



(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)



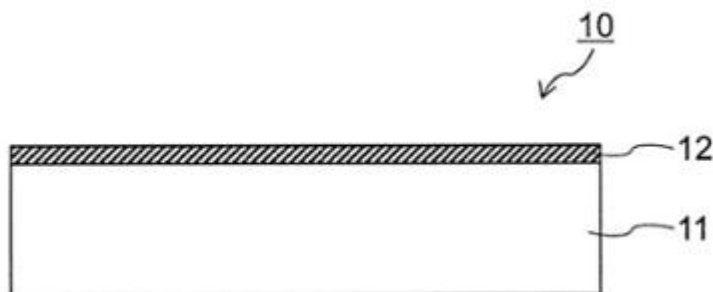
1-0033219

(51)^{2006.01} C23C 26/00; C09D 201/02; C09D 5/00; (13) B
C23C 22/06; H05K 3/38; C23C 22/63;
C23C 22/68; B32B 15/08; C23C 22/52

- (21) 1-2019-06852 (22) 02/03/2018
(86) PCT/JP2018/008188 02/03/2018 (87) WO 2018/207443 15/11/2018
(30) 2017-094633 11/05/2017 JP
(45) 25/09/2022 414 (43) 25/02/2020 383A
(73) MEC COMPANY LTD. (JP)
3-4-1, Kuise Minamishimmachi, Amagasaki-shi, Hyogo 6600822, Japan
(72) TOMATSU, Itsuro (JP); KUMAZAKI, Kosuke (JP); AMITANI, Yasutaka (JP);
SHIBANUMA, Yuko (JP); KATAYAMA, Ikuyo (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 chứa hợp chất thơm có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử; và ít nhất một hợp chất thio hoặc muối của nó được chọn từ nhóm bao gồm các muối của hợp chất oxoaxit của lưu huỳnh có giá trị pKa lớn hơn -1,9, các hợp chất thioaxit và muối của chúng và các axit carboxylic chứa lưu huỳnh và muối của chúng. Độ pH của chế phẩm tạo màng phủ nằm trong khoảng từ 4 đến 10. Tốt hơn nếu hợp chất thio là hợp chất được ion hóa để tạo ra các anion trong dung dịch, và thiosulfat và thioxyanat được đặc biệt ưu tiên. Bằng cách cho chế phẩm tạo màng phủ tiếp xúc với bề mặt của chi tiết kim loại, lớp phủ được tạo ra trên bề mặt của chi tiết kim loại này sao cho có thể thu được chi tiết kim loại đã xử lý bề mặt.



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 tẩm 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 axit sulfuric, hydro peroxit làm chất oxy hóa, hợp chất dị vòng chứa nitơ, và axit sulfinic, 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 khi màng phủ đồng được ngâm trong dung dịch của hợp chất chứa đồng, màng phủ có tác dụng làm chất cải thiện độ bám dính được tạo ra. Tài liệu sáng chế 3 bộc lộ rằng khi bề mặt đồng được xử lý bằng dung dịch nước chứa hợp chất tetrazol cụ thể, hợp chất halogen và muối kim loại, độ bám dính với nhựa có thể được cải thiện.

Tài liệu sáng chế 4 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 5 và tài liệu sáng chế 6 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 7 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 1 μm 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 xử lý bề mặt của lớp kim loại và phương pháp tạo ra màng phủ trên bề mặt của lớp kim loại như được mô tả trong các tài liệu sáng chế từ 2 đến 7, 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, do độ bám dính của màng trên bề mặt kim loại và hiệu quả xử lý bề mặt là kém, 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 (dung dịch) và kim loại, hoặc 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.

Công bố đơn quốc tế số WO 2009/066658 A1 đề cập đến tác nhân xử lý nền của vật liệu kim loại, chứa hợp chất (A) và elastome (B), trong đó hợp chất (A) được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất (A-1) có một hoặc nhiều nhân benzen và hai hoặc nhiều nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydroxy, nhóm carboxy và nhóm amino và được liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon của nhân benzen, và các dẫn xuất thioure (A-2).

Công bố đơn sáng chế Nhật Bản số JP 2015-092020 A đề cập đến chất lỏng xử lý bề mặt kim loại bằng cách sử dụng hợp chất azol silan để làm gia tăng độ bám dính giữa kim loại, đặc biệt là đồng, và vật liệu nhựa.

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: WO 2007/093284 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2000-73181 A

Tài liệu sáng chế 3: JP 2005-60754 A

Tài liệu sáng chế 4: JP 2000-286546 A

Tài liệu sáng chế 5: JP 2015-214743 A

Tài liệu sáng chế 6: WO 2013/186941

Tài liệu sáng chế 7: 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 và hợp chất thio có khả năng tạo màng rất tốt trên bề mặt kim loại, có khả năng cải thiện đáng kể độ bám dính của kim loại-nhựa, và cũng có độ bền với axit rất tốt.

Chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế chứa hợp chất thơm có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử, và hợp chất thio hoặc muối của nó, trong đó hợp chất thio hoặc muối của nó là ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các muối của hợp chất oxoaxit của lưu huỳnh có giá trị pKa lớn hơn -1,9, các hợp chất thioaxit và muối của chúng và các axit carboxylic chứa lưu huỳnh và muối của chúng. Tốt hơn nếu độ pH chế phẩm tạo màng phủ nằm trong khoảng từ 4 đến 10. Để làm hợp chất thio, hợp chất được ion hóa để tạo ra các anion trong dung dịch nước (tuy nhiên, các hợp chất oxoaxit của lưu huỳnh và muối của chúng có giá trị pKa nhỏ hơn hoặc bằng -1,9, như axit sulfuric và các axit alkyl sulfonic, được loại trừ), như thiosulfat hoặc thioxyanat, là được ưu tiên.

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 chứa hợp chất thơm có nhóm amino và vòng thơm trong một phân tử, và hợp chất thio. 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 pyrol, 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, thienoindol, 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 acirindolin. 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. Để làm hợp chất thơm, hợp chất có nhóm amino bậc hai và/hoặc nhóm amino bậc một mà không tạo thành vòng thơm là được ưu tiên, và hợp chất có nhóm amino bậc một mà không tạo thành vòng thơm được đặc biệt ưu tiên.

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.

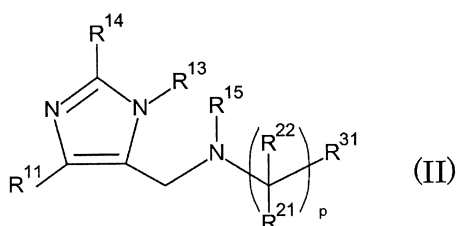
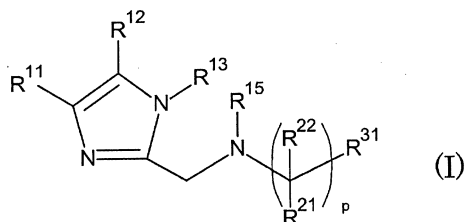
Trong số các ví dụ trên đây, được ưu tiên nếu ngoài vòng thơm, hợp chất thơm có ít nhất một nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm nhóm amino bậc một, nhóm amino bậc hai, nhóm alkoxysilyl, và nhóm hydroxysilyl. Tốt hơn nếu hợp chất thơm chứa vòng thơm có chứa nitơ, và vòng thơm chứa nitơ có hai hoặc nhiều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

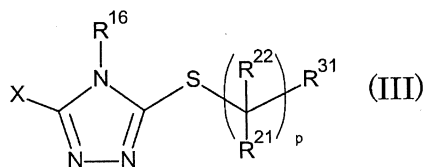
Ví dụ cụ thể về hợp chất thơm

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 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).

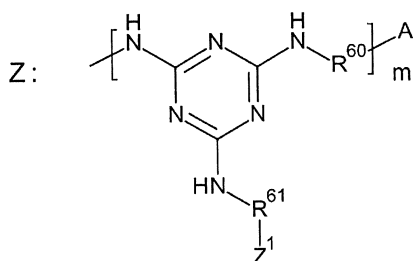
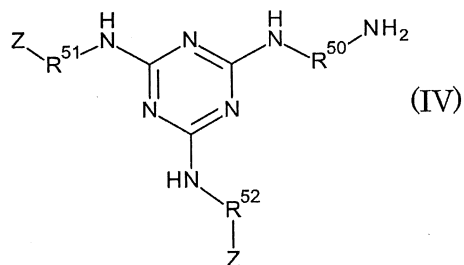
Như được thể hiện bằng công thức chung (III) sau đây, hợp chất silan có vòng triazol làm vòng thơm chứa nitơ cũng có thể được sử dụng theo cách thích hợp làm hợp chất thơm (ví dụ, xem công bố đơn sáng chế Nhật Bản số JP 2016-56449 A).



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,

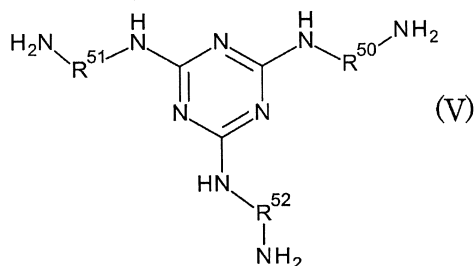
nhóm alyl, nhóm benzyl, hoặc nhóm aryl. X là nguyên tử hydro, nhóm metyl, nhóm -NH₂, -SH, hoặc -SCH₃, và đặc biệt tốt hơn nếu là -NH₂.

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 R⁵⁰, R⁵¹, R⁵², R⁶⁰, và R⁶¹ 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. Z¹ 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 (-NH₂), hoặc nhóm alkoxy-silyl hoặc nhóm hydroxy-silyl được thể hiện bằng công thức -Si(OR⁴¹)_kR⁴²_(3-k) (k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3, và mỗi nhóm R⁴¹ và R⁴² độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm C₁₋₆ alkyl).

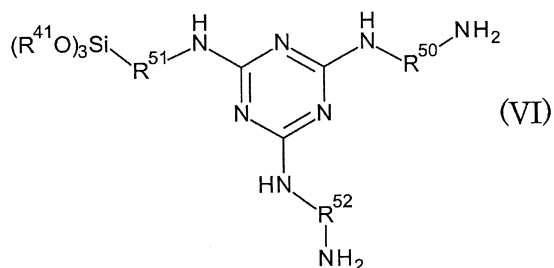
Hợp chất có công thức chung (IV) trong đó hai nhóm Z, mỗi nhóm có m = 0, và nhóm A ở đầu tận cùng là nhóm amino, được thể hiện bằng công thức (V) sau đây.



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.

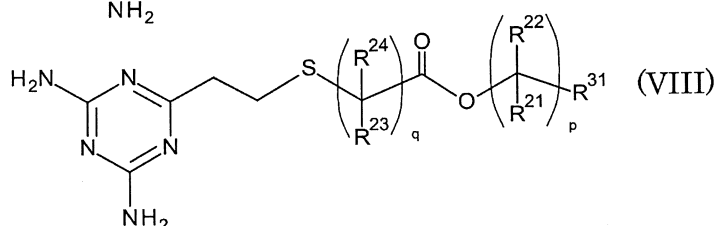
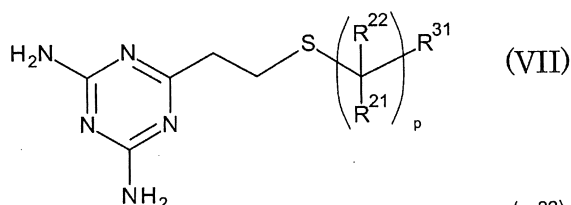
Khi mức độ polyme hóa của dẫn xuất triazin được thể hiện bằng công thức chung (IV) trên đây tăng lên, độ tan trong nước hoặc dung môi hữu cơ có thể giảm đi. Do đó, trong quá trình tổng hợp dẫn xuất triazin có nhóm amino ở đầu tận cùng, tốt hơn nếu sử dụng lượng dư alkylen diamin so với xyanuric halogenua.

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 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 $-Si(OR^{41})_kR^{42}_{(3-k)}$ (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). 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.

Hợp chất thio

Hợp chất thio 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 hợp chất thio, sự tạo ra màng phủ trên bề mặt kim loại được xúc tiến ở thời điểm mà dung dịch tiếp xúc

với bề mặt kim loại.

Để làm hợp chất thio, hợp chất chứa lưu huỳnh hoặc muối của nó được sử dụng, nhưng các hợp chất oxoaxit của lưu huỳnh và các muối của chúng có giá trị pK_a nhỏ hơn hoặc bằng -1,9, như axit sulfuric hoặc axit alkyl sulfonic được loại trừ không sử dụng. Đối với hợp chất thio và các muối của nó, điều kiện cần thiết của hằng số phân ly axit ở giai đoạn đầu tiên pK_{a1} là lớn hơn -1,9.

Theo một phương án, hợp chất thio là ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm các muối của hợp chất oxoaxit của lưu huỳnh (được giới hạn ở các hợp chất có giá trị pK_a lớn hơn -1,9) như thiosulfat và sulfite; các hợp chất thioaxit như axit thioxyanic, axit dithiocarbamic, axit dithiocarboxylic, và hydro sulfua, cũng như các muối của chúng; và các axit carboxylic chứa lưu huỳnh như axit thioglycolic, axit thiolactic, axit thiomalic, axit thiotartaric, axit 3-mercaptopropionic, và axit dithioglycolic, cũng như các muối của chúng. Ví dụ về các hợp chất thio khác bao gồm các este của oxoaxit, thioaxit, và các axit carboxylic chứa lưu huỳnh; các hợp chất mercapto như 2-mercaptopropanol, 4-aminothiophenol, 2,2'-dimercaptodietylsulfua, dithiothreitol, và dithioerythritol; các hợp chất thioxyanat như benzyl thioxyanat, phenyl isothioxyanat, và benzyl isothioxyanat; các hợp chất sulfonamid như 1-pentansulfonamid, các hợp chất sulfinamid như t-butyl sulfinamid; các hợp chất thiadiazol như 2,4-thiazolidindion, 2-thio-4-thiazolidon, và 2-imin-4-thiazolidinon, các hợp chất thioure như thioure, N-metyl ure, N,N'-dimetyl ure, N-phenyl ure, guanyl thioure, dicyclohexyl thioure, và diphenyl thioure; xystein, homoxystein, và xysteamin, cũng như các muối và este của chúng; và thioglyxerol, thioprolin, và 3,3'-dithiodipropanol. Ví dụ về các muối trên đây bao gồm các muối natri, muối kali, và muối amoni. Để làm lớp đã mô tả, để ngăn ngừa hiện tượng lắng phủ của kim loại do sự mạ dịch chuyển, được ưu tiên nếu chế phẩm tạo màng phủ gần như không chứa muối của kim loại quý.

Trong số các hợp chất thio trên đây, trong trường hợp sử dụng hợp chất được ion hóa để tạo ra các anion trong chế phẩm tạo màng phủ (dung dịch nước), khả năng tạo màng trên bề mặt kim loại có xu hướng được cải thiện. Cụ thể, các muối của axit có giá trị pK_a nằm trong khoảng từ -1,8 đến 5, như axit thiosulfuric ($pK_{a1} = 0,6$, $pK_{a2} = 1,6$) và axit thioxyanic ($pK_a = -1,3$), là được ưu tiên, và các muối của axit có giá trị pK_a nằm trong khoảng từ -1,5 đến 2 được đặc biệt ưu tiên.

Khi tính đến việc làm giảm thời gian cần thiết để tạo ra màng phủ, tốt hơn nếu hàm lượng của hợp chất thio trong chế phẩm tạo màng phủ lớn hơn hoặc bằng 0,001% trọng lượng, tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,01% trọng lượng, và vẫn tốt hơn nữa là lớn hơn hoặc bằng 0,03% trọng lượng. Mặc dù giới hạn trên của hàm lượng hợp chất thio không được thiết lập cụ thể, để đạt được cả sự cải thiện về khả năng tạo màng và độ bền và độ bám dính với nhựa của màng phủ, tốt hơn nếu hàm lượng hợp chất thio nhỏ hơn hoặc bằng 5% trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 3% trọng lượng, và vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 1% trọng lượng. Theo cùng quan điểm này, tốt hơn nếu hàm lượng hợp chất thio trong chế phẩm tạo màng phủ gấp từ 0,005 đến 20 lần, tốt hơn nữa là gấp từ 0,01 đến 15 lần, vẫn tốt hơn nữa là gấp từ 0,1 đến 10 lần, và đặc biệt tốt hơn là gấp từ 0,2 đến 5 lần hàm lượng của hợp chất thơm, tính theo trọng lượng. Trong trường hợp có hai hoặc nhiều loại hợp chất thio được sử dụng, được ưu tiên nếu tổng hàm lượng hợp chất thio nằm trong khoảng trên đây.

Dung môi

Chế phẩm tạo màng phủ theo sáng chế được tạo ra bằng cách hòa tan hợp chất thơm và hợp chất thio 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 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 chất chelat hóa, chất kết hợp silan, chất điều chỉnh độ pH, chất hoạt động bề mặt, và chất ổn định.

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.

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.

Tốt hơn nếu 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 được ức chế, và khả năng tạo màng có thể được cải thiện. Đồng thời, do lượng hòa tan kim loại được giảm đi, tính ổn định của dung dịch được cải thiện. Ngoài ra, khi độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 10, độ tan của hợp chất thơm rất tốt, và tính ổn định của dung dịch được cải thiện. Tốt hơn nữa 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.

Để ngăn ngừa hiện tượng khắc ăn mòn do sự oxy hóa của kim loại, được ưu tiên nếu chế phẩm tạo màng phủ gần như không chứa chất oxy hóa làm oxy hóa kim loại trên màng phủ cần được tạo ra. Ví dụ về các chất oxy hóa kim loại bao gồm axit hypochlorơ, axit clorơ, axit cloric, axit percloric, axit permanganic, axit persulfuric, axit percarbonic, 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 nhỏ hơn hoặc bằng 0,5% trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% trọng lượng, và vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,05% trọng lượng. Khi chế phẩm tạo màng phủ gần như không chứa chất oxy hóa kim loại, mức độ rửa giải của kim loại được giảm đi, và tính ổn định của dung dịch có thể được cải thiện.

Trong trường hợp kim loại mà màng phủ cần được tạo ra trên đó là đồng, các ion đồng (II) và ion sắt (III) cũng có tác dụng hòa tan đồng do sự oxy hóa. Ngoài ra,

khi đồng đã được rửa giải vào dung dịch (các ion đồng (I)) được oxy hóa thành các ion đồng (II), sự khắc ăn mòn đồng do sự oxy hóa có thể được xúc tiến. Do đó, tốt hơn nếu hàm lượng ion đồng (II) và ion sắt (III) trong chế phẩm tạo màng phủ nhỏ hơn hoặc bằng 1% trọng lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,5% trọng lượng, và vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 0,1% trọng lượng.

Khi kim loại là kim loại quý hơn kim loại mà màng phủ cần được tạo ra trên đó (kim loại có xu hướng ion hóa thấp hơn) có mặt trong chế phẩm tạo màng phủ, kim loại quý này có thể bị lắng phủ do tác dụng mạ dịch chuyển, do đó các đặc tính của lớp kim loại, độ bám dính của màng phủ, và đặc tính tương tự bị ảnh hưởng. Vì thế, được ưu tiên nếu chế phẩm tạo màng phủ gần như không chứa kim loại là kim loại quý hơn kim loại mà màng phủ cần được tạo ra trên đó. Ví dụ, trong trường hợp kim loại mà màng phủ cần được tạo ra trên đó là đồng, tốt hơn nếu nồng độ của thủy ngân, bạc, paladi, iridi, platin, vàng, và các muối kim loại của chúng trong chế phẩm tạo màng phủ nhỏ hơn hoặc bằng 1000 phần triệu (ppm), tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 500 ppm, vẫn tốt hơn nữa là nhỏ hơn hoặc bằng 100 ppm, đặc biệt tốt hơn là nhỏ hơn hoặc bằng 50 ppm, và tốt nhất là nhỏ hơn hoặc bằng 10 ppm.

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 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, ngay cả trong khi ngâm trong dung dịch (khi không tiếp xúc với không khí), màng phủ vẫn được tạo ra trên bề mặt kim loại. Do đó, ngay cả trong trường hợp dung dịch gắn kết với bề mặt kim loại được loại bỏ bằng cách rửa 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.

Để rửa chế phẩm tạo màng phủ ở dạng dung dịch gắn kết với bề mặt kim loại, nước hoặc dung dịch nước có thể được sử dụng. Cụ thể, trong trường hợp bước rửa được thực hiện với dung dịch nước chứa kiềm hoặc axit yếu, tính không đều của màng phủ có xu hướng giảm đi, làm cho độ bám dính với nhựa được cải thiện. Để làm axit yếu, ví dụ, axit sulfuric hoặc axit clohydric với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 2%

trọng lượng là được ưu tiên, và để làm dung dịch kiềm, dung dịch NaOH trong nước hoặc dung dịch KOH trong nước với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% trọng lượng là được ưu tiên.

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 (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 ra 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 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 phù 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 chế phẩm tạo màng phủ có độ pH lớn hơn hoặc bằng 4 và gần như không chứa chất oxy hóa 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), nhựa copolyme acrylonitril/butadien/styren (nhựa ABS), nhựa flo, polyamit, polyetylen, polyetylen terephthalat, polyvinyliden clorua, polyvinyl clorua, polycacbonat, polystyren, polysulfon, polypropylen, và polyme dạng tinh thể lỏng, các nhựa rắn nhiệt như nhựa epoxy, nhựa phenol, polyimit, polyuretan, nhựa bismaleimittiazin, polyphenylen ete 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, 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.

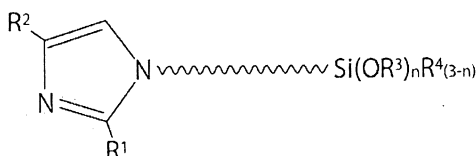
Tạo ra lá đồng thử nghiệm

Tấm dạng lớp mạ đồng (3EC-III được sản xuất bởi công ty Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., độ dày lá đồng: 35 μ m) được cắt thành kích thước 100mm $\times$ 100mm được ngâm và lắc trong dung dịch axit sulfuric 6,25% trọng lượng ở nhiệt độ trong phòng 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

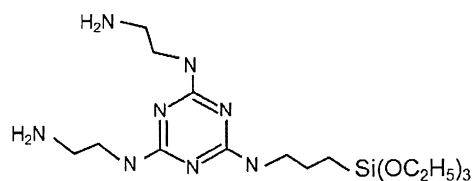
Mỗi thành phần được hòa tan trong nước trao đổi ion để điều chỉnh lượng trộn (nồng độ) được thể hiện trong Bảng 1, và sau đó axit clohydric 1,0N hoặc dung dịch natri hydroxit 1,0N trong nước được cho thêm vào để tạo ra độ pH được thể hiện trong Bảng 1, nhờ đó thu được dung dịch.

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 R¹ đến R⁴ là nhóm alkyl, và n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

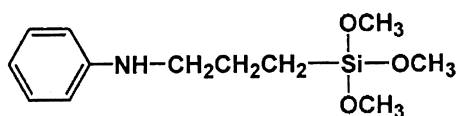


Chất kết hợp silan B là hợp chất N,N'-bis(2-aminoethyl)-6-(3-

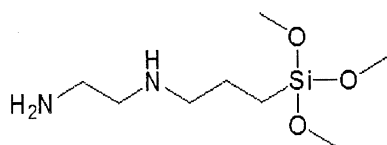
triethoxysilylpropyl)amino-1,3,5-triazin-2,4-diamin được thể hiện bằng công thức sau, và được tổng hợp theo Ví dụ 1 của Công bố đơn quốc tế số WO 2013/186941.



Chất kết hợp silan C là hợp chất 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.

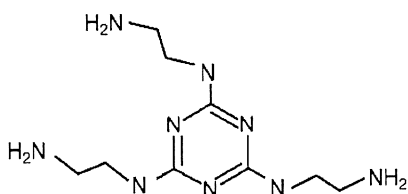


Chất kết hợp silan D là hợp chất N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimetoxysilan được thể hiện bằng công thức sau, và sản phẩm có bán trên thị trường (Shin-Etsu Silicone KBM-603) được sử dụng.



Dẫn xuất triazin E là hợp chất 2,4-diamino-6-[2-(2-methyl-1-imidazolyl)ethyl]-1,3,5-triazin, và sản phẩm có bán trên thị trường 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 (1,5mol) 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 (0,1mol). 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. 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 bốn nhóm sau.

A: Màng phủ được tạo ra ở mức 1 (thời gian ngâm: 15 giây).

B: Màng phủ được tạo ra ở mức 2 (thời gian ngâm: 30 giây), nhưng không được tạo ra ở mức 1.

C: Màng phủ được tạo ra ở mức 3 (thời gian ngâm: 60 giây), nghĩa là màng phủ được tạo ra trong vòng 60 giây, nhưng không được tạo ra ở mức 1 và 2.

D: không có màng phủ được tạo ra ở tất cả các mức từ 1 đến 3.

Độ bền với axit clohydric

Lớp bảo vệ màng khô có độ dày 20µm được gắn kết trên mẫu thử nghiệm đã được xử lý tạo màng ở mức độ 3 trên đây (thời gian ngâm: 60 giây), sau đó được gia

nhiệt ở nhiệt độ 100°C trong 15 phút để hóa rắn lớp bảo vệ bằng nhiệt, nhờ đó tạo ra mẫu thử nghiệm. Ở bề mặt của lớp bảo vệ trên mẫu thử nghiệm, tạo ra các vết cắt dạng lưới cách nhau 2 mm để tạo ra 100 ô vuông, sau đó ngâm trong axit clohydric 6N trong 10 phút. Sau khi rửa bằng nước và làm khô, dán băng dính nhạy với áp lực lên bề mặt của lớp bảo vệ và sau đó bóc băng dính này, và đếm số lượng ô vuông vẫn còn lại trên mẫu thử nghiệm.

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 với axit clohydric)
	Tên thành phần	Lượng (% trọng lượng)			
Ví dụ 1	Aminotriazol	0,2	4,0	A	65
	Natri thiosulfat	0,5			
Ví dụ 2	Guanin	0,5	6,0	B	72
	Amoni thioxyanat	0,5			
Ví dụ 3	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin sulfat	0,1	7,0	C	67
	Diamoni dithiodiglycolat	0,2			
Ví dụ 4	Dẫn xuất triazin E	0,05	10,0	C	61
	Natri dietyldithiocarbamat	0,1			
Ví dụ 5	Chất kết hợp silan A	0,2	9,0	A	91
	Natri thiosulfat	0,05			
Ví dụ 6	Chất kết hợp silan B	0,3	8,0	A	95
	Amoni thioxyanat	0,3			
Ví dụ 7	Chất kết hợp silan C	1	7,0	C	85
	Diamoni dithiodiglycolat	0,1			
Ví dụ 8	Dẫn xuất triazin E	0,05	8,0	B	89
	Chất kết hợp silan D	0,1			
	Amoni thioxyanat	0,4			
Ví dụ 9	Chất kết hợp silan B	0,01	9,0	B	63
	Natri thiosulfat	0,001			
Ví dụ 10	Hợp chất trên cơ sở melamin	0,4	7,0	A	83
	Natri thiosulfat	0,3			
Ví dụ 11	Hợp chất trên cơ sở melamin	0,4	7,0	B	90

	Amoni thioxyanat	0,3			
Ví dụ 12	Hợp chất trên cơ sở melamin	0,4	7,0	C	71
	Diamoni dithiodiglycolat	0,3			
Ví dụ 13	Hợp chất trên cơ sở melamin	0,4	7,0	C	78
	Natri dietyldithiocarbamat	0,3			
Ví dụ so sánh 1	Natri thiosulfat	0,2	6,0	D	3
Ví dụ so sánh 2	Hợp chất trên cơ sở melamin	0,4	7,0	D	7
Ví dụ so sánh 3	Chất kết hợp silan D	0,5	8,0	C	5
	Amoni thioxyanat	0,2			
Ví dụ so sánh 4	Hợp chất trên cơ sở melamin	0,4	7,0	D	3
	Natri sulfat	0,3			

Như được thể hiện trong Bảng 1, trong tất cả các Ví dụ từ 1 đến 13, màng phủ được tạo ra trên bề mặt kim loại sau khi ngâm trong vòng 60 giây, và độ bám dính của lớp bảo vệ cũng rất tốt ngay cả sau khi ngâm mẫu thử nghiệm trong axit clohydric.

Trong Ví dụ so sánh 1, khi không có mặt hợp chất chứa vòng thơm, và chỉ natri thiosulfat được sử dụng, và cũng trong Ví dụ so sánh 2 khi hợp chất thio không có mặt, và chỉ hợp chất chứa vòng thơm được sử dụng, không có màng phủ được tạo ra sau khi ngâm trong 60 giây. Cũng trong Ví dụ so sánh 4, khi hợp chất chứa vòng thơm và sulfat được sử dụng, không có màng phủ được tạo ra sau khi ngâm trong 60 giây.

Trong Ví dụ so sánh 3, khi amoni thioxyanat và chất kết hợp silan D không chứa vòng thơm được sử dụng, màng phủ được tạo ra sau khi ngâm trong 60 giây. Tuy nhiên, khi so sánh với các Ví dụ 2, 6, 8, và 11 khi amoni thioxyanat được sử dụng làm hợp chất thio, thời gian cần thiết để tạo ra màng phủ là lâu hơn. Ngoài ra, trong màng phủ của Ví dụ so sánh 3, độ bám dính của lớp bảo vệ sau khi ngâm trong axit clohydric là thấp hơn, và độ bền với axit clohydric là không đủ. Từ các kết quả này, có thể thấy rằng trong Ví dụ 8, khi chất kết hợp silan D được sử dụng như trong Ví dụ so sánh 3, dẫn xuất triazin (2,4-diamino-6-[2-(2-metyl-1-imidazolyl)etyl]-1,3,5-triazin), là hợp chất thơm, góp phần xúc tiến sự tạo ra màng phủ và cải thiện độ bám dính với nhựa (độ bền với axit clohydric).

Khi so sánh các Ví dụ từ 10 đến 13 trong đó hợp chất trên cơ sở melamin thu được trong các ví dụ tổng hợp được sử dụng làm hợp chất thơm, có thể thấy rằng trong Ví dụ 10, khi natri thiosulfat được sử dụng làm hợp chất thio và trong Ví dụ 11 khi

amoni thioxyanat được sử dụng, màng phủ có thể được tạo ra trong khoảng thời gian ngắn hơn, và độ bám dính cũng tốt hơn. Ngoài ra, có thể thấy rằng cũng trong số các Ví dụ từ 1 đến 9, trong các Ví dụ 1, 2, 5, 6, 8, và 9 khi natri thiosulfat hoặc amoni thioxyanat được sử dụng làm hợp chất thio, màng phủ có thể được tạo ra trong khoảng thời gian ngắn hơn. Cụ thể, trong Ví dụ 5 khi chất kết hợp silan A trên cơ sở imidazol được sử dụng và trong Ví dụ 6 khi chất kết hợp silan B trên cơ sở triazin được sử dụng, có thể đạt được cả khả năng tạo ra màng phủ trong khoảng thời gian ngắn và độ bám dính cao (độ bền với axit clohydric), và chúng có tính năng rất tốt.

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; và ít nhất một hợp chất thio hoặc muối của nó được chọn từ nhóm bao gồm các muối của hợp chất oxoaxit của lưu huỳnh có giá trị pKa lớn hơn -1,9, các hợp chất thioaxit và muối của chúng và các axit carboxylic chứa lưu huỳnh và muối của chúng.

2. Chế phẩm tạo màng phủ theo điểm 1, trong đó độ pH của chế phẩm tạo màng phủ này nằm trong khoảng từ 4 đến 10.

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

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 amino bậc một hoặc nhóm amino bậc hai.

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

6. Chế phẩm tạo màng phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó hợp chất thio được ion hóa để tạo ra anion trong dung dịch nước.

7. Chế phẩm tạo màng phủ theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó hợp chất thio là thiosulfat hoặc thioxyanat.

8. 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 7 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.

9. Phương pháp tạo ra chi tiết kim loại được xử lý bề mặt theo điểm 8, 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.

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

11. 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 8 đến 10, sau đó gắn kết chi tiết nhựa lên màng phủ này.

1 / 1

Fig.1

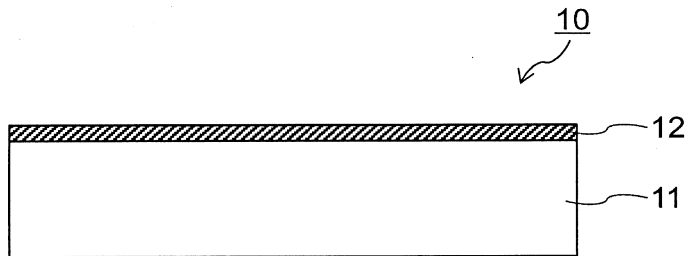


Fig.2

