



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

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



1-0040501

(51)<sup>2020.01</sup> C25D 3/22; C25D 3/56 (13) B

- 
- (21) 1-2021-00121 (22) 03/06/2019  
(86) PCT/EP2019/064329 03/06/2019 (87) WO2019/238454 19/12/2019  
(30) 18177041.3 11/06/2018 EP  
(45) 25/07/2024 436 (43) 25/03/2021 396  
(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)  
Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany  
(72) KACZMAREK, Michal (PL); STARKBAUM, Zdenek (CZ); HAHN, Sebastian  
(DE); KARAPINAR, Ercan (DE).  
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
- 

(54) DUNG DỊCH MẠ ĐIỆN KẼM HOẶC HỢP KIM KẼM CÓ TÍNH AXIT ĐỂ LẮNG PHỦ LỚP KẼM HOẶC HỢP KIM KẼM, VÀ PHƯƠNG PHÁP MẠ ĐIỆN KẼM HOẶC HỢP KIM KẼM-NIKEN

(57) Sáng chế đề cập đến dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit này dùng để lắng phủ lớp kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken và phương pháp mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken bằng cách sử dụng dung dịch mạ điện này.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit dùng để lắng phủ lớp kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken bằng cách sử dụng dung dịch mạ điện này.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Phương pháp mạ điện kẽm và hợp kim kẽm là phương pháp tiêu chuẩn để làm tăng khả năng chống gỉ của các nền kim loại như các nền sắt và gang đúc. Các hợp kim kẽm phổ biến nhất là các hợp kim kẽm-niken. Các dung dịch mạ điện dùng cho mục đích này thường được phân làm các dung dịch mạ điện có tính axit và kiềm (dung dịch xyanua và không dung dịch xyanua).

Phương pháp mạ điện bằng cách sử dụng các dung dịch mạ điện kẽm và hợp kim kẽm-niken có tính axit tỏ ra có nhiều ưu điểm hơn các dung dịch mạ điện có tính kiềm như hiệu suất dòng điện cao hơn, độ sáng của lớp phủ cao hơn, tốc độ mạ điện cao hơn và độ giòn do hydro của nền đã được mạ điện thấp hơn (Modern Electroplating, M. Schlesinger, M. Paunovic, 4th Edition, John Wiley & Sons, 2000, trang 431).

Nhược điểm của phương pháp mạ điện kẽm và hợp kim kẽm-niken bằng cách sử dụng các dung dịch mạ điện có tính axit so với các dung dịch mạ điện có tính kiềm là giảm khả năng mạ. Do đó, độ dày của lớp phủ kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken cho thấy có sự phụ thuộc nhiều hơn vào mật độ dòng điện cục bộ, độ dày của lớp lắng phủ (và cũng như khả năng chống gỉ) thấp hơn trong các vùng nền có mật độ dòng điện cục bộ thấp hơn và cao hơn trong các vùng của nền có mật độ dòng điện cục bộ cao hơn. Khả năng mạ kém của các phương pháp mạ điện kẽm và kẽm-niken có tính axit

là mối quan tâm đặc biệt khi nền mạ điện có hình dạng phức tạp như bộ kẹp phanh và/hoặc khi mạ điện bằng cách sử dụng giá đỡ và thùng.

### **Mục đích của sáng chế**

Vì có vấn đề của giải pháp kỹ thuật đã biết, mục đích của sáng chế là đề xuất dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit dùng để lắng phủ lớp kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken, mà phải có đặc tính mạ điện được cải thiện với các mật độ dòng điện cục bộ thấp và do vậy, mức độ đồng đều về độ dày của lớp phủ được cải thiện, cụ thể là khi các nền mạ điện có hình dạng phức tạp và/hoặc khi mạ điện bằng cách sử dụng giá đỡ và thùng.

Hơn thế nữa, mục đích của sáng chế là đề xuất dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit, mà có khả năng làm giảm hoặc lý tưởng là tránh được độ dày quá mức trong các vùng có mật độ dòng điện cao, đồng thời độ dày trong các vùng có mật độ dòng điện thấp được cải thiện.

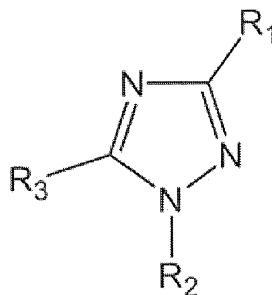
### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Các mục đích này và cũng như các mục đích khác theo sáng chế mà không được nêu một cách rõ ràng nhưng dễ được suy ra, hoặc dễ thấy, từ các mối liên quan được bàn luận trong bản mô tả này thông qua việc đề xuất dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit có tất cả các dấu hiệu như được nêu trong điểm 1 yêu cầu bảo hộ. Dung dịch mạ điện theo các phương án cải biến thích hợp theo sáng chế được nêu trong các điểm yêu cầu bảo hộ phụ thuộc 2 đến 14. Hơn nữa, điểm 15 yêu cầu bảo hộ đề cập đến phương pháp mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken bằng cách sử dụng dung dịch mạ điện này.

Do đó, sáng chế đề xuất dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit dùng để lắng phủ lớp kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken, khác biệt ở chỗ, dung dịch mạ điện này chứa:

- (i) ít nhất một nguồn ion kẽm

(ii) ít nhất một dẫn xuất triazol có công thức chung (I)



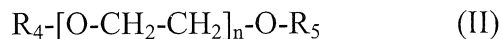
trong đó

$R_1$  được chọn từ nhóm bao gồm hydro, thiol, axit carboxylic, amino, metyl, metylsulfonyl và metyl carboxylat;

$R_2$  là hydro hoặc phenyl; và

$R_3$  được chọn từ nhóm bao gồm hydro, amino, thiol và phenyl;

(iii) ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất có công thức chung (II)



trong đó

$n$  nằm trong khoảng từ 2 đến 200;

$R_4$  được chọn từ nhóm bao gồm  $C_1 - C_{18}$  alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, 4-nonylphenyl và  $C_1 - C_{18}$  alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có nhóm carboxyl;

$R_5$  được chọn từ nhóm bao gồm  $-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3 Z$ ,  $-CH_2-CH_2-SH$ , và tosyl;

trong đó  $Z$  là cation hóa trị một như ion kali, natri hoặc amoni; và

(iv) trong trường hợp dung dịch mạ điện hợp kim kẽm-niken, ít nhất một nguồn ion niken.

Như vậy, theo cách không dễ lường trước, có thể đề xuất dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit dùng để lắng phủ lớp kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken, mà phải có đặc tính mạ điện được cải thiện với các mật độ dòng điện cục bộ thấp và do vậy, mức độ đồng đều về độ dày của lớp phủ được cải thiện, cụ thể là khi các nền mạ điện này có hình dạng phức tạp và/hoặc khi mạ điện bằng cách sử dụng giá đỡ và thùng. Hơn thế nữa, sáng chế còn xuất dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit, dung dịch này cho phép có thể tránh được độ dày quá mức trong các vùng có mật độ dòng điện cao, đồng thời độ dày trong các vùng có mật độ dòng điện thấp được cải thiện.

Mô tả vắn tắt các bảng

Các mục đích, dấu hiệu và ưu điểm theo sáng chế cũng sẽ trở nên rõ ràng nhờ phân mô tả dưới đây kết hợp với các bảng, trong đó:

Bảng 1 thể hiện các thử nghiệm đã được thực hiện (ở cường độ dòng 1A) đối với dung dịch mạ điện kẽm có tính axit theo sáng chế và theo các phương án so sánh nằm ngoài phạm vi theo sáng chế.

Bảng 2 thể hiện các thử nghiệm đã được thực hiện (ở cường độ dòng 1A) đối với dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo sáng chế và theo các phương án so sánh nằm ngoài phạm vi theo sáng chế.

### **Mô tả chi tiết sáng chế**

Tốt hơn, nếu dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo sáng chế là dung dịch nước. Hàm lượng nước trong dung dịch này là cao hơn 80%, tốt hơn là cao hơn 90%, và tốt hơn nữa là lớn hơn 95% tổng thể tích của tất cả các dung môi được sử dụng. Trị số độ pH của dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit nằm trong khoảng từ 2 đến 6,5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 3 đến 6, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 6.

Các nguồn ion kẽm thích hợp bao gồm ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, Zn(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, kẽm axetat, kẽm metan sulfonat và các hỗn hợp của các hợp chất này.

Các nguồn thích hợp đối với các ion niken, mà chỉ có mặt nếu dung dịch mạ điện hợp kim kẽm-niken muốn có, bao gồm  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ , niken axetat, niken metan sunfonat và các hỗn hợp của các hợp chất này.

Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo sáng chế còn chứa chất tạo phức đối với các ion niken. Tốt hơn là, chất tạo phức nêu trên được chọn từ các hợp chất amin béo, poly-(alkylenimin), axit poly-carboxylic không thơm, axit hydroxyl carboxylic không thơm và hỗn hợp của các hợp chất này.

Tốt hơn là, nguồn ion niken và chất tạo phức được bổ sung vào dung dịch mạ điện nêu trên.

Theo một phương án theo sáng chế, nguồn ion niken được trộn với chất tạo phức đối với ion niken trong nước trước khi đưa vào dung dịch mạ điện. Do đó, hợp chất/muối phức niken, được tạo ra từ hỗn hợp của các chất tạo phức đối với ion niken và ion niken, được đưa vào dung dịch mạ điện làm nguồn ion niken.

Các amin béo thích hợp bao gồm 1,2-alkylenimin, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, etylendiamin, dietyltriemin, trietylnetetramin, tetraetylenpentamin, pentaetylenhexamin và các hợp chất tương tự.

Các poly-(alkylenimin) thích hợp là, ví dụ, Lugalvan<sup>®</sup> G-15, Lugalvan<sup>®</sup> G-20 và Lugalvan<sup>®</sup> G-35, tất cả các hợp chất này đều được bán bởi BASF SE.

Tốt hơn là, các axit poly-carboxylic không thơm và các axit hydroxyl carboxylic không thơm thích hợp bao gồm các hợp chất có khả năng tạo phức chelat với các ion kẽm và/hoặc các ion niken như axit xitric, axit tartaric, axit gluconic, axit alpha-hydroxybutyric, v.v. và các muối của chúng như các muối natri, kali và/hoặc muối amoni tương ứng của chúng.

Tốt hơn là, nồng độ của ít nhất một chất tạo phức đối với các ion niken nằm trong khoảng từ 0,1 đến 150 g/l, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 50 g/l.

Cụm từ “dung dịch mạ điện” trong phạm vi theo sáng chế có nghĩa là dung dịch kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit như vậy theo sáng chế luôn có dòng điện chạy qua. Dung dịch mạ dùng điện chứa kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken sẽ có thành phần hóa học khác. Do đó, dung dịch mạ không dùng điện được loại trừ một cách rõ ràng và không cấu thành một phần theo sáng chế.

Theo một phương án, dung dịch này hầu như không chứa, tốt hơn là hoàn toàn không chứa các kim loại hợp kim khác, ngoài các ion kẽm và niken.

Theo một phương án, ít nhất một dẫn xuất triazol được chọn từ nhóm bao gồm 3-mercapto-1,2,4-triazol; 1,2,4-triazol; axit 1,2,4-triazol-3-carboxylic; 3-amino-1,2,4-triazol; 3-metyl-1H-1,2,4-triazol; 3,5-diamino-1,2,4-triazol; 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol; 3-(metylsulfonyl)-1H-1,2,4-triazol; 5-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3-thiol; 1-phenyl-1H-(1,2,4)-triazol-3-thiol; và metyl-1H-1,2,4-triazol-3-carboxylat.

Theo một phương án, ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất được chọn từ nhóm bao gồm muối kali của poly(etylen glycol) 4-nonylphenyl 3-sulfopropyl ete (CAS 119438-10-7); muối kali của poly(etylen glycol) alkyl (3-sulfopropyl) diete (CAS 119481-71-9); poly(etylen glycol) metyl ete thiol; poly(etylen glycol) metyl ete tosylat (CAS 58320-73-3); và axit axetic poly(etylen glycol) 2-mercaptoethyl ete (CAS 165729-81-7).

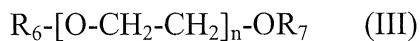
Theo một phương án, ít nhất một dẫn xuất triazol là 3-mercapto-1,2,4-triazol và ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất là muối kali của poly(etylen glycol) alkyl (3-sulfopropyl) diete (CAS 119481-71-9).

Trong một phương án, nồng độ của ít nhất một dẫn xuất triazol nằm trong khoảng từ 0,5 đến 7,5 mg/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,75 đến 6,5 mg/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 mg/l.

Theo một phương án, nồng độ của ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất nằm trong khoảng từ 0,5 đến 7,5 g/l, tốt hơn là từ 0,75 đến 4,5 g/l, và tốt hơn nữa là từ 1 đến 5 g/l.

Theo một phương án ưu tiên, dung dịch này còn chứa:

- (v) ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ hai có công thức chung (III)



trong đó

n nằm trong khoảng từ 2 đến 200;

R<sub>6</sub> được chọn từ nhóm bao gồm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, -CH<sub>2</sub>-COOH, glycidyl, và -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>; và

R<sub>7</sub> được chọn từ nhóm bao gồm hydro, -CH<sub>2</sub>-COOH, glycidyl và -O-CH<sub>3</sub>.

Chất phụ gia bổ sung như vậy vẫn có thể cải thiện đặc tính thấm ướt của nền được mạ điện mà không ảnh hưởng bất lợi đến chính quá trình mạ điện. Ví dụ, nó có thể hữu ích đối với việc mạ điện nền nếu chất phụ gia bổ sung nêu trên là chất khử bọt (điều kiện làm việc thuận lợi) hoặc là chất làm tăng độ bóng (về bề ngoài quang học được cải thiện).

Trong bản mô tả này, ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ hai nêu trên có công thức chung (III) luôn khác với ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất thiết yếu có công thức chung (II).

Theo phương án ưu tiên nêu trên, ít nhất một dẫn xuất poly-(etylen glycol) thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm octa(etylen glycol) octyl ete (CAS 26468-86-0), poly(etylen glycol) bis(carboxymethyl) ete (CAS 39927-08-7), poly(etylen glycol) diglycidyl ete (CAS 72207-80-8), poly(etylen glycol) dimetyl ete (CAS 24991-55-7) và poly(etylen glycol) metyl ete amin (CAS 80506-64-5).

Theo phương án ưu tiên nêu trên, nồng độ của ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ hai nằm trong khoảng từ 0,5 đến 7,5 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,75 đến 4,5 g/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 g/l.



Theo một phương án được ưu tiên hơn, ít nhất một dẫn xuất triazol là 3-mercapto-1,2,4-triazol, ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất là muối kali của poly(etylen glycol) alkyl (3-sulfopropyl) diete (CAS 119481-71-9) và ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ hai là octa(etylen glycol) octyl ete (CAS 26468-86-0).

Tùy ý, dung dịch mạ điện có tính axit theo sáng chế còn có thể chứa chất phụ gia làm chất đệm như axit axetic, hỗn hợp của axit axetic và muối tương ứng, axit boric và các hợp chất tương tự để duy trì khoảng giá trị pH mong muốn trong quá trình vận hành dung dịch mạ điện nêu trên.

Trong một phương án ưu tiên, dung dịch này hầu như không chứa, tốt hơn là hoàn toàn không chứa axit boric.

Trong bản mô tả này, cụm từ “hầu như không chứa” được dùng để chỉ nồng độ nhỏ hơn 0,2 g/l, tốt hơn là nhỏ hơn 0,1 g/l, và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 0,05 g/l.

Theo một phương án, nồng độ của ion kẽm nằm trong khoảng từ 5 đến 100 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 50 g/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 35 g/l.

Theo một phương án (trong trường hợp dung dịch mạ điện hợp kim kẽm-niken), nồng độ của các ion niken nằm trong khoảng từ 5 đến 100 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 50 g/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 35 g/l.

Ngoài ra, mục đích của sáng chế cũng được giải quyết bằng phương pháp mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken lần lượt bao gồm các bước:

- (i) tạo ra nền có bề mặt kim loại làm catot,
- (ii) cho bề mặt này tiếp xúc với dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo sáng chế,

(iii) cho dòng điện chạy qua nền nêu trên và ít nhất một anot và nhờ đó lắng phủ lớp kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken với độ dày được cải thiện lên trên nền này.

Vật liệu anot thích hợp, ví dụ là kẽm, niken và các anot hỗn hợp bao gồm kẽm và niken. Tốt nhất là, dung dịch mạ điện này được giữ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C.

Dung dịch mạ kẽm và hợp kim kẽm-niken có tính axit theo sáng chế có thể được sử dụng trong tất cả các loại quy trình mạ kẽm và hợp kim kẽm-niken công nghiệp như mạ điện trên giá đỡ, mạ điện trong dung dịch mạ và mạ điện tốc độ cao đối với các dải và dây kim loại.

Khoảng mật độ dòng điện được cho chạy qua nền (catot) và ít nhất một anot phụ thuộc vào quá trình mạ điện. Mật độ dòng điện nằm trong khoảng từ 0,3 đến 5 A/dm<sup>2</sup> được ưu tiên áp dụng cho phương pháp mạ điện trên giá đỡ và mạ điện trong dung dịch mạ.

Tốt nhất là, hiệu quả kỹ thuật của khả năng mạ được cải thiện được sử dụng để mạ điện các nền có hình dạng phức tạp và/hoặc trong mạ điện trên giá đỡ và mạ điện trong dung dịch mạ. Nền điển hình có hình dạng phức tạp bao gồm yên phanh, dụng cụ giữ, dụng cụ kẹp và ống.

Cụm từ "hình dạng phức tạp" đối với nền được mạ điện bằng phương pháp theo sáng chế có nghĩa là hình dạng tạo ra các giá trị mật độ dòng điện cục bộ khác nhau trên bề mặt trong quá trình mạ điện. Ngược lại, nền có hình dạng, ví dụ về cơ bản là phẳng, hình dạng gần phẳng, như dải kim loại, thì không được coi là nền có hình dạng phức tạp.

Do đó, sáng chế đề cập đến việc cải thiện độ dày tại vùng mật độ dòng điện thấp bằng cách tăng tốc độ mạ điện tại vùng này trong khi đồng thời tránh được độ dày quá mức tại vùng mật độ dòng điện cao.

Các ví dụ không làm giới hạn phạm vi theo sáng chế sau đây được đưa ra để minh họa các phương án khác nhau theo sáng chế và để tạo điều kiện thuận lợi cho việc hiểu rõ hơn sáng chế, nhưng không nhằm làm giới hạn phạm vi theo sáng chế, được xác định bởi các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây.

Quy trình chung:

Các thử nghiệm mạ điện được tiến hành trong Hull-cell để mô phỏng một dải rộng mật độ dòng điện cục bộ trên nền (“tấm Hull-cell”) trong quá trình mạ điện. Vật liệu nền là thép và kích thước là 100 mm x 75 mm.

Hiệu quả kỹ thuật mong muốn của khả năng mạ được cải thiện được xác định bởi các số đo độ dày của các lớp kẽm và hợp kim kẽm-niken bằng các phép đo huỳnh quang tia X, bằng cách sử dụng thiết bị Fischerscope X-Ray XDL-B của Helmut Fischer GmbH. Các số đo độ dày được thực hiện theo các khoảng cách xác định từ điểm cuối của vùng mật độ dòng điện cục bộ cao (HCD) trên toàn bộ bề mặt cho đến điểm cuối của vùng mật độ dòng điện cục bộ thấp (LCD) của mỗi tấm Hull cell (nền) tương ứng. Các số đo độ dày trong Bảng 1 và 2 được tính bằng micromet, ở các khoảng cách tương ứng là 0,5, 2,5, 5, 7,5, 9,5 và 9,8 cm tính từ đầu HCD của mỗi nền. Các nền này được mạ điện với dòng điện áp dụng là 1A.

Khả năng mạ của các dung dịch mạ điện được thử nghiệm được xác định từ các giá trị độ dày đo được trên khắp các tấm Hull cell. Ngoài ra, vẻ bề ngoài quang học được xem xét kỹ lưỡng đối với độ dày quá mức trong vùng HCD, điều này sẽ có tác động tiêu cực đến kết quả chung.

Hiệu quả của dung dịch mạ điện theo sáng chế chứa hỗn hợp chọn lọc của các chất phụ gia được xác định bằng cách so sánh kết quả mạ điện của chúng trên các tấm Hull cell với các tấm Hull cell đối chứng, được mạ điện bởi cùng dung dịch mạ kẽm axit hoặc hợp kim kẽm-niken tiêu chuẩn nhưng không có hỗn hợp chọn lọc của các chất phụ gia như vậy.

Các thử nghiệm đưa ra trong Bảng 1 và 2 được đánh số lần lượt, trong đó số thứ hai trong ngoặc đơn là số thử nghiệm nội bộ của dung dịch được thử nghiệm.

Tất cả các thử nghiệm trong Bảng 1 và 2 được thực hiện với 3-mercapto-1,2,4-triazol (phụ gia F1), muối kali của poly(etylen glycol) alkyl (3-sulfopropyl) diete (CAS 119481-71-9 ; F2 phụ gia), và octa(etylen glycol) octyl ete (CAS 26468-86-0, phụ gia F3).

Các thử nghiệm được đưa ra trong Bảng 1 và 2, trong đó số thử nghiệm ở cột thứ nhất được ký hiệu bởi dấu “\*” thể hiện các ví dụ so sánh nằm ngoài phạm vi theo sáng chế.

Các số trong các cột dưới đây biểu thị các khoảng cách 0,5, 2,5, 5, 7,5, 9,5 và 9,8 tính từ đầu HCD là độ dày đo được của kẽm hoặc lớp hợp kim kẽm-niken trên nền sau khi được mạ điện.

Bảng 1 cho thấy các thử nghiệm (1A) được thực hiện với dung dịch mạ kẽm có tính axit có và không chứa hỗn hợp chất phụ gia chọn lọc theo sáng chế.

**Bảng 1:** Các thử nghiệm đối với các dung dịch mạ kẽm có tính axit

Thử nghiệm số	F1 [mg/l]	F2 [g/l]	F3 [g/l]	Khoảng cách từ đầu HCD [cm]					
				0,5	2,5	5	7,5	9,5	9,8
1 * (4579)	0	0	0	11,8	6,12	3,57	2,08	1,30	1,21
2 * (4580)	4	0	0	12,5	6,41	3,79	2,39	1,56	1,42
3 * (4583)	8	0	0	12	6,07	3,52	2,07	1,45	1,28
4 * (4584)	16	0	0	12,6	5,93	3,55	2,17	1,47	1,40
5 * (4587)	0	0,5	0	12	6,24	3,77	2,15	1,47	1,30
6 * (4588)	0	1	0	12,9	6,41	3,82	2,23	1,60	1,40
7 * (4589)	0	2	0	11,6	6,75	4,06	2,48	1,70	1,45
8 (4593)	4	1	0	12,7	6,49	3,97	2,45	1,67	1,58
9 (4594)	4	2	0	11,3	6,64	4,20	2,53	1,88	1,70
10 (4595)	4	4	0	12,2	5,80	4,01	2,71	2,03	1,83
11 * (4596)	4	8	0	8,48	6,53	4,05	2,82	1,83	1,42
12 * (4597)	8	1	0	12,5	6,47	3,74	2,23	1,52	1,35
13 (4605)	4	1	1	13,1	6,69	3,98	2,43	1,87	1,73
14 (4606)	4	2	2	11,9	6,84	4,05	2,60	2,03	1,91

Các kết quả đưa ra trong Bảng 1 chứng tỏ rằng hỗn hợp chọn lọc của các chất phụ gia F1 và F2 (các thử nghiệm từ 8 đến 10 theo sáng chế) có độ dày lớp phủ trong vùng LCD tại khoảng cách 9,8 và 9,5 từ cuối HCD của tấm Hull cell tốt hơn so với các thử nghiệm không có phụ gia nào trong số ba chất phụ gia (thử nghiệm so sánh 1). Điều tương tự cũng áp dụng trong việc so sánh các thử nghiệm chỉ chứa F1 (các thử nghiệm so sánh 2 đến 4) hoặc F2 (các thử nghiệm so sánh 5 đến 7). Thử nghiệm so sánh 11 có nồng độ F2 quá cao, trong khi thử nghiệm so sánh 12 có nồng độ F1 quá cao. Do vậy, các thử nghiệm 11 và 12 có thể cho thấy tính chọn lọc theo sáng chế, trong đó không các không đủ để tìm ra hỗn hợp phù hợp của các chất phụ gia, mà còn không đủ để tìm ra từng nồng độ phù hợp của chúng. Các thử nghiệm cuối cùng 13 và 14 theo sáng chế cho thấy rằng hỗn hợp F1, F2 và F3 thậm chí còn cho kết quả tốt hơn về độ dày lớp phủ trong các vùng LCD.

Bảng 2 thể hiện các thử nghiệm được thực hiện (tại cường độ dòng 1A) đối với các dung dịch mạ điện hợp kim kẽm-niken có tính axit có và không chứa các phụ gia chọn lọc theo sáng chế như được yêu cầu bảo hộ.

**Bảng 2 :** Các thử nghiệm đối với dung dịch mạ điện hợp kim kẽm-niken có tính axit

Thử nghiệm số	F1 [mg/l]	F2 [g/l]	F3 [g/l]	Khoảng cách từ đầu HCD [cm]					
				0,5	2,5	5	7,5	9,5	9,8
15 * (4598)	0	0	0	15,8	7,52	5,53	2,78	2,33	1,28
16 * (4611)	0	1	0	18,8	8,90	6,22	3,09	3,59	2,92
17 * (4612)	0	4	0	19,4	9,95	7,23	4,51	2,75	2,10
18 * (4615)	16	0	0	18,9	8,49	5,93	3,11	1,81	1,56
19 (4609)	4	2	0	20	10,6	5,85	4,29	3,90	3,53
20 (4616)	4	1	0	17,7	10,3	5,71	3,86	3,81	3,22
21 * (4617)	8	1	0	20,2	9,86	5,30	4,01	3,33	2,90
22 (4618)	4	1	1	15,5	10,6	5,96	3,92	3,89	3,43

23 (4610)	4	2	2	18,2	12,4	6,62	4,71	4,02	3,68
--------------	---	---	---	------	------	------	------	------	------

Hiệu quả kỹ thuật của hỗn hợp chọn lọc của các chất phụ gia F1 với F2, và tốt nhất là F1, F2 và F3 cũng đã được thể hiện một cách thành công đối với dung dịch mạ điện hợp kim kẽm-niken.

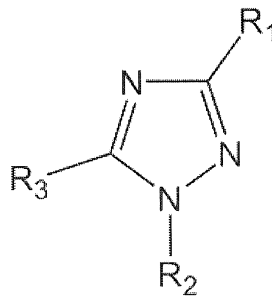
Tất cả các thử nghiệm theo sáng chế tạo được đưa ra trong Bảng 1 và 2 đều không có độ dày quá mức đáng kể nào trong các vùng HCD gần với đầu HCD của tấm Hull Cell (khoảng cách 0,5 và 2,5 cm).

Mặc dù các nguyên lý theo sáng chế đã được giải thích liên quan đến một số phương án cụ thể, và được đưa ra nhằm mục đích minh họa, nhưng cần phải hiểu rằng các phương án cải biến khác nhau của nó sẽ trở nên rõ ràng đối với các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật khi đọc bản mô tả này. Do đó, cần phải hiểu rằng sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này được dự định bao gồm các phương án cải biến như vậy cũng thuộc phạm vi của sáng chế như được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo đây. Phạm vi theo sáng chế chỉ bị giới hạn bởi phạm vi của các điểm yêu cầu bảo hộ này.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit dùng để lắng phủ lớp kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken, khác biệt ở chỗ, dung dịch này chứa:

- (i) ít nhất một nguồn ion kẽm
- (ii) ít nhất một dẫn xuất triazol có công thức chung (I)



(I)

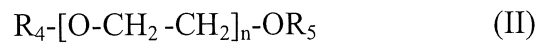
trong đó

R<sub>1</sub> được chọn từ nhóm bao gồm hydro, thiol, axit carboxylic, amino, metyl, metylsulfonyl và metyl carboxylat;

R<sub>2</sub> là hydro hoặc phenyl; và

R<sub>3</sub> được chọn từ nhóm bao gồm hydro, amino, thiol và phenyl;

- (iii) ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất có công thức chung (II)



trong đó

n nằm trong khoảng từ 2 đến 200;

$R_4$  được chọn từ nhóm bao gồm  $C_1 - C_{18}$  alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, 4-nonylphenyl và  $C_1 - C_{18}$  alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có nhóm carboxyl;

$R_5$  được chọn từ nhóm bao gồm  $-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3Z$ ,  $-CH_2-CH_2-SH$ , và tosyl;

trong đó Z là cation hóa trị một như ion kali, natri hoặc amoni; và

- (iv) trong trường hợp dung dịch mạ điện hợp kim kẽm-niken, ít nhất một nguồn ion niken.

2. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, dung dịch này hầu như không chứa các kim loại hợp kim khác, tốt hơn là hoàn toàn không chứa các kim loại hợp kim khác, ngoài các ion kẽm và niken.

3. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, ít nhất một dẫn xuất triazol được chọn từ nhóm bao gồm 3-mercapto-1,2,4-triazol; 1,2,4-triazol; 1,2,4-triazol-3-axit carboxylic; 3-amino-1,2,4-triazol; 3-metyl-1H-1,2,4-triazol; 3,5-điamino-1,2,4-triazol; 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol; 3-(metylsulfonyl)-1H-1,2,4-triazol; 5-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3-thiol; 1-phenyl-1H-(1,2,4)-triazol-3-thiol; và metyl-1H-1,2,4-triazol-3-carboxylat.

4. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất được chọn từ nhóm bao gồm muối kali của poly(etylen glycol) 4-nonylphenyl 3-sulfopropyl ete (CAS 119438-10-7); muối kali của diete poly(etylen glycol) alkyl (3-sulfopropyl) (CAS 119481-71-9); poly(etylen glycol) metyl ete thiol; poly(etylen glycol) metyl ete tosylat (CAS 58320-73-3); và của axit axetic poly(etylen glycol) 2-mercaptoethyl ete (CAS 165729-81-7).

5. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, ít nhất một dẫn xuất triazol là 3-mercapto-



1,2,4-triazol và ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất là muối kali của diete poly(etylen glycol) alkyl (3-sulfopropyl) (CAS 119481-71-9).

6. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, nồng độ của ít nhất một dẫn xuất triazol nằm trong khoảng từ 0,5 đến 7,5 mg/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,75 đến 6,5 mg/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 mg/l.

7. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, nồng độ của ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất nằm trong khoảng từ 0,5 đến 7,5 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,75 đến 4,5 g/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 g/l.

8. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, dung dịch này còn chứa:

(v) ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ hai có công thức chung (III)



trong đó

n nằm trong khoảng từ 2 đến 200;

$R_6$  được chọn từ nhóm bao gồm  $C_1-C_{18}$  alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh,  $-CH_2-COOH$ , glyxiđyl, và  $-CH_2-CH_2-NH_2$ ; và

$R_7$  được chọn từ nhóm bao gồm hydro,  $-CH_2-COOH$ , glyxiđyl và  $-O-CH_3$ .

9. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm 8, khác biệt ở chỗ, ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm octa(etylen glycol) octyl ete (CAS 26468-86-0), poly(etylen glycol) bis(carboxymethyl) ete (CAS 39927-08-7), poly(etylen glycol) điglyxiđyl ete (CAS

72207-80-8), poly(etylen glycol) đimetyl ete (CAS 24991-55-7), và poly(etylen glycol) metyl ete amin (CAS 80506-64-5).

10. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm 8 hoặc 9, khác biệt ở chỗ, nồng độ của ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ hai nằm trong khoảng từ 0,5 đến 7,5 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,75 đến 4,5 g/l, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 5 g/l.

11. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 10, khác biệt ở chỗ, ít nhất một dẫn xuất triazol là 3-mercapto-1,2,4-triazol, ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ nhất là muối kali của poly(etylen glycol) alkyl (3-sulfopropyl) diete (CAS 119481-71-9) và ít nhất một dẫn xuất poly(etylen glycol) thứ hai là octa(etylen glycol) octyl ete (CAS 26468-86-0).

12. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, dung dịch này hầu như không chứa axit boric, tốt hơn là hoàn toàn không chứa axit boric.

13. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, nồng độ của các ion kẽm nằm trong khoảng từ 5 đến 100 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 50 g/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 35 g/l.

14. Dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken có tính axit theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên khác biệt ở chỗ, trong trường hợp dung dịch mạ hợp kim kẽm-niken, nồng độ của các ion niken nằm trong khoảng từ 5 đến 100 g/l, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 50 g/l, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 35 g/l.

15. Phương pháp mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken lần lượt bao gồm các bước:

- (i) tạo ra nền có bề mặt kim loại làm catot,

- (ii) cho nền này tiếp xúc với dung dịch mạ điện kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 14,
- (iii) cho dòng điện chạy qua nền nêu trên và ít nhất một anot và nhờ đó lắng phủ lớp kẽm hoặc hợp kim kẽm-niken với độ dày được cải thiện lên trên nền này.