



(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)



1-0028861

(51)¹⁹ C23C 22/05; C09D 5/00; H05K 3/38;
C09D 201/00; C09D 7/40

(13) B

(21) 1-2019-04377

(22) 15/12/2017

(86) PCT/JP2017/045225 15/12/2017

(87) WO 2018/135203 26/07/2018

(30) 2017-009033 21/01/2017 JP

(45) 25/07/2021 400

(43) 25/10/2019 379A

(73) MEC COMPANY LTD. (JP)

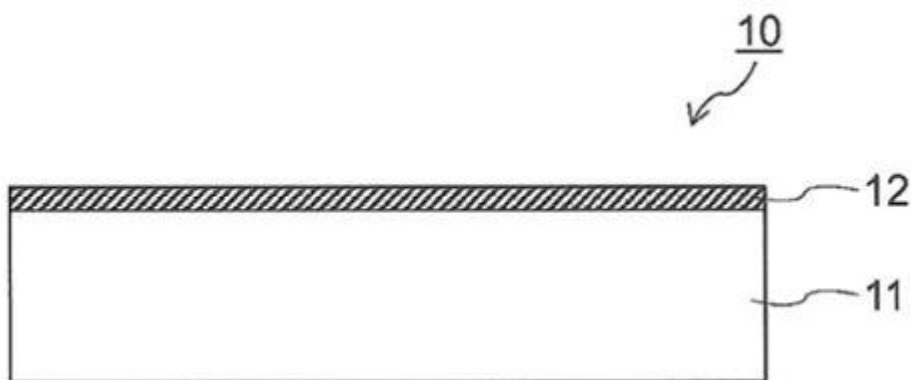
3-4-1, Kuise Minamishimmachi, Amagasaki-shi, Hyogo 6600822, Japan

(72) AKIYAMA, Daisaku (JP); TOMATSU, Itsuro (JP); AMITANI, Yasutaka (JP);
JOKO, Keisuke (JP); SATOMI, Tokuya (JP).

(74) Công ty Luật TNHH WINCO (WINCO LAW FIRM)

(54) CHẾ PHẨM TẠO MÀNG PHỦ, PHƯƠNG PHÁP TẠO RA CHI TIẾT KIM LOẠI
ĐƯỢC XỬ LÝ BỀ MẶT, VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO RA VẬT LIỆU HỖN HỢP
KIM LOẠI-NHỰA

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm tạo màng phủ là dung dịch có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 10 và chứa hợp chất thơm có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử, axit đa chức có hai hoặc nhiều nhóm carboxy, và chất oxy hóa. Để làm chất oxy hóa, axit hypoclorơ, axit clorơ, axit cloric, axit percloric, axit persulfuric, axit percarbonic, hydro peroxit, peroxit hữu cơ, hoặc chất tương tự được sử dụng. Tốt hơn, nếu hợp chất thơm chứa vòng thơm có chứa nitơ, và tốt hơn nữa là chứa nhóm amino bậc một hoặc nhóm amino bậc hai. Chế phẩm tạo màng phủ này dùng để, ví dụ, tạo ra màng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm tạo màng phủ để tạo ra màng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại để cải thiện độ bám dính với nhựa. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến phương pháp tạo ra chi tiết kim loại được xử lý bề mặt bằng cách sử dụng chế phẩm tạo màng phủ, và còn đề cập đến phương pháp tạo ra vật liệu hỗn hợp kim loại-nhựa.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quá trình sản xuất bảng mạch in, vật liệu nhựa như lớp bảo vệ khắc ăn mòn, lớp bảo vệ mạ, lớp bảo vệ mối hàn, hoặc lớp chất tẩy trước được gắn kết với bề mặt của lớp kim loại hoặc sự nối dây kim loại. Trong quá trình sản xuất bảng mạch in cũng như trong các sản phẩm sản xuất được, cần có độ bám dính cao giữa kim loại và nhựa. Các ví dụ về phương pháp đã biết để cải thiện độ bám dính giữa kim loại và nhựa là như sau: tạo ra tính không đều tế vi trên bề mặt kim loại bằng cách sử dụng chất tạo nhám (chất vi khắc ăn mòn); tạo ra màng phủ để cải thiện độ bám dính với nhựa (lớp keo) trên bề mặt của kim loại; tạo ra lớp keo trên bề mặt đã tạo nhám.

Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 bộc lộ rằng bề mặt của khung dây dẫn làm bằng hợp kim đồng được tạo nhám bằng dung dịch nước axit bao gồm hợp chất dị vòng chứa nitơ, axit sulfuric, hydro peroxit làm chất oxy hóa, và lượng cụ thể của ion florua và ion clorua, nhờ đó cải thiện độ bám dính với nhựa. Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ rằng độ bám dính giữa sự nối dây đồng và nhựa epoxy có thể được cải thiện khi bề mặt của sự nối dây đồng được xử lý tạo nhám bằng dung dịch nước axit chứa ion đồng, và sau đó được xử lý bằng dung dịch nước chứa axit hữu cơ, chất chống gỉ trên cơ sở benzotriazol, và chất kết hợp silan. Tài liệu sáng chế 3 và tài liệu sáng chế 4 bộc lộ rằng độ bám dính giữa kim loại và nhựa có thể được cải thiện bằng cách cho dung dịch chứa hợp chất silan cụ thể tiếp xúc với bề mặt kim loại để tạo ra màng phủ. Tài liệu sáng chế 5 bộc lộ rằng độ bám dính giữa kim loại và nhựa có thể được cải thiện bằng cách phủ tác nhân chống gỉ chứa hợp chất trên cơ sở triazol, chất kết hợp silan,

và axit hữu cơ cho bề mặt lá đồng.

Tùy thuộc vào loại nhựa, phương pháp tạo nhám cho bề mặt lớp kim loại như được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 có thể không tạo ra độ bám dính đủ. Ngoài ra, để làm gia tăng độ bám dính với nhựa, cần làm tăng độ sâu khắc ăn mòn (ví dụ, trong các ví dụ của tài liệu sáng chế 1, bề mặt của đồng được khắc ăn mòn 1µm hoặc sâu hơn). Do đó, trong trường hợp phương pháp này được áp dụng cho sự nối dây kim loại của bảng mạch in, sẽ làm mảnh đáng kể sự nối dây, và việc làm thích ứng với sự chế tạo vi mạch (bước rãnh nhỏ) bị hạn chế.

Theo phương pháp tạo ra màng phủ trên bề mặt của lớp kim loại bằng cách sử dụng chế phẩm chứa chất kết hợp silan như được mô tả trong các tài liệu sáng chế từ 2 đến 5, không cần phải lắng phủ lớp kim loại bổ sung (ví dụ, lớp mạ thiếc) để cải thiện độ bám dính sao cho quá trình gắn kết kim loại và nhựa có thể được đơn giản hóa. Tuy nhiên, trong các chế phẩm thông thường, độ bám dính của màng trên bề mặt kim loại là kém, và do đó độ bám dính giữa kim loại và nhựa có thể không đủ. Ngoài ra, để cải thiện đủ độ bám dính với nhựa, cần tăng khoảng thời gian tiếp xúc giữa chế phẩm tạo màng phủ (dung dịch) và kim loại, và tạo ra màng phủ bằng cách làm khô dung môi trong điều kiện mà khi đó dung dịch này vẫn gắn kết với bề mặt kim loại. Theo đó, khả năng tạo màng có thể là không đủ.

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: WO 2007/093284 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2000-286546 A

Tài liệu sáng chế 3: JP 2015-214743 A

Tài liệu sáng chế 4: WO 2013/186941

Tài liệu sáng chế 5: JP 7-258870 A.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để khắc phục các vấn đề nêu trên, mục đích của sáng chế là tìm ra chế phẩm tạo màng phủ có khả năng tạo ra màng phủ có độ bám dính rất tốt với nhựa trên bề mặt kim loại trong khoảng thời gian ngắn.

Qua nghiên cứu, các tác giả sáng chế đã phát hiện được rằng chế phẩm chứa

hợp chất thơm cụ thể, axit đa chức, và chất oxy hóa có khả năng tạo màng rất tốt trên bề mặt kim loại và có khả năng cải thiện đáng kể độ bám dính của kim loại-nhựa, và còn có độ ổn định của dung dịch rất tốt.

Chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế chứa hợp chất thơm có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử; axit đa chức có hai hoặc nhiều nhóm carboxy, và chất oxy hóa, và là dung dịch có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 10. Ví dụ về các chất oxy hóa bao gồm axit hypoclorơ, axit clorơ, axit cloric, axit percloric, axit permanganic, axit persulfuric, axit percacbonic, hydro peroxit, peroxit hữu cơ, và các muối của chúng. Tốt hơn, nếu hàm lượng của chất oxy hóa trong chế phẩm tạo màng phủ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,9% trọng lượng.

Bằng cách cho chế phẩm tạo màng phủ đã mô tả trên đây tiếp xúc với bề mặt của chi tiết kim loại, màng phủ được tạo ra trên bề mặt của chi tiết kim loại này. Chi tiết kim loại được xử lý bề mặt có màng phủ được tạo ra trên đó có độ bám dính rất tốt với nhựa. Chi tiết kim loại có thể là vật liệu đồng hoặc hợp kim đồng.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Độ bám dính giữa chi tiết kim loại và nhựa có thể được cải thiện bằng cách tạo ra màng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại, như đồng hoặc hợp kim đồng, bằng cách sử dụng chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế. Khi chi tiết kim loại và nhựa được gắn kết cùng nhau với màng phủ giữa chúng, có thể thu được vật liệu hỗn hợp kim loại-nhựa có độ bám dính rất tốt.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ sơ đồ mặt cắt ngang thể hiện một phương án của chi tiết kim loại được xử lý bề mặt.

Fig.2 là hình vẽ sơ đồ mặt cắt ngang thể hiện một phương án của vật liệu hỗn hợp kim loại-nhựa.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chế phẩm tạo màng phủ

Chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế được sử dụng để tạo ra màng phủ trên

bề mặt kim loại. Chế phẩm tạo màng phủ này là dung dịch có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 10, và chứa hợp chất thơm có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử, axit đa chức, và chất oxy hóa. Sau đây, mỗi thành phần có mặt trong chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế sẽ được mô tả.

Hợp chất thơm

Hợp chất thơm là chất dùng làm thành phần chính của màng phủ. Hợp chất thơm này có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử.

Vòng thơm có thể chỉ gồm cacbon và hydro, hoặc cũng có thể là vòng dị thơm chứa nguyên tử khác loại như nitơ, oxy, hoặc lưu huỳnh. Vòng thơm có thể là vòng có một vòng hoặc nhiều vòng ngưng tụ. Tốt hơn, nếu hợp chất thơm chứa vòng thơm có chứa nitơ. Ví dụ về các vòng thơm chứa nitơ bao gồm các vòng có một vòng như pyrrol, pyrazol, imidazol, triazol, tetrazol, oxazol, oxadiazol, isoxazol, thiazol, isothiazol, furazan, pyridin, pyridazin, pyrimidin, pyrazin, triazin, tetrazin, pentazin, azepin, diazepin, và triazepin; các vòng có hai vòng ngưng tụ như indol, isoindol, thienindol, indazol, purin, quinolin, isoquinolin, và benzotriazol; các vòng có ba vòng ngưng tụ như carbazol, acridin, β -carbolin, acridon, perimizin, phenazin, phenanthridin, phenothiazin, phenoxazin, và phenanthrolin; các vòng có bốn vòng ngưng tụ như quindolin và quinindolin; và các vòng có năm vòng ngưng tụ như acridindolin. Trong số chúng, các vòng thơm chứa nitơ có hai hoặc nhiều nguyên tử nitơ, như pyrazol, imidazol, triazol, tetrazol, pyridazin, pyrimidin, pyrazin, triazin, tetrazin, và pentazin, là được ưu tiên, và imidazol, triazol, và triazin là đặc biệt được ưu tiên.

Nhóm amino có thể là nhóm amino bậc một, bậc hai, hoặc bậc ba, hoặc cũng có thể là nhóm amino dị vòng. Nhóm amino có thể được liên kết trực tiếp hoặc gián tiếp với vòng thơm. Hợp chất thơm có thể có hai hoặc nhiều nhóm amino trong một phân tử. Vòng thơm chứa nitơ tương ứng với cả nhóm amino dị vòng và vòng thơm. Do đó, trong trường hợp vòng thơm nêu trên là vòng thơm chứa nitơ, nhóm amino không cần phải được chứa riêng biệt với vòng thơm. Tốt hơn, nếu hợp chất thơm có nhóm amino bậc hai và/hoặc nhóm amino bậc một, và đặc biệt tốt hơn nếu có nhóm amino bậc một. Do màng phủ có độ bám dính rất tốt giữa kim loại và nhựa có thể được tạo ra, tốt hơn nếu hợp chất thơm là hợp chất có vòng thơm chứa nitơ và có nhóm amino bậc một được liên kết gián tiếp với vòng thơm chứa nitơ qua nhóm

alkylen, nhóm amino alkylen, hoặc nhóm tương tự.

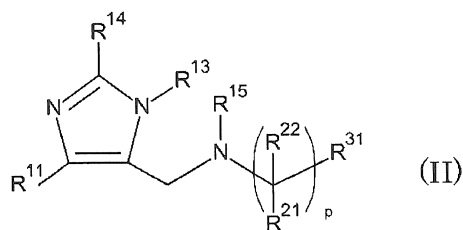
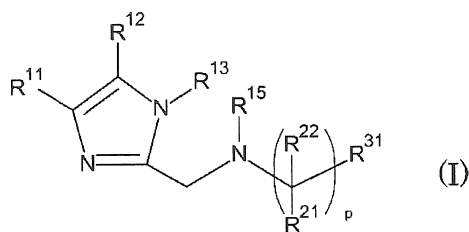
Không có giới hạn cụ thể về hợp chất thơm trong cấu trúc, miễn là hợp chất này có vòng thơm và nhóm amino, và cũng có thể có nhóm chức khác với nhóm amino, như nhóm hydroxy, nhóm carboxy, nhóm amit, nhóm xyano, nhóm nitro, nhóm azo, nhóm diazo, nhóm mercapto, nhóm epoxy, nhóm silyl, nhóm silanol, hoặc nhóm alkoxysilyl. Cụ thể, trong trường hợp hợp chất thơm có nhóm alkoxysilyl hoặc nhóm hydroxysilyl, hợp chất thơm này có chức năng làm chất kết hợp silan, và do đó độ bám dính giữa kim loại và nhựa có thể được cải thiện.

Trong số các ví dụ trên đây, được ưu tiên nếu ngoài vòng thơm, hợp chất thơm có ít nhất một nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm nhóm amino bậc một, nhóm amino bậc hai, nhóm alkoxysilyl, và nhóm hydroxysilyl. Tốt hơn, nếu hợp chất thơm chứa vòng thơm có chứa nitơ, và vòng thơm chứa nitơ có hai hoặc nhiều nguyên tử nitơ là đặc biệt được ưu tiên. Trong trường hợp vòng thơm của hợp chất thơm không chứa nguyên tử nitơ, được ưu tiên nếu ngoài vòng thơm, hợp chất thơm này chứa nhóm alkoxysilyl hoặc nhóm hydroxysilyl.

Khi hợp chất thơm có trọng lượng phân tử cao, độ tan trong nước hoặc dung môi hữu cơ có thể giảm đi, hoặc độ bám dính của màng phủ với bề mặt kim loại có thể giảm đi. Do đó, tốt hơn nếu trọng lượng phân tử của hợp chất thơm nhỏ hơn hoặc bằng 1500, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1200, và vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1000.

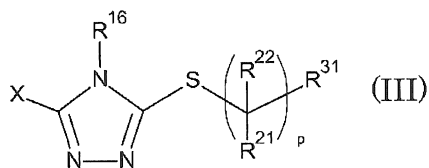
Ví dụ cụ thể về hợp chất thơm

Để làm các ví dụ về hợp chất thơm, các hợp chất silan imidazol có công thức chung (I) và (II) sau đây có thể được đề cập (ví dụ, xem công bố đơn đăng ký sáng chế Nhật Bản số JP 2015-214743 A).



Trong công thức chung (I) và (II), mỗi nhóm từ R^{11} đến R^{15} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm C_{1-20} alkyl, nhóm alyl, nhóm benzyl, hoặc nhóm aryl. Mỗi nhóm R^{21} và R^{22} độc lập là nguyên tử hydro, nhóm C_{1-4} alkyl, nhóm hydroxy hoặc nhóm metoxy, và p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 16. R^{31} là nhóm amino bậc một ($-NH_2$) hoặc nhóm alkoxysilyl hoặc nhóm hydroxysilyl được thể hiện bằng công thức $-Si(OR^{41})_kR^{42}_{(3-k)}$ (k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3, và mỗi nhóm R^{41} và R^{42} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm C_{1-6} alkyl).

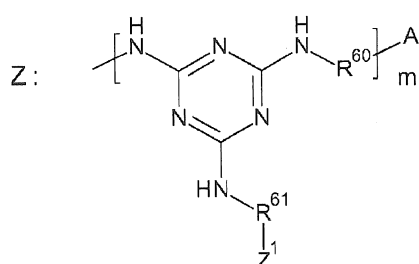
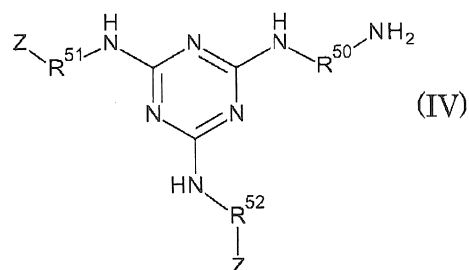
Như được thể hiện bằng công thức chung (III) sau đây, hợp chất silan có vòng triazol làm vòng thơm chứa nitơ cũng có thể được sử dụng theo cách thích hợp làm hợp chất thơm (ví dụ, xem công bố đơn đăng ký sáng chế Nhật Bản số JP 2016-56449 A).



Trong công thức chung (III), R^{21} , R^{22} , R^{31} , và p là như được xác định đối với các công thức chung (I) và (II) trên đây. R^{16} là nguyên tử hydro, nhóm C_{1-20} alkyl, nhóm alyl, nhóm benzyl, hoặc nhóm aryl. X là nguyên tử hydro, nhóm metyl, nhóm $-NH_2$, $-SH$, hoặc $-SCH_3$, và đặc biệt tốt hơn nếu là $-NH_2$.

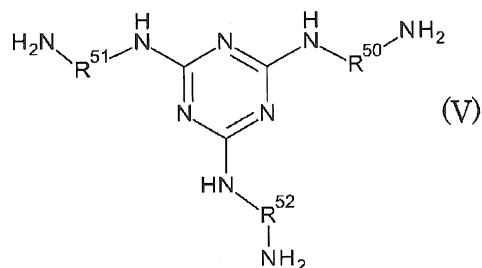
Để làm hợp chất thơm, hợp chất có vòng triazin cũng có thể được sử dụng theo cách thích hợp. Công thức chung (IV) sau đây là một ví dụ của hợp chất thơm có vòng

triazin và nhóm amino, trong đó các nhóm thế có mặt ở vị trí 2-, 4-, và 6- của hợp chất 1,3,5-triazin, và ít nhất một trong số chúng có nhóm amino ở đầu tận cùng.



Trong công thức chung (IV) trên đây, mỗi nhóm R^{50} , R^{51} , R^{52} , R^{60} , và R^{61} độc lập là nhóm hóa trị hai tùy ý như nhóm alkylen được thế hoặc không được thế tùy ý có mạch nhánh có từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon. Nhóm alkylen có thể chứa ete, cacbonyl, carboxy, amit, imit, carbamit, carbamat, hoặc nhóm tương tự ở đầu tận cùng hoặc giữa các nguyên tử cacbon. Z^1 là nhóm giống như nhóm Z. Mỗi m và n độc lập là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 6. Nhóm A ở đầu tận cùng là nguyên tử hydro, nhóm amino bậc một ($-NH_2$), hoặc nhóm alkoxysilyl hoặc nhóm hydroxysilyl được thể hiện bằng công thức $-Si(OR^{41})_k R^{42}_{(3-k)}$ (k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3, và mỗi nhóm R^{41} và R^{42} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm C_{1-6} alkyl).

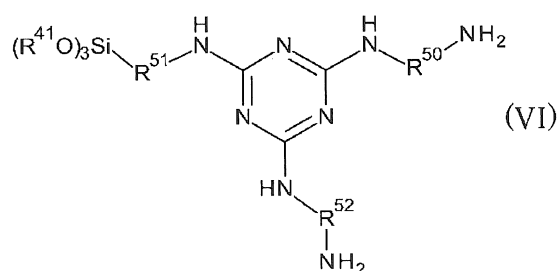
Hợp chất có công thức chung (IV) trong đó hai nhóm Z, mỗi nhóm có $m = 0$, và nhóm A ở đầu tận cùng là nhóm amino, được thể hiện bằng công thức (V) sau đây.



Hợp chất có công thức chung (V) trên đây thu được, ví dụ, bằng cách để cho xyanuric halogenua phản ứng với ba đương lượng mol của alkylen diamin. Trong trường hợp một nhóm amino của alkylen diamin phản ứng với xyanuric halogenua, trong khi nhóm amino còn lại vẫn không phản ứng, như trong công thức (V) trên đây, thu được dẫn xuất có nhóm amino ở đầu tận cùng. Khi cả hai nhóm amino của alkylen diamin phản ứng với xyanuric halogenua, hợp chất thơm có nhiều vòng triazin (hợp chất trong đó m trong nhóm Z lớn hơn hoặc bằng 1) được tạo ra.

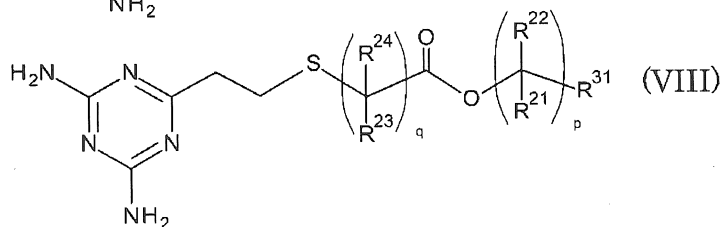
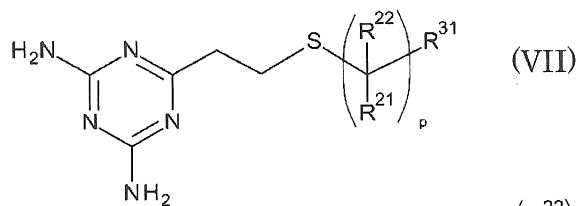
Khi mức độ polyme hóa của dẫn xuất triazin được thể hiện bằng công thức chung (IV) trên đây tăng lên, độ tan trong nước hoặc dung môi hữu cơ có thể giảm đi. Do đó, trong quá trình tổng hợp dẫn xuất triazin có nhóm amino ở đầu tận cùng, tốt hơn nếu sử dụng lượng dư alkylen diamin so với xyanuric halogenua.

Hợp chất có công thức chung (IV) trong đó một trong hai nhóm Z có $m = 0$, và nhóm A ở đầu tận cùng là nhóm amino, trong khi nhóm Z còn lại có $m = 0$, và nhóm A ở đầu tận cùng là nhóm trialkoxysilyl, được thể hiện bằng công thức (VI) sau đây.



Hợp chất được thể hiện bằng công thức chung (VI) trên đây là chất kết hợp silan có vòng triazin và nhóm amino, và có thể thu được bằng phương pháp được mô tả, ví dụ, trong Công bố đơn quốc tế số WO 2013/186941.

Để làm hợp chất thơm có vòng triazin, ngoài các hợp chất đã nêu trên đây như được thể hiện bằng công thức chung (VII) và (VIII) sau đây, hợp chất trong đó nhóm alkylenethio được liên kết với vòng triazin có thể được đề cập (ví dụ, xem Công bố đơn đăng ký sáng chế Nhật Bản số JP 2016-37457 A).



Trong các công thức chung (VII) và (VIII) trên đây, mỗi nhóm từ R^{21} đến R^{24} độc lập là nguyên tử hydro, nhóm C_{1-4} alkyl, nhóm hydroxy, hoặc nhóm metoxy. R^{31} là nhóm amino bậc một ($-NH_2$) hoặc nhóm alkoxysilyl hoặc nhóm hydroxysilyl được thể hiện bằng công thức $-Si(OR^{41})_k R^{42}_{(3-k)}$ (k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3, và mỗi nhóm R^{41} và R^{42} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm C_{1-6} alkyl). p là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 16, và q bằng 1 hoặc 2.

Mặc dù hợp chất silan có vòng imidazol, hợp chất silan có vòng triazol, và hợp chất có vòng triazin được đề cập làm các ví dụ về hợp chất thơm, hợp chất thơm trong chế phẩm tạo màng phủ không chỉ giới hạn ở các hợp chất làm ví dụ đã nêu trên đây, miễn là chúng có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử.

Hàm lượng hợp chất thơm

Không có giới hạn cụ thể về hàm lượng của hợp chất thơm trong chế phẩm tạo màng phủ. Để cải thiện khả năng tạo màng trên bề mặt kim loại, tốt hơn nếu hàm lượng của hợp chất thơm nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 7% trọng lượng, và vẫn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5% trọng lượng.

Axit đa chức

Axit đa chức có tác dụng cải thiện khả năng tạo màng cùng với chất oxy hóa và cũng góp phần cải thiện độ bám dính giữa lớp kim loại và nhựa. Axit đa chức có khả năng tạo chelat với một lượng nhỏ ion kim loại được rửa giải vào dung dịch, và do đó có thể ức chế sự kết tủa của chất không tan trong dung dịch kèm theo sự liên kết giữa ion kim loại và hợp chất thơm.

Axit đa chức trong chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế là axit hữu cơ có hai hoặc nhiều nhóm carboxy. Các ví dụ về axit đa chức bao gồm các axit dicarboxylic như axit oxalic, axit malonic, axit metylmalonic, axit succinic, axit metylsuccinic, axit glutaric, axit adipic, axit pimelic, axit suberic, axit azelaic, axit sebaxic, axit hexafloglutaric, axit maleic, axit tartric, axit diglycolic, axit phtalic, axit isophtalic, axit terephthalic, axit homophtalic, axit malic, axit 3,6-dioxaoctandicarboxylic, axit mercaptosuccinic, axit thiodiglycolic, axit 1,2-phenylendioxydiaxetic, axit 1,2-phenylendiaxetic, axit 1,3-phenylendiaxetic, axit 1,4-phenylendiaxetic, axit 1,4-phenylendipropionic, và axit 4-carboxyphenoxyaxetic; các axit tricarboxylic như axit xitric, axit 1,2,3-propantricarboxylic, axit 1,2,3-benzentricarboxylic, axit 1,2,4-benzentricarboxylic, axit 1,3,5-benzentricarboxylic, axit 1,3,5-xyclohexantricarboxylic, và axit 1-propen-1,2,3-tricarboxylic; các axit tetracarboxylic như axit 1,2,3,4-butanetetracarboxylic, axit tetrahydrofuran-2,3,4,5-tetracarboxylic, axit 1,2,4,5-benzentetracarboxylic, axit 1,4,5,8-naphtalentetracarboxylic, axit 1,2,3,4-xyclobutanetetracarboxylic, và axit 1,2,3,4-butanetetracarboxylic; và các axit hexacarboxylic như axit 1,2,3,4,5,6-xyclohexanhexacarboxylic và axit melitic. Trong số chúng, các axit carboxylic hóa trị hai (axit dicarboxylic), như axit malonic và axit maleic, là được ưu tiên.

Tốt hơn, nếu hàm lượng của axit đa chức trong chế phẩm tạo màng phủ gấp từ 0,03 đến 25 lần, tốt hơn nữa là gấp từ 0,05 đến 20 lần, và vẫn tốt hơn nữa là gấp từ 0,1 đến 15 lần hàm lượng của hợp chất thơm nêu trên, tính theo trọng lượng. Khi tỷ lệ hàm lượng giữa hợp chất thơm và axit đa chức nằm trong khoảng nêu trên, màng phủ có độ bám dính rất tốt với nhựa có thể được tạo ra trên bề mặt kim loại.

Chất oxy hóa

Chất oxy hóa là thành phần xúc tiến sự tạo ra màng phủ trên bề mặt kim loại. Nói chung, trong chất tạo ra màng phủ thông thường, việc làm khô được thực hiện để tạo ra màng với dung dịch chứa chất kết hợp silan hoặc chất tương tự gắn kết với bề mặt kim loại. Trái lại, do chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế chứa chất oxy hóa, ở thời điểm mà dung dịch tiếp xúc với bề mặt kim loại, bề mặt kim loại này được oxy hóa nhờ tác dụng của chất oxy hóa, và sự tương tác giữa kim loại và hợp chất thơm được gia tăng. Do đó, sự tạo ra màng phủ được xúc tiến.

Ví dụ về các chất oxy hóa bao gồm axit hypoclorơ, axit clorơ, axit cloric, axit percloric, axit permanganic, axit persulfuric, axit percacbonic, hydro peroxit, peroxit hữu cơ, và các muối của chúng. Ví dụ về các muối bao gồm các muối natri, muối kali và muối amoni. Trong số chúng, do đặc tính xúc tiến sự tạo ra màng phủ rất tốt, các hợp chất clorit, clorat, persulfat, percacbonat, và hydro peroxit được ưu tiên dùng làm chất oxy hóa. Cụ thể, natri clorit, natri clorat, natri persulfat, amoni persulfat, natri percacbonat, và hydro peroxit là được ưu tiên. Trong số chúng, do có độ ổn định cao trong dung dịch nước, natri hypoclorit và natri clorit là đặc biệt được ưu tiên.

Liên quan đến việc làm gia tăng khả năng tạo màng trên bề mặt kim loại và làm giảm khoảng thời gian cần thiết để tạo ra màng phủ, tốt hơn nếu hàm lượng chất oxy hóa trong chế phẩm tạo màng phủ là lớn hơn hoặc bằng 0,01% trọng lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,03% trọng lượng, và vẫn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,05% trọng lượng.

Trong khi đó, nếu hàm lượng chất oxy hóa quá cao, sự hòa tan kim loại bởi chất oxy hóa được ưu tiên hơn so với sự tạo ra màng phủ trên bề mặt kim loại, nhờ đó sự khắc ăn mòn bề mặt kim loại có thể diễn ra trước. Ngoài ra, khi hàm lượng chất oxy hóa cao, độ ổn định của dung dịch giảm đi, và khả năng tạo màng có thể giảm đi theo thời gian sau khi điều chế dung dịch. Do đó, tốt hơn nếu hàm lượng chất oxy hóa trong chế phẩm tạo màng phủ là nhỏ hơn hoặc bằng 0,9% trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,7% trọng lượng, và vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,6% trọng lượng. Trong trường hợp có hai hoặc nhiều loại chất oxy hóa được sử dụng, được ưu tiên nếu tổng hàm lượng chất oxy hóa nằm trong khoảng trên đây.

Khi kim loại tiếp xúc với dung dịch chứa hợp chất thơm và chất oxy hóa, sự oxy hóa kim loại bởi chất oxy hóa và sự tạo ra màng phủ bởi hợp chất thơm có thể sẽ diễn ra theo cách cạnh tranh. Khi màng phủ của hợp chất thơm được tạo ra trên bề mặt của kim loại, tác dụng hòa tan của chất oxy hóa trên bề mặt kim loại giảm đi, và do đó sự tạo ra màng phủ được xúc tiến thêm. Trong trường hợp hàm lượng chất oxy hóa so với hợp chất thơm quá thấp, chất oxy hóa không có đủ tác dụng trên bề mặt kim loại, và do đó khả năng tạo màng có xu hướng kém. Mặt khác, khi hàm lượng chất oxy hóa so với hợp chất thơm quá cao, sự hòa tan (khắc ăn mòn) kim loại bởi chất oxy hóa có xu hướng được ưu tiên hơn so với sự tạo ra màng phủ. Do đó, tốt hơn nếu hàm lượng

chất oxy hóa trong chế phẩm tạo màng phủ gấp từ 0,005 đến 5 lần, tốt hơn nữa là gấp từ 0,01 đến 3 lần, vẫn tốt hơn nữa là gấp từ 0,05 đến 2 lần, và đặc biệt được ưu tiên là gấp từ 0,1 đến 1,5 lần hàm lượng của hợp chất thơm, tính theo trọng lượng.

Dung môi

Chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế có thể được tạo ra bằng cách hòa tan các thành phần nêu trên trong dung môi. Không có giới hạn cụ thể về dung môi, miễn là các thành phần nêu trên có thể được hòa tan, và nước, các rượu như rượu etanol và rượu isopropyl, các este, ete, keton, hydrocacbon thơm và thành phần tương tự có thể được sử dụng. Đối với nước, nước mà các chất ion và tạp chất được loại bỏ ra khỏi đó là được ưu tiên. Ví dụ, tốt hơn nếu nước trao đổi ion, nước tinh khiết, nước siêu tinh khiết, và nước tương tự được sử dụng.

Các thành phần khác

Chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế cũng có thể chứa các thành phần khác với các thành phần đã nêu trên đây. Ví dụ về các thành phần khác bao gồm các ion halogenua, chất chelat hóa, chất kết hợp silan, chất điều chỉnh độ pH, chất hoạt động bề mặt, và chất ổn định.

Trong trường hợp chế phẩm tạo màng phủ chứa ion halogenua, ngoài chất oxy hóa, khả năng tạo màng trên bề mặt kim loại có xu hướng được cải thiện. Ví dụ cụ thể về các ion halogenua bao gồm ion clorua, ion bromua và ion iodua. Do các đặc tính xúc tiến sự tạo ra màng phủ rất tốt là kết quả của việc sử dụng kết hợp với chất oxy hóa, ion clorua là đặc biệt được ưu tiên trong số các ion halogenua. Ví dụ về các nguồn ion halogenua bao gồm các axit hydrohalic như axit clohydric và axit bromhydric; natri clorua, canxi clorua, kali clorua, amoni clorua, kali bromua, natri bromua, kali iodua, natri iodua, đồng clorua, đồng bromua, kẽm clorua, sắt clorua, và thiếc bromua. Cũng có thể sử dụng hai hoặc nhiều loại nguồn ion halogenua cùng nhau. Để làm tăng khả năng tạo màng, tốt hơn nếu nồng độ ion halogenua nằm trong khoảng từ 5 đến 600mM, tốt hơn nữa là từ 10 đến 400mM, và vẫn tốt hơn nữa là từ 20 đến 200mM.

Nếu chế phẩm tạo màng phủ chứa chất chelat hóa với kim loại, hợp chất chelat được tạo ra với một lượng nhỏ ion kim loại được rửa giải vào dung dịch. Do đó, sự kết

tủa của chất không tan trong dung dịch đi kèm với sự liên kết giữa ion kim loại và hợp chất thơm có thể được ức chế. Như đã mô tả trên đây, bất ngờ là axit đa chức có khả năng liên kết ion kim loại và hợp chất chelat. Do đó, ngay cả trong trường hợp không có mặt chất chelat hóa, chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế vẫn có thể ức chế sự kết tủa của chất không tan do sự liên kết giữa ion kim loại và hợp chất thơm.

Trong trường hợp hợp chất thơm nêu trên không có nhóm alkoxysilyl (nghĩa là trong trường hợp hợp chất thơm không là chất kết hợp silan), độ bám dính giữa bề mặt kim loại và nhựa có xu hướng được cải thiện khi chất kết hợp silan có mặt làm chất phụ gia trong chế phẩm tạo màng phủ. Ngoài ra, trong trường hợp hợp chất thơm nêu trên là chất kết hợp silan, chất kết hợp silan khác có thể được đưa vào làm chất phụ gia trong chế phẩm tạo màng phủ.

Độ pH của chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế nằm trong khoảng từ 4 đến 10. Khi độ pH lớn hơn hoặc bằng 4, sự khắc ăn mòn của bề mặt kim loại do tác dụng của chất oxy hóa và axit được ức chế, và khả năng tạo màng có thể được cải thiện. Ngoài ra, khi độ pH nằm trong khoảng nêu trên, sự thoái biến của chất oxy hóa trong dung dịch (sự phân hủy, v.v.) không thể xảy ra, và dung dịch có thể được sử dụng liên tục hoặc lặp lại trong khoảng thời gian dài sau khi điều chế. Do đó, tần suất thay thế hoặc điều chỉnh nồng độ của dung dịch là thấp, và năng suất có thể được cải thiện. Tốt hơn, nếu độ pH của chế phẩm tạo màng phủ nằm trong khoảng từ 5 đến 9. Để làm chất điều chỉnh độ pH, các axit và kiềm khác nhau có thể được sử dụng mà không có giới hạn cụ thể.

Trong trường hợp hợp chất thơm nêu trên là chất kết hợp silan có nhóm alkoxysilyl, chất kết hợp silan này có thể được ngưng tụ một phần hoặc hoàn toàn trong chế phẩm tạo màng phủ có khoảng độ pH trung tính. Tuy nhiên, khi sự ngưng tụ diễn ra quá mức, chất kết hợp silan có thể bị kết tủa, dẫn đến làm giảm khả năng tạo màng. Do đó, ngay cả trong trường hợp chất kết hợp silan được ngưng tụ, tốt hơn nếu trọng lượng phân tử trung bình khối lượng nhỏ hơn hoặc bằng 1500, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1200, và vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1000, và được ưu tiên nếu mức độ ngưng tụ được ức chế sao cho trọng lượng phân tử trung bình khối lượng sẽ nằm trong khoảng này.

Tạo ra màng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại

Chế phẩm tạo màng phủ nêu trên được cho tiếp xúc với bề mặt của chi tiết kim loại, và dung môi được loại bỏ bằng cách làm khô, nếu cần. Kết quả là như được thể hiện trên Fig.1, màng phủ 12 được tạo ra trên bề mặt của chi tiết kim loại 11. Màng phủ 12 là màng dùng để cải thiện độ bám dính với nhựa. Khi màng phủ được lắng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại, độ bám dính giữa chi tiết kim loại và nhựa được cải thiện.

Ví dụ về các chi tiết kim loại bao gồm bề mặt của lá đồng (lá đồng điện phân, lá đồng cán) được dùng làm các linh kiện điện tử như lát bán dẫn, nền điện tử, và khung dây dẫn, các hệ thống trang trí, vật liệu xây dựng, và chi tiết tương tự, bề mặt của màng được mạ đồng (màng được mạ đồng không dùng điện, màng được mạ đồng điện phân), và cả các vật liệu dạng dây, dạng thanh, dạng ống, và dạng tấm dùng cho các ứng dụng khác nhau. Cụ thể, chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế có khả năng tạo màng rất tốt trên bề mặt đồng hoặc hợp kim đồng. Do đó, để làm chi tiết kim loại, tốt hơn nếu sử dụng lá đồng, màng được mạ đồng, vật liệu đồng, hoặc vật liệu tương tự.

Bề mặt của chi tiết kim loại có thể nhẵn hoặc có thể được tạo nhám. Khi màng phủ được tạo ra bằng cách sử dụng chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế trên bề mặt được tạo nhám của chi tiết kim loại, độ bám dính với nhựa có thể được cải thiện thêm.

Sự tạo ra màng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại được thực hiện trong các điều kiện sau đây, ví dụ.

Trước tiên, bề mặt của chi tiết kim loại được rửa bằng axit hoặc chất tương tự. Tiếp theo, bề mặt kim loại được ngâm trong chế phẩm tạo màng phủ nêu trên và được xử lý ngâm trong khoảng thời gian từ 2 giây đến 5 phút. Tốt hơn, nếu nhiệt độ của dung dịch ở thời điểm này nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 35°C. Trong quá trình xử lý ngâm, có thể tiến hành lắc, nếu cần. Sau đó, dung dịch gắn kết với bề mặt kim loại được loại bỏ bằng cách làm khô, rửa, v.v., nhờ đó thu được chi tiết kim loại được xử lý bề mặt 10 có màng phủ 12 trên bề mặt của chi tiết kim loại 11.

Như đã mô tả trên đây, trong trường hợp chế phẩm tạo màng phủ thông thường, sau quá trình xử lý ngâm chi tiết kim loại, cần thực hiện bước làm khô trong không

khí trong điều kiện mà khi đó dung dịch vẫn gắn kết với bề mặt của chi tiết kim loại, và dung dịch này được cô/làm khô để tạo ra màng phủ. Trái lại, trong trường hợp chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế, do tác dụng của chất oxy hóa, ngay cả trong khi ngâm trong dung dịch (khi không tiếp xúc với không khí), sự tạo ra màng phủ trên bề mặt kim loại được xúc tiến. Do đó, ngay cả trong trường hợp dung dịch gắn kết với bề mặt kim loại được loại bỏ bằng cách rửa bằng nước hoặc dung dịch tương tự sau khi ngâm trong dung dịch này mà không tiến hành làm khô trong không khí hoặc bước tương tự trong điều kiện sao cho dung dịch vẫn gắn kết với bề mặt kim loại, màng phủ có độ bám dính rất tốt với nhựa có thể được tạo ra đồng đều trên bề mặt kim loại. Trong trường hợp bước làm khô trong không khí được thực hiện với dung dịch gắn kết với bề mặt kim loại, màng phủ có độ bám dính rất tốt với nhựa có thể được tạo ra trên bề mặt kim loại thậm chí bằng cách xử lý làm khô trong thời gian ngắn. Do đó, khoảng thời gian cần thiết để tạo ra màng phủ trên bề mặt kim loại có thể được giảm đi, và quá trình tạo ra màng phủ cũng có thể được đơn giản hóa.

Bằng cách sử dụng chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế, ngay cả khi thời gian từ khi chế phẩm tạo màng phủ được cho tiếp xúc với bề mặt của chi tiết kim loại bằng cách ngâm, phun, hoặc phương pháp tương tự đến khi dung dịch gắn kết với bề mặt của chi tiết kim loại được loại bỏ bằng cách rửa bằng nước hoặc dung dịch tương tự (trong trường hợp ngâm, thời gian từ khi lấy chi tiết kim loại ra khỏi dung dịch để rửa; trong trường hợp phun, thời gian từ khi phun xong đến khi rửa) là 2 phút hoặc ít hơn, màng phủ có độ bám dính rất tốt với nhựa có thể được tạo ra trên bề mặt kim loại. Để cải thiện hiệu quả sản xuất, tốt hơn nữa nếu thời gian từ khi chế phẩm tạo màng phủ được cho tiếp xúc với bề mặt của chi tiết kim loại đến khi dung dịch gắn kết với bề mặt của chi tiết kim loại được loại bỏ (rửa) là 1,5 phút hoặc ít hơn và vẫn tốt hơn nữa nếu thời gian này là 1 phút hoặc ít hơn.

Như đã mô tả trên đây, chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế có khả năng tạo màng phủ trong dung dịch rất tốt và còn có khả năng hấp phụ cao trên bề mặt kim loại. Do đó, màng phủ có thể được tạo ra trên bề mặt kim loại thậm chí chỉ bằng cách xử lý ngâm, và ngay cả khi dung dịch được loại bỏ bằng cách rửa bề mặt kim loại mà không làm khô trong không khí sau khi ngâm, trạng thái tạo ra màng phủ trên bề mặt kim loại vẫn được duy trì. Ngoài ra, trong trường hợp chế phẩm tạo màng phủ được phủ

cho chi tiết vật liệu hỗn hợp của kim loại và vật liệu khác, màng phủ có thể được tạo ra theo cách chọn lọc trên bề mặt của kim loại này.

Mặc dù màng phủ 12 chỉ được tạo ra trên một phía của chi tiết kim loại 11 có dạng tấm trên Fig.1, màng phủ này cũng có thể được tạo ra trên cả hai phía của chi tiết kim loại. Tốt hơn, nếu màng phủ được tạo ra trên toàn bộ bề mặt được gắn kết với nhựa. Phương pháp tạo ra màng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại không chỉ giới hạn ở phương pháp ngâm, và có thể chọn lọc phương pháp phủ thích hợp như phương pháp phun hoặc phủ bằng thanh phủ.

Ở thời điểm tạo ra màng phủ, được ưu tiên nếu bề mặt kim loại không được khắc ăn mòn. Cụ thể, tốt hơn nếu lượng khắc ăn mòn của bề mặt kim loại ở thời điểm tạo ra màng phủ là nhỏ hơn hoặc bằng $0,5\mu\text{m}$, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng $0,3\mu\text{m}$, và vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng $0,2\mu\text{m}$. Khi độ pH của chế phẩm tạo màng phủ lớn hơn hoặc bằng 4 như đã mô tả trên đây, sự khắc ăn mòn của bề mặt kim loại do sự tiếp xúc với dung dịch có thể được ức chế.

Vật liệu hỗn hợp kim loại-nhựa

Trên bề mặt được tạo màng phủ 12 của chi tiết kim loại được xử lý bề mặt 10, chi tiết nhựa 20 được gắn kết, nhờ đó thu được vật liệu hỗn hợp kim loại-nhựa 50 được thể hiện trên Fig.2. Mặc dù chi tiết nhựa (lớp nhựa) 20 chỉ được chồng lên một phía của chi tiết kim loại dạng tấm 11 có màng phủ 12 giữa chúng trên Fig.2, chi tiết nhựa này cũng có thể được gắn kết với cả hai phía của chi tiết kim loại.

Để làm phương pháp gắn kết chi tiết kim loại được xử lý bề mặt 10 và chi tiết nhựa 20 với nhau, có thể sử dụng phương pháp như ép lớp mỏng, tạo lớp mỏng, phủ, đúc áp lực hoặc đúc chuyển. Ví dụ, bằng cách tạo lớp nhựa mỏng trên bề mặt lớp đồng hoặc hợp kim đồng với lớp keo giữa chúng, thu được vật liệu lớp mỏng kim loại-nhựa dùng làm bảng mạch in hoặc sản phẩm tương tự.

Không có giới hạn cụ thể về nhựa tạo ra chi tiết nhựa nêu trên, và các ví dụ về nhựa này bao gồm các nhựa dẻo nóng như nhựa copolyme acrylonitril/styren (nhựa AS (acrylonitrile/styrene)), nhựa copolyme acrylonitril/butadien/styren (nhựa ABS (acrylonitrile/butadiene/styrene)), nhựa flo, polyamit, polyetylen, polyetylen terephthalat, polyvinyliden clorua, polyvinyl clorua, polycacbonat, polystyren, polysulfon, polypropylen, và polyme tinh thể lỏng, các nhựa rắn nhiệt như nhựa epoxy,

nhựa phenol, polyimide, polyuretan, nhựa bismaleimide-triazin, polyphenylene ether được cải biến, và xyanat este, và các nhựa có thể hóa rắn bằng tia UV như nhựa epoxy có thể hóa rắn bằng tia UV và nhựa acrylic có thể hóa rắn bằng tia UV. Các nhựa này có thể được cải biến bằng nhóm chức hoặc cũng có thể được gia cường bằng, ví dụ, các sợi thủy tinh, sợi aramid hoặc sợi khác.

Màng phủ được tạo ra trên bề mặt kim loại bằng cách sử dụng chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế có độ bám dính rất tốt giữa kim loại và nhựa. Do đó, nếu không có các lớp bổ sung giữa chúng, chi tiết nhựa 20 có thể được gắn kết trực tiếp trên màng phủ 12 đã được lắng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại. Nói theo cách khác, khi chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế được sử dụng, không cần các bước xử lý bổ sung, có thể thu được vật liệu hỗn hợp kim loại-nhựa có độ bám dính cao bằng cách tạo ra tạo ra màng phủ dễ dàng trên bề mặt của chi tiết kim loại, và gắn kết chi tiết nhựa trực tiếp trên đó.

Tùy thuộc vào loại vật liệu nhựa cần được gắn kết với, lớp keo làm bằng chất kết hợp silan hoặc chất tương tự có thể được tạo ra trên màng phủ 12. Màng phủ 12 được tạo ra trên bề mặt kim loại có độ bám dính rất tốt với nhựa. Ngoài ra, màng này cũng có tác dụng làm lớp nền để cố định thành phần keo, như chất kết hợp silan, với bề mặt kim loại. Khi lớp keo bổ sung được lắng phủ trên màng phủ được tạo ra trên bề mặt kim loại bằng cách sử dụng chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế, độ bám dính giữa kim loại và nhựa có thể được cải thiện thêm.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, các ví dụ thực hiện sáng chế sẽ được mô tả cùng với các ví dụ so sánh. Tất nhiên là sáng chế không bị giới hạn bởi các ví dụ sau đây.

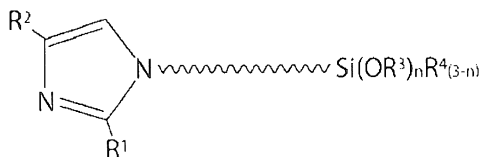
Tạo ra lá đồng thử nghiệm

Lá đồng điện phân (3EC-III được sản xuất bởi công ty Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., độ dày: 35 μ m) được cắt thành kích thước 100mm $\times$ 100mm được ngâm và lắc trong dung dịch axit sulfuric 6,25% trọng lượng trong nước ở nhiệt độ bình thường trong 20 giây để tiến hành xử lý làm sạch gỉ, sau đó được rửa bằng nước, và làm khô để thu được lá đồng thử nghiệm (mẫu thử nghiệm).

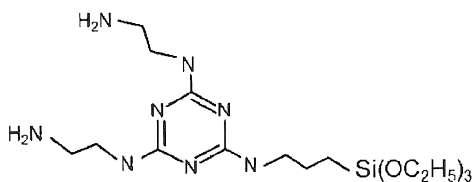
Điều chế dung dịch

Mỗi thành phần được hòa tan trong nước trao đổi ion để điều chỉnh lượng trộn (nồng độ) được thể hiện trong Bảng 1, và sau đó axit clohydric 1,0N hoặc dung dịch natri hydroxit 1,0N trong nước được cho thêm vào để tạo ra độ pH được thể hiện trong Bảng 1, nhờ đó thu được dung dịch.

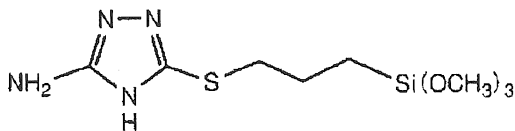
Chất kết hợp silan A là chất kết hợp silan trên cơ sở imidazol được thể hiện bằng công thức sau, và sản phẩm có bán trên thị trường (JX Metal IS1000) được sử dụng. Trong công thức sau, mỗi nhóm từ R^1 đến R^4 là nhóm alkyl, và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3.



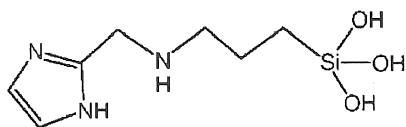
Chất kết hợp silan B là hợp chất N,N'-bis(2-aminoethyl)-6-(3-trietoxysilylpropyl)amino-1,3,5-triazin-2,4-diamin được thể hiện bằng công thức sau, và được tổng hợp theo Ví dụ 1 của Công bố đơn quốc tế số WO 2013/186941.



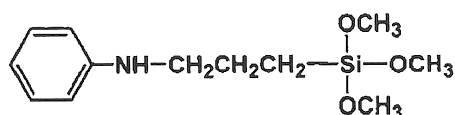
Chất kết hợp silan C là hợp chất 5-(3-trimethoxysilylpropylsulfanyl)-4H-1,2,4-triazol-3-amin được thể hiện bằng công thức sau, và được tổng hợp theo Ví dụ tham chiếu 1-2 của Công bố đơn đăng ký sáng chế Nhật Bản số JP 2016-56449 A.



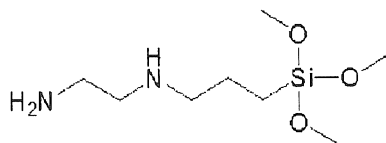
Chất kết hợp silan D là hợp chất N-(1H-imidazol-2-ylmetyl)-3-trihydroxysilylpropan-1-amin được thể hiện bằng công thức sau, và được tổng hợp theo Ví dụ tham chiếu 1 của Công bố đơn đăng ký sáng chế Nhật Bản số JP 2015-214743 A.



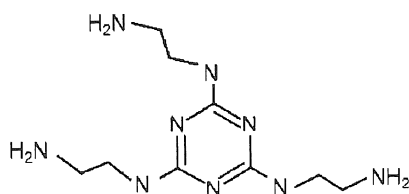
Chất kết hợp silan E là hợp chất N-phenyl-3-aminopropyltrimetoxysilan được thể hiện bằng công thức sau, và sản phẩm có bán trên thị trường (Shin-Etsu Silicone KBM-573) được sử dụng.



Chất kết hợp silan F là hợp chất N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan được thể hiện bằng công thức sau, và sản phẩm có bán trên thị trường (Shin-Etsu Silicone KBM-603) được sử dụng.



Thuật ngữ “hợp chất trên cơ sở melamin” là hợp chất được thể hiện bằng công thức sau, và được tổng hợp trong ví dụ tổng hợp sau.



Ví dụ tổng hợp hợp chất trên cơ sở melamin

Dung dịch THF chứa etylendiamin khan (1,5 mol) được duy trì ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 55°C, được cho thêm nhỏ giọt dung dịch THF chứa xyanuric clorua (0,1 mol). Sau đó, hỗn hợp này được để cho phản ứng trong 3 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 55°C và tiếp đó được làm nguội đến nhiệt độ 20°C. Dung dịch natri hydroxit trong nước và rượu isopropylic được cho thêm vào dung dịch phản ứng, và dung môi được chưng cất hết. Sau đó, etanol đã loại nước được cho thêm vào,

và natri clorua kết tủa được tách ra bằng cách lọc. Etanol và etylendiamin được chưng cất hết ra khỏi phần nước lọc, nhờ đó thu được sản phẩm của phản ứng giống như xi-rô.

Đánh giá

Khả năng tạo màng phủ

Ở mức từ 1 đến 3, mẫu thử nghiệm được ngâm trong dung dịch (25°C) nêu trong Bảng 1 trong vòng 24 giờ sau khi điều chế 15 giây (mức 1), 30 giây (mức 2), hoặc 60 giây (mức 3), sau đó mẫu được lấy ra khỏi dung dịch và rửa ngay bằng nước, và tiếp đó được làm khô. Ở mức 4, mẫu thử nghiệm được ngâm trong 30 giây trong dung dịch (25°C) nêu trong Bảng 1 trong vòng 24 giờ sau khi điều chế, lấy mẫu ra khỏi dung dịch và để ráo, để khô trong không khí ở nhiệt độ trong phòng trong 3 phút, sau đó rửa bằng nước, và làm khô. Đối với mẫu của mỗi mức, sự thay đổi về tông màu được đánh giá bằng mắt thường, và sự có mặt của đỉnh có nguồn gốc từ thành phần hữu cơ cũng được đánh giá bằng phổ hấp thụ hồng ngoại (sự hấp thụ phản xạ). Nếu quan sát được sự thay đổi tông màu trên bề mặt lá đồng, và đỉnh có nguồn gốc từ thành phần hữu cơ cũng được khẳng định, mẫu này được đánh giá là có màng phủ được tạo ra trên đó.

Dựa vào các kết quả đánh giá trên đây, khả năng tạo màng của dung dịch được phân loại theo năm nhóm sau.

- A: Màng phủ được tạo ra ở tất cả các mức từ 1 đến 4.
- B: Màng phủ được tạo ra ở mức từ 2 đến 4, nhưng không được tạo ra ở mức 1.
- C: Màng phủ được tạo ra ở mức 3 và 4, nhưng không được tạo ra ở mức 1 và 2.
- D: Màng phủ được tạo ra ở mức 4, nhưng không được tạo ra ở mức từ 1 đến 3.
- E: không có màng phủ được tạo ra ở tất cả các mức từ 1 đến 4.

Độ bám dính

Đối với mẫu thử nghiệm được xử lý tạo màng phủ ở mức 3 (thời gian ngâm: 60 giây) trên đây, mực bảo vệ mỗi hàn được in lưới, và ánh sáng UV có cường độ ánh sáng tích hợp bằng 1750mJ được chiếu để vào để hóa rắn quang học cho lớp bảo vệ này. Sau đó, tiến hành gia nhiệt ở nhiệt độ 120°C trong 30 phút và gia nhiệt tiếp ở nhiệt độ 170°C trong 90 phút để hóa rắn bằng nhiệt đối với lớp bảo vệ. Tạo ra vết cắt

(chiều rộng 10mm × chiều dài 70mm) trong lá đồng của mẫu thử nghiệm sau khi lớp bảo vệ được hóa rắn. Lá đồng ở phần đầu của vết cắt được giữ bằng dụng cụ kẹp, và được thử nghiệm bóc tách ở góc 90° với tốc độ bóc tách 60 mm/phút trong chiều dài 60mm theo tiêu chuẩn JIS C 6481 để xác định độ bền tróc.

Độ ổn định của dung dịch

Dung dịch có độ bền tróc bằng 0,1 N/mm hoặc cao hơn trong thử nghiệm độ bám dính trên đây được để yên trong bộ ổn nhiệt ở nhiệt độ 50°C trong 10 ngày. Sau đó, quá trình đánh giá độ bám dính (thử nghiệm bóc tách) giống như trên đây được thực hiện, và tỷ lệ duy trì độ bền tróc so với trường hợp sử dụng dung dịch ngay sau khi điều chế được xác định.

Bảng 1 thể hiện các thành phần của dung dịch và kết quả đánh giá của các ví dụ và ví dụ so sánh.

Bảng 1

	Thành phần		Độ pH	Khả năng tạo màng	Độ bám dính (độ bền tróc)		
	Tên thành phần	Lượng (% trọng lượng)			Sử dụng dung dịch ngay sau khi điều chế (N/mm)	Sử dụng dung dịch sau khi bảo quản ở nhiệt độ 50°C × 10 ngày (N/mm)	Tỷ lệ duy trì (%)
Ví dụ 1	Aminotriazol	0,5	4,0	C	0,56	0,48	86%
	Axit malic	2					
	NaClO	0,2					
	Natri clorua	0,3					
Ví dụ 2	Hợp chất trên cơ sở melamin	1	9,0	B	0,63	0,51	81%
	Axit adipic	0,1					
	NaClO	0,5					
	Natri clorua	1					
Ví dụ 3	Hợp chất trên cơ sở melamin	1	9,0	C	0,42	0,35	83%

	Axit adipic	0,1					
	NaClO	0,5					
Ví dụ 4	Chất kết hợp silan A	0,4	5,0	A	0,72	0,69	96%
	Axit succinic	0,5					
	NaClO ₂	0,2					
	Natri clorua	0,3					
Ví dụ 5	Chất kết hợp silan B	0,4	6,0	A	0,77	0,78	101%
	Axit maleic	0,15					
	NaClO ₂	0,2					
Ví dụ 6	Chất kết hợp silan B	0,05	7,0	B	0,65	0,64	98%
	Axit malonic	0,01					
	NaClO ₂	0,05					
	Natri clorua	0,4					
Ví dụ 7	Chất kết hợp silan B	0,3	6,0	B	0,6	0,48	80%
	Axit malonic	0,2					
	Amoni persulfat	0,8					
	Natri clorua	0,2					
Ví dụ 8	Chất kết hợp silan C	0,2	7,0	A	0,71	0,79	111%
	Axit malonic	0,05					
	Axit xitric	0,05					
	NaClO ₂	0,2					
Ví dụ 9	Chất kết hợp silan C	0,4	7,0	C	0,39	0,32	82%
	Axit malic	0,3					
	Natri percarbonat	0,4					
	Natri clorua	0,1					
Ví dụ 10	Chất kết hợp silan D	5	8,0	B	0,82	0,72	88%
	Axit maleic	0,05					
	Hydro peroxit 35%	0,1					
Ví dụ 11	Chất kết hợp silan E	1	10,0	C	0,48	0,41	85%
	Axit xitric	0,3					
	Hydro peroxit 35%	0,2					
	Natri clorua	0,3					

Ví dụ so sánh 1	Chất kết hợp silan F	2	6,0	E	< 0,05	-	
	Axit xitric	0,2					
	NaClO	0,2					
	Natri clorua	0,5					
Ví dụ so sánh 2	Hợp chất trên cơ sở melamin	0,5	7,0	C	0,12	< 0,05	< 42%
	Axit axetic	0,3					
	NaClO	0,2					
	Natri clorua	1					
Ví dụ so sánh 3	Chất kết hợp silan A	1	8,0	D	0,08	-	
	Axit malonic	0,1					
	Natri clorua	1					
Ví dụ so sánh 4	Chất kết hợp silan D	0,4	3,0	B	0,43	0,21	49%
	Axit maleic	0,5					
	NaClO ₂	0,2					
Ví dụ so sánh 5	Chất kết hợp silan C	2	12,0	A	0,51	< 0,05	< 10%
	Axit adipic	0,15					
	Hydro peroxit 35%	0,2					
	Natri clorua	0,3					

Như được thể hiện trong Bảng 1, trong tất cả các Ví dụ từ 1 đến 11, nhờ việc ngâm trong vòng 60 giây, màng phủ được tạo ra trên bề mặt kim loại ngay cả khi bước làm khô trong không khí không được thực hiện. Trong Ví dụ so sánh 1, nếu chất kết hợp silan F không có vòng thơm được sử dụng, màng phủ không được tạo ra ngay cả khi bước làm khô trong không khí được thực hiện sau khi ngâm, và độ bám dính giữa mẫu thử nghiệm và lớp bảo vệ sau khi xử lý là không đủ. Trong Ví dụ so sánh 3, khi dung dịch chứa chất kết hợp silan giống như trong Ví dụ 4 và không chứa chất oxy hóa được sử dụng, mặc dù màng phủ được tạo ra trong trường hợp bước làm khô trong không khí được thực hiện sau khi ngâm trong 30 giây (mức 4), màng phủ không được tạo ra nếu chỉ ngâm (mức từ 1 đến 3). Các kết quả này cho thấy rằng màng phủ có thể được tạo ra trên bề mặt kim loại bằng cách sử dụng dung dịch chứa hợp chất thơm cụ thể, và cũng cho thấy rằng sự tạo màng phủ được xúc tiến khi chất oxy hóa

có mặt trong dung dịch, và màng phủ có độ bám dính rất tốt với nhựa có thể được tạo ra bằng cách chỉ ngâm trong dung dịch này.

Trong Ví dụ so sánh 2, bằng cách sử dụng hợp chất trên cơ sở melamin giống như trong Ví dụ 2, mặc dù khả năng tạo màng rất tốt, độ bám dính giữa mẫu thử nghiệm và lớp bảo vệ sau khi xử lý là không đủ. Điều này có thể là do việc không sử dụng axit đa chức và sử dụng axit axetic là axit monocarboxylic, độ bám dính giữa màng phủ và nhựa không được cải thiện đáng kể.

Trong Ví dụ 2, màng phủ được tạo ra nhờ việc ngâm trong dung dịch trong 30 giây (mức 2). Trong khi đó, trong Ví dụ 3, không có mặt ion halogenua, mặc dù màng phủ được tạo ra nhờ việc ngâm trong 60 giây (mức 3), màng phủ không được tạo ra nhờ việc ngâm trong 30 giây. Các kết quả này cho thấy rằng khi ion halogenua có mặt trong dung dịch, ngoài chất oxy hóa, sự tạo màng phủ trên bề mặt kim loại được xúc tiến thêm.

Trong các Ví dụ so sánh 4 và 5, trong trường hợp dung dịch sau khi điều chế trong vòng 24 giờ được sử dụng, khả năng tạo màng là rất tốt, và độ bám dính với chất cản màu cũng rất tốt. Tuy nhiên, trong trường hợp dung dịch sau khi bảo quản ở nhiệt độ 50°C trong 10 ngày được sử dụng, độ bền bám dính với lớp bảo vệ bị giảm đáng kể. Trong khi đó, trong các Ví dụ từ 1 đến 11, ngay cả trong trường hợp dung dịch sau khi bảo quản ở nhiệt độ 50°C trong 10 ngày được sử dụng, độ bền bám dính được duy trì ở mức 80% hoặc cao hơn, so với trường hợp sử dụng dung dịch sau khi điều chế trong vòng 24 giờ. Độ pH trong Ví dụ so sánh 4 là thấp, trong khi độ pH trong Ví dụ 5 là cao; do đó độ ổn định của chất oxy hóa trong dung dịch là thấp, và khả năng tạo màng giảm đi theo thời gian sau khi điều chế dung dịch. Trái lại, có thể quan sát được rằng trong các Ví dụ theo sáng chế, dung dịch có khả năng tạo màng rất tốt, và độ ổn định của dung dịch cũng cao.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm tạo màng phủ có khả năng tạo ra màng phủ trên bề mặt kim loại để cải thiện độ bám dính với nhựa,

chế phẩm này chứa: hợp chất thơm có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử; axit đa chức có hai hoặc nhiều nhóm carboxy; và ít nhất một chất oxy hóa được chọn từ nhóm bao gồm axit hypoclorơ, axit clorơ, axit cloric, axit percloric, axit persulfuric, axit percacbonic, hydro peroxit, peroxit hữu cơ, và các muối của chúng, và

chế phẩm tạo màng phủ này là dung dịch có độ pH nằm trong khoảng từ 4 đến 10.

2. Chế phẩm tạo màng phủ theo điểm 1, trong đó vòng thơm của hợp chất thơm là vòng thơm chứa nitơ.

3. Chế phẩm tạo màng phủ theo điểm 1 hoặc 2, trong đó hợp chất thơm có nhóm amino bậc một hoặc nhóm amino bậc hai.

4. Chế phẩm tạo màng phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hợp chất thơm có nhóm silanol hoặc nhóm alkoxysilyl.

5. Chế phẩm tạo màng phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó axit đa chức là axit carboxylic hóa trị hai.

6. Chế phẩm tạo màng phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hàm lượng chất oxy hóa nằm trong khoảng từ 0,01 đến 0,9% trọng lượng.

7. Phương pháp tạo ra chi tiết kim loại được xử lý bề mặt, bao gồm bước cho chế phẩm tạo màng phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 tiếp xúc với bề mặt của chi tiết kim loại, nhờ đó tạo ra màng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại này.

8. Phương pháp tạo ra chi tiết kim loại được xử lý bề mặt theo điểm 7, trong đó sau khi cho chế phẩm tạo màng phủ tiếp xúc với bề mặt của chi tiết kim loại, bề mặt của chi tiết kim loại này được rửa trong vòng 2 phút.

9. Phương pháp tạo ra chi tiết kim loại được xử lý bề mặt theo điểm 7 hoặc 8, trong đó chi tiết kim loại này là đồng hoặc hợp kim đồng.

10. Phương pháp tạo ra vật liệu hỗn hợp kim loại-nhựa, bao gồm bước tạo ra màng phủ trên bề mặt của chi tiết kim loại bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 9, và sau đó gắn kết chi tiết nhựa lên màng phủ này.

Fig.1

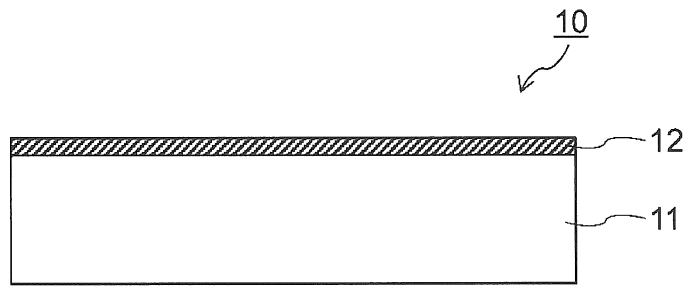


Fig.2

