sơ bộ A”. Dung dịch xử lý sơ bộ A được điều chế bằng cách pha loãng 4,5 lít Zircobond ZC (tác nhân chứa đồng axit hexaflorozirconic có sẵn trên thị trường tại PPG Industries, Quattordio, Italy) với gần 400 lít nước khử ion tới nồng độ ziricon bằng 175ppm (là ziricon) và điều chỉnh độ pH

tới 4,5 bằng hệ đệm Chemfill/M (tác nhân đệm kiềm nhẹ có sẵn trên thị trường tại PPG Industries, Quattordio, Italy).

Sau khi xử lý sơ bộ trong dung dịch xử lý sơ bộ A, rửa các tấm từ 1 đến 6 bằng nước khử ion chứa 0,25g/l chất phụ gia rửa Zirco, sau đó được rửa sạch hoàn toàn bằng nước khử ion và sau đó, sấy khô trong thời gian 10 phút trong lò sấy ở nhiệt độ 70°C. Các tấm 1 đến 6 có vẻ bề ngoài màu đồng sáng và độ dày lớp mạ được xác định nhờ sử dụng dụng cụ xác định huỳnh quang tia X cầm tay (XRF) tại bước sóng xấp xỉ 39nm.

Dung dịch xử lý sơ bộ tham chiếu trong bảng 2 là “Dung dịch xử lý sơ bộ B” được điều chế bằng cách bổ sung 1g/l lithi nitrat (có sẵn từ Sigma Aldrich code 227986) vào dung dịch xử lý sơ bộ để thu được nồng độ lithi bằng 100ppm. Tiến hành sấy khô mỗi một tấm bằng cách đặt tấm này trong lò sấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian gần 10 phút. Độ dày lớp mạ xác định bằng dụng cụ XRF xấp xỉ bằng 39nm.

Tất cả các tấm mà được xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ A hoặc dung dịch xử lý sơ bộ B sau đó được mạ bằng G6MC2, chế phẩm mạ bằng điện âm cực chứa ytri có sẵn trên thị trường tại PPG Industries chứa 422g nhựa (W7827, có sẵn trên thị trường tại PPG Industries, Inc.), 98g bột nhão (P9757, có sẵn trên thị trường tại PPG Industries, Inc.) và 480g nước. Dung dịch mạ G6MC3 được điều chế và mạ theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Các tấm được hóa rắn theo hướng dẫn thông số kỹ thuật của nhà sản xuất.

Sau khi hóa rắn, ba trong số các tấm đã mạ xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ A và ba trong số các tấm đã mạ xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ B được cho tiến hành thử nghiệm chu trình ăn mòn VW PV1210. Sau khi khía và chà đá rầm lần đầu, ba tấm đã mạ xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ A và ba tấm xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ B được cho tiếp xúc với độ ẩm ngưng tụ (NSS 4 giờ ở nhiệt độ 35°C sau đó 4 giờ ở nhiệt độ 23°C và độ ẩm 50% tiếp theo là 16 giờ ở nhiệt độ 40°C và độ ẩm 100%) trong thời gian 30 ngày và sau đó thử nghiệm chu trình ăn mòn VW PV1210 lần thứ hai được tiến hành trên các tấm đã tiếp xúc. Kết quả chà đá

răm được đánh giá trên thang điểm từ 0 đến 5, trong đó 5 cho thấy mất sơn hoàn toàn và 0 cho thấy độ bám dính sơn hoàn hảo. Sau khi tiếp xúc độ ẩm, độ rão ăn mòn cùng với các kết quả khía và chà đá dăm được xác định.

Ba tấm đã mạ còn lại xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ A và ba tấm đã mạ còn lại xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ B được cho tiến hành thử nghiệm chu trình ăn mòn GM, trong đó các tấm được trà xước bằng cách cắt qua hệ mạ xuống tới kim loại. Các tấm được cho tiếp xúc với độ ẩm ngưng tụ (8 giờ ở nhiệt độ 25°C và độ ẩm 45% sau đó 8 giờ ở nhiệt độ 49°C và độ ẩm 100% tiếp theo là 8 giờ ở nhiệt độ 60°C và độ ẩm 30%) trong thời gian 40 ngày. Khi kết thúc thử nghiệm, các tấm được đánh giá bằng cách đo sự mất sơn từ vết khía (độ rão) và độ rão tối đa (cả hai phía) được tính toán bằng milimet đối với mỗi một tấm. Kết quả được tóm tắt trong bảng 2 dưới đây.

Lớp màng trên các tấm xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ B được thử nghiệm sử dụng khối phổ ion thứ cấp tích hợp khối phổ thời gian bay (ToF-SIMS), kỹ thuật này cho thấy rằng, màng có chứa ziricon, oxy, florua và lithi. Lithi có mặt trong toàn bộ lớp màng.

Bảng 2

Dung dịch xử lý sơ bộ	Dung dịch mạ điện	Thử nghiệm GMW 14872 gồm 28 chu trình	Thử nghiệm VW PV1210 gồm 30 chu trình	
		Ăn mòn dọc theo vết khía (mm)	Ăn mòn dọc theo vết khía (mm)	Đánh giá độ rão chà đá dăm
A	G6MC3	9,5	1,2	4,0
B	G6MC3	6,3	0,8	3,0

Ví dụ 2

Tiến hành xử lý các tấm thép cán nguội như trong ví dụ 1, với một nửa số tấm được xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ A và nửa còn lại được xử lý sơ bộ bằng “dung dịch xử lý sơ bộ C”, trong đó dung dịch xử lý sơ bộ C được điều chế bằng cách bổ sung lithi nitrat và natri molypđen vào dung dịch xử lý sơ bộ A để đạt được nồng độ 40ppm molypđen và 100ppm lithi. Tiến hành sấy khô mỗi một tấm bằng cách đặt tấm này trong lò sấy ở nhiệt độ 70°C trong thời gian gần 10 phút. Độ dày lớp mạ xác định bằng dụng cụ XRF xấp xỉ bằng 40nm.

Các tấm sau đó được mạ điện bằng ED 6070/2, chế phẩm mạ bằng điện âm cực chứa ytri có sẵn trên thị trường tại PPG Industries, chế phẩm này chứa 472g nhựa (W7910, có sẵn trên thị trường tại PPG Industries, Inc.), 80g bột nhão (P9711, có sẵn trên thị trường tại PPG Industries, Inc.) và 448g nước. Các tấm được cho tiến hành thử nghiệm chu trình ăn mòn VW PV1210. Kết quả được đưa ra trong bảng 3 dưới đây.

Lớp màng trên các tấm xử lý sơ bộ bằng dung dịch xử lý sơ bộ C được thử nghiệm sử dụng khối phổ ion thứ cấp tích hợp khối phổ thời gian bay, phổ quang điện tử tia X (XPS) và phổ huỳnh quang tia X (XRF). ToF-SIMS chỉ ra sự hiện diện của lithi và molypđen trong toàn bộ lớp mạ và molypđen có mặt ở dạng oxit kết hợp. XPS và XRF khẳng định sự hiện diện của molypđen với lượng từ 1 đến 10% khối lượng màng ziricon oxit. Ziricon, oxy, florua, lithi và molypđen có mặt trong lớp màng.

Bảng 3

Dung dịch xử lý sơ bộ	Dung dịch mạ điện	Thử nghiệm VW PV1210 gồm 30 chu trình	
		Ăn mòn dọc theo vết khía (mm)	Đánh giá độ rão chà đá dăm
A	ED6070/2	0,75	2,5
C	ED6070/2	0,5	2

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rõ rằng, các thay đổi có thể được đưa ra đối với các phương án mô tả ở trên mà không đi trệch khỏi

phạm vi bảo hộ của sáng chế. Do đó, có thể hiểu rằng, sáng chế không bị giới hạn bởi các phương án cụ thể đã được bộc lộ, mà còn dự định bao gồm cả những cải biến nằm trong nội dung và phạm vi của sáng chế, như được xác định trong phần yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm xử lý sơ bộ để xử lý nền kim loại, chế phẩm này chứa:

hợp chất thứ nhất bao gồm kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB;

fluorua tự do; và

hợp chất thứ hai bao gồm lithi nitrat;

trong đó tỷ lệ mol của kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB với lithi nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:10; và

trong đó lithi có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 25ppm đến 125ppm, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ này.

2. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm xử lý sơ bộ này chứa kim loại Nhóm IVB.

3. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 2, trong đó kim loại Nhóm IVB bao gồm zircon.

4. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó kim loại Nhóm IVB bao gồm axit hexafluorozironic, axit hexafluorotitanic hoặc các muối của chúng.

5. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó kim loại Nhóm IVB bao gồm oxit hoặc hydroxit của zircon.

6. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó kim loại Nhóm IVB bao gồm ziriconyl nitrat, ziriconyl sulfat hoặc zircon cacbonat kiềm.

7. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB bao gồm axit hoặc muối.

8. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB bao gồm 50 phần triệu đến 500 phần triệu kim loại, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.

9. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB bao gồm 75 phần triệu đến 250 phần triệu kim loại, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.
10. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó florua tự do với lượng nằm trong khoảng từ 5ppm đến 250ppm của chế phẩm xử lý sơ bộ.
11. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó florua tự do với lượng nằm trong khoảng từ 25ppm đến 200ppm của chế phẩm xử lý sơ bộ.
12. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm xử lý sơ bộ này về cơ bản không chứa các ion phosphat.
13. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm xử lý sơ bộ này về cơ bản không chứa cromat.
14. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm xử lý sơ bộ này là ở dạng nước.
15. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm xử lý sơ bộ này được sử dụng trong phủ nhúng.
16. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm xử lý sơ bộ được sử dụng trong phủ phun.
17. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó tỷ lệ K là bằng A/B , trong đó A là khối lượng mol của hợp chất (A) chứa kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB và trong đó B là khối lượng mol được tính toán khi HF của hợp chất chứa flo là nguồn cung cấp florua, trong đó $K > 0,10$.
18. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó tỷ lệ K là bằng A/B , trong đó A là khối lượng mol của hợp chất (A) chứa kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB và trong đó B là khối lượng mol được tính toán khi HF của hợp chất chứa flo là nguồn cung cấp florua, trong đó $0,11 < K < 0,25$.

19. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa kim loại mang điện dương.
20. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 19, trong đó kim loại mang điện dương được chọn từ nhóm chỉ gồm đồng, niken, bạc, vàng và hỗn hợp của chúng.
21. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 19, trong đó kim loại mang điện dương bao gồm đồng.
22. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 21, trong đó đồng bao gồm đồng nitrat, đồng sulfat, đồng clorua, đồng cacbonat hoặc đồng florua.
23. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 22, trong đó kim loại mang điện dương bao gồm tối đa 100 phần triệu, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.
24. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 22, trong đó kim loại mang điện dương với lượng nằm trong khoảng từ 2 phần triệu đến 35 phần triệu, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.
25. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa molypđen.
26. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 25, trong đó molypđen bao gồm muối.
27. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 26, trong đó muối bao gồm natri molypđat, canxi molypđat, kali molypđat, amoni molypđat, molypđen clorua, molypđen axetat, molypđen sulfamat, molypđen format hoặc molypđen lactat.
28. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 25, trong đó molypđen với lượng nằm trong khoảng từ 5 phần triệu đến 500 phần triệu, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.
29. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 25, trong đó molypđen với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 150 phần triệu, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.

30. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa chất kết dính nhựa.
31. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 30, trong đó chất kết dính nhựa là hòa tan được trong nước và/hoặc phân tán được trong nước.
32. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 30, trong đó chất kết dính nhựa bao gồm sản phẩm phản ứng của một hoặc nhiều alkanolamin và nguyên liệu có nhóm chức epoxy chứa ít nhất hai nhóm epoxy, este beta hydroxy, imit hoặc nhóm chức sulfua, polyamit, hoặc hỗn hợp của chúng.
33. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 1, trong đó chế phẩm này còn chứa amin.
34. Chế phẩm xử lý sơ bộ theo điểm 33, trong đó amin bao gồm trimetylamin, metyletyl amin, hoặc hỗn hợp của chúng.
35. Phương pháp xử lý nền kim loại bao gồm bước cho nền kim loại tiếp xúc với chế phẩm xử lý sơ bộ chứa hợp chất thứ nhất bao gồm kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB, florua tự do và hợp chất thứ hai bao gồm lithi nitrat, trong đó tỷ lệ mol của kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB với lithi nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:10; và trong đó lithi có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 25ppm đến 125ppm, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.
36. Phương pháp theo điểm 35, trong đó chế phẩm xử lý sơ bộ này còn chứa molybden.
37. Phương pháp theo điểm 35, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước lắng phủ chế phẩm phủ lên nền kim loại theo phương pháp điện di.
38. Phương pháp theo điểm 37, trong đó chế phẩm phủ chứa ytri.
39. Phương pháp phủ nền kim loại bao gồm bước lắng phủ chế phẩm phủ lên nền kim loại theo phương pháp điện di, trong đó nền kim loại bao gồm lớp bề mặt đã xử lý chứa hợp chất thứ nhất bao gồm kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB, florua và

hợp chất thứ hai bao gồm lithi nitrat, trong đó tỷ lệ mol của kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB với lithi nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:10; và trong đó lithi có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 25ppm đến 125ppm, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.

40. Nền kim loại được xử lý sơ bộ bao gồm lớp bề mặt bao gồm hợp chất thứ nhất bao gồm kim loại Nhóm IIIB và/hoặc IVB, florua tự do và hợp chất thứ hai bao gồm lithi nitrat trên ít nhất một phần của nền, trong đó tỷ lệ mol của kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB với lithi nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:10; và trong đó lithi có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 25ppm đến 125ppm, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ.

41. Nền kim loại được phủ theo phương pháp điện di bao gồm:

lớp bề mặt đã xử lý chứa hợp chất thứ nhất bao gồm kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB, florua và hợp chất thứ hai bao gồm lithi nitrat trên bề mặt của nền kim loại, trong đó tỷ lệ mol của kim loại Nhóm IIIB và/hoặc Nhóm IVB với lithi nằm trong khoảng từ 100:1 đến 1:10; và trong đó lithi có mặt trong chế phẩm xử lý sơ bộ với lượng nằm trong khoảng từ 25ppm đến 125ppm, tính theo tổng khối lượng của các thành phần trong chế phẩm xử lý sơ bộ; và

lớp phủ lắng phủ theo phương pháp điện di trên ít nhất một phần của lớp bề mặt đã xử lý.