



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

(19) **CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM (VN)** (11) 1-0020285  
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(51)<sup>7</sup> **C23C 18/24, 18/16, C25B 1/28, C23F** (13) **B**  
1/14, C23C 18/30, C09K 13/04, C08J 7/14,  
C23C 18/20, C23F 3/02, H01L 21/306,  
21/02

(21)	1-2015-03547	(22)	16.10.2014
(86)	PCT/JP2014/077580	16.10.2014	(87) WO2015/060196A1 30.04.2015
(30)	2013-219456	22.10.2013 JP	
	2013-255121	10.12.2013 JP	
	2014-038620	28.02.2014 JP	
(45)	25.01.2019 370	(43) 25.12.2015 333	
(73)	OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD. (JP) 4-7-10, Doshomachi, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 5410045, Japan		
(72)	NAGAMINE, Shingo (JP), KITA, Koji (JP), OTSUKA, Kuniaki (JP)		
(74)	Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)		

(54) **CHẾ PHẨM VÀ QUY TRÌNH XỬ LÝ KHẮC ĂN MÒN VẬT LIỆU NHỰA, QUY TRÌNH MẠ VẬT LIỆU NHỰA VÀ QUY TRÌNH KIỂM SOÁT CHẾ PHẨM NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa, chế phẩm này chứa dung dịch nước có nồng độ ion permanganat bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L, và dung dịch nước này đáp ứng ít nhất một trong các điều kiện từ (1) đến (3) dưới đây:

- (1) chứa axit sulfonic hữu cơ với lượng bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L,
- (2) điều chỉnh nồng độ mol ion mangan hóa trị II đến nồng độ gấp 15 lần hoặc nhiều hơn so với nồng độ mol ion permanganat, và
- (3) điều chỉnh lượng bổ sung muối magie khan đến 0,1 đến 1mol/L.

Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế là chế phẩm không chứa crom hóa trị VI và có hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời và độ ổn định dung dịch tốt.

Sáng chế cũng đề xuất quy trình xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa, quy trình mạ vật liệu nhựa và quy trình kiểm soát chế phẩm này.

## Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm xử lý khắc ăn mòn mà là xử lý sơ bộ của quy trình xử lý mạ không điện cực vật liệu nhựa như nền nhựa hoặc vật phẩm bằng nhựa đúc.

## Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vật phẩm bằng nhựa đúc đã được sử dụng làm chi tiết ô tô trong những năm gần đây để làm giảm trọng lượng của ô tô. Nhựa acrylonitril butadien styren (ABS), nhựa polycarbonat/acrylonitril butadien styren (PC/ABS), nhựa polyphenylen ete (PPE), và nhựa polyamit đã được sử dụng để đạt được mục đích này, và vật phẩm bằng nhựa đúc thường được mạ bằng đồng, niken, hoặc kim loại tương tự để tạo ra ánh tượng về chất lượng cao và hình thức đẹp. Hơn nữa, phương pháp mạ đồng hoặc phương pháp tương tự trên nền nhựa được sử dụng như là phương pháp tạo ra mạch dẫn bằng cách tạo ra nền nhựa có tính dẫn điện.

Phương pháp thông thường để mạ vật liệu nhựa như nền nhựa hoặc vật phẩm bằng nhựa đúc bao gồm bước khử dầu và khắc ăn mòn vật phẩm đúc, tiếp theo có thể là bước trung hòa và nhúng sơ bộ, và sau đó sử dụng chất xúc tác để mạ không điện cực bằng cách sử dụng dung dịch keo chúa hợp chất thiếc và hợp chất paladi, tiếp theo có thể là bước kích hoạt (xử lý bằng chất xúc tiến), để thực hiện tiếp bước mạ không điện cực và mạ điện.

Trong trường hợp này, hỗn hợp axit cromic chúa dung dịch được pha trộn của crom trioxit và axit sulfuric đã được sử dụng rộng rãi để làm chất xử lý khắc ăn mòn. Tuy nhiên, các hỗn hợp axit cromic, chúa crom hóa trị VI độc hại, gây ảnh hưởng bất lợi đến môi trường làm việc. Hơn nữa, để xử lý chất thải lỏng một cách an toàn đòi hỏi khử crom hóa trị VI thành ion crom hóa trị III, tiếp theo là bước trung hòa và kết tủa, do

đó đòi hỏi quá trình xử lý phức tạp để loại bỏ chất thải lỏng. Do đó, khi xem xét tính an toàn cho môi trường làm việc và ảnh hưởng bất lợi của chất thải lỏng đến môi trường, việc tránh sử dụng các dung dịch khắc ăn mòn chứa axit cromic được ưu tiên.

Các dung dịch khắc ăn mòn chứa muối permanganat làm thành phần hoạt tính được biết đến là dung dịch khắc ăn mòn có thể sử dụng thay cho hỗn hợp axit cromic. Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 nêu dưới đây bộc lộ dung dịch khắc ăn mòn axit chứa muối permanganat. Tài liệu sáng chế 1 cũng chỉ ra rằng các axit hữu cơ và vô cơ khác nhau có thể được sử dụng để điều chỉnh độ pH của dung dịch khắc ăn mòn, và axit sulfuric được sử dụng để điều chỉnh độ pH đến bằng hoặc nhỏ hơn 1 trong các ví dụ này. Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ chất xử lý khắc ăn mòn chứa một muối permanganat và một axit vô cơ. Tuy nhiên, dung dịch khắc ăn mòn đơn giản này chứa một muối permanganat và một axit vô cơ có độ ổn định dung dịch kém, và muối permanganat dễ phân ly để tạo ra kết tủa, do đó làm giảm đáng kể hiệu suất khắc ăn mòn trong thời gian ngắn sử dụng.

Tài liệu sáng chế 3 bộc lộ dung dịch khắc ăn mòn chứa muối permanganat và axit periodic hoặc muối của nó, và có độ pH bằng hoặc nhỏ hơn 2, và dung dịch khắc ăn mòn này cải thiện độ ổn định của dung dịch. Tuy nhiên, trong xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa bằng cách sử dụng dung dịch khắc ăn mòn, axit iodic, là sản phẩm phụ, khử ion permanganat, là thành phần hoạt tính, do đó thay đổi thành phần dung dịch, đôi khi làm giảm hiệu suất khắc ăn mòn.

Tài liệu sáng chế 4 bộc lộ chất cải biến bề mặt chất dẻo chứa axit permanganic, axit phosphoric, và axit nitric, và tùy chọn axit percloric. Tài liệu sáng chế 4 chỉ ra rằng việc sử dụng chất cải biến bề mặt làm tăng lượng hấp phụ chất xúc tác lên nền ở bước sử dụng chất xúc tác, và cải thiện kết tủa của mạ, tuy nhiên, chưa tài liệu nào bộc lộ phương pháp úc chế sự phân ly của axit permanganic.

Như được mô tả ở trên, các chế phẩm khác nhau được biết đến là dung dịch khắc ăn mòn không chứa crom hóa trị VI, tuy nhiên, hiệu suất khắc ăn mòn của dung

dịch khắc ăn mòn chứa muối permanganat dễ dàng bị giảm do sự thay đổi của chế phẩm theo thời gian, và cần cải thiện thêm về độ ổn định dung dịch.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 2009-228083 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2008-31513 A

Tài liệu sáng chế 3: WO 2008/132926

Tài liệu sáng chế 4: JP 4786708 B2

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

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

Sáng chế được thực hiện dựa trên việc xem xét tình trạng kỹ thuật trước đây. Mục đích chính của sáng chế là để xuất chế phẩm xử lý khắc ăn mòn không chứa crom hóa trị VI và có hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời trên các vật liệu nhựa khác nhau, chế phẩm này có độ ổn định dung dịch cao và kiểm soát dung dịch đơn giản.

Cách thức giải quyết vấn đề

Các tác giả sáng chế đã tiến hành nghiên cứu sâu rộng để đạt được mục đích trên. Từ đó, các tác giả nhận thấy như sau. Trong dung dịch nước axit có nồng độ ion permanganat trong khoảng xác định và nồng độ axit trong dung dịch bằng hoặc lớn hơn 10mol/L, khi nồng độ axit sulfonic hữu cơ bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L, khi nồng độ mol ion mangan hóa trị II cao gấp 15 lần nồng độ mol ion permanganat, hoặc khi muối magie khan được bổ sung với lượng 0,1 đến 1mol/L, sẽ đạt được hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời trên vật liệu nhựa, và úc chế sự phân ly của ion permanganat để cải thiện đáng kể độ ổn định của dung dịch, điều này cho phép duy trì hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời trong khoảng thời gian dài. Từ kết quả của nghiên cứu này, sáng chế đã được hoàn thành dựa vào các phát hiện này.

Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa, quy trình xử lý khắc ăn mòn, và quy trình mạ dưới đây.

1. Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa, chế phẩm này chứa dung dịch nước có nồng độ ion permanganat bằng hoặc lớn hơn  $0,2\text{mmol/L}$  và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn  $10\text{mol/L}$ , và

dung dịch nước thỏa mãn điều kiện (3) dưới đây:

(3) điều chỉnh lượng bổ sung của muối magie khan nằm trong khoảng từ  $0,1$  đến  $1\text{mol/L}$ , và

và tùy chọn một hoặc cả hai điều kiện (1) và (2) dưới đây:

(1) chứa axit sulfonic hữu cơ với lượng bằng hoặc lớn hơn  $1,5\text{mol/L}$ , và

(2) điều chỉnh nồng độ mol ion mangan hóa trị II đến nồng độ gấp  $15$  lần hoặc nhiều hơn so với nồng độ mol ion permanganat.

2. Chế phẩm theo mục 1, trong đó ion permanganat được tạo ra bằng cách cho ion mangan hóa trị II oxy hóa điện phân trong dung dịch nước.

3. Chế phẩm theo mục 1, trong đó ion permanganat được tạo ra bằng cách hòa tan muối permanganat trong dung dịch nước.

4. Chế phẩm theo mục bất kỳ trong số các mục từ  $1$  đến  $3$ , trong đó dung dịch nước này đáp ứng điều kiện (1) của mục 1, và axit sulfonic hữu cơ là axit sulfonic béo có  $1$  đến  $5$  nguyên tử cacbon.

5. Chế phẩm theo mục 1, trong đó dung dịch nước đáp ứng điều kiện (2) của mục 1, và dung dịch nước được tạo ra bằng cách bổ sung muối permanganat vào dung dịch nước axit chứa ion mangan hóa trị II.

6. Chế phẩm theo mục 1, trong đó dung dịch nước đáp ứng điều kiện (3) của mục 1, và muối magie khan là ít nhất một muối được chọn từ nhóm bao gồm magie sulfat khan, magie clorua khan, và magie nitrat khan.

7. Quy trình xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa, bao gồm bước cho chế phẩm theo mục

bất kỳ trong các mục từ 1 đến 6 tiếp xúc với bề mặt của vật liệu nhựa cần xử lý.

8. Quy trình mạ vật liệu nhựa, trong đó quy trình này bao gồm bước khắc ăn mòn vật liệu nhựa bởi quy trình theo mục 7, sau đó sử dụng chất xúc tác để mạ không điện cực, và tiếp theo tiến hành mạ không điện cực.

9. Quy trình kiểm soát chế phẩm theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 6, bao gồm bước làm đặc chế phẩm bằng cách gia nhiệt khi thể tích của chế phẩm tăng lên.

10. Quy trình kiểm soát chế phẩm theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 6, bao gồm bước thổi khí ozon vào chế phẩm khi nồng độ ion permanganat trong chế phẩm giảm xuống.

### Mô tả chi tiết sáng chế

Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế là dung dịch nước axit có nồng độ ion permanganat khoảng 0,2mmol/L hoặc lớn hơn và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L.

Dung dịch nước axit có giới hạn nồng độ ion permanganat như vậy thể hiện hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời trên các vật liệu nhựa khác nhau. Cụ thể, nồng độ ion permanganat trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 1mmol/L.

Trong dung dịch nước axit thông thường, ion permanganat có xu hướng bị phân ly dần dần, tuy nhiên, trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, khi tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L, sự phân ly ion permanganat có thể bị ức chế do đáp ứng ít nhất một trong các điều kiện dưới đây: điều chỉnh nồng độ axit sulfonic hữu cơ đến bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L, điều chỉnh nồng độ mol ion mangan hóa trị II đến nồng độ gấp khoảng 15 lần hoặc nhiều hơn so với nồng độ mol ion permanganat, hoặc điều chỉnh lượng bô sung muối magie khan đến 0,1 đến 1mol/L. Kết quả là, độ ổn định của dung dịch được cải thiện, và hiệu suất khắc ăn mòn ổn định. Hơn nữa, nồng độ của axit sulfonic hữu cơ có thể bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L, nồng độ mol ion mangan

hóa trị II gấp khoảng 15 lần hoặc nhiều hơn so với nồng độ mol ion permanganat, và lượng bồ sung muối magie khan là 0,1 đến 1mol/L.

Trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, giới hạn trên của nồng độ ion permanganat có thể có mặt ổn định trong dung dịch là khoảng 6mmol/L, và nồng độ ion permanganat có thể có mặt ổn định trong dung dịch không tăng nữa ngay cả khi lượng muối permanganat bồ sung vào dung dịch tăng lên.

Tuy nhiên, khi muối permanganat được sử dụng làm nguyên liệu khởi động trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, ion permanganat với lượng lớn hơn 6mmol/L có thể có mặt trong dung dịch trong khi điều chế dung dịch, và hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời có thể thu được ngay cả trong điều kiện đó. Tuy nhiên, trong trường hợp này, do ion permanganat phân ly theo thời gian và do đó làm thay đổi hiệu suất khắc ăn mòn, để hiệu suất khắc ăn mòn ổn định, dung dịch sau khi điều chế tốt hơn nếu được duy trì trong một khoảng thời gian cho đến khi nồng độ ion permanganat ổn định, và sau đó được sử dụng để xử lý khắc ăn mòn. Ví dụ, tốt hơn, nếu dung dịch được duy trì ở nhiệt độ xử lý khắc ăn mòn, tức là, khoảng 30 đến 70°C, trong ít nhất khoảng 1 giờ để cho nồng độ ion permanganat ổn định ở bằng hoặc nhỏ hơn 6mmol/L, và sau đó được sử dụng để xử lý khắc ăn mòn.

Nồng độ ion permanganat trong dung dịch có thể được xác định bằng cách sử dụng phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử bằng dung dịch nước axit ascobic. Ở phương pháp đo cụ thể, 2,0g/L dung dịch nước axit ascobic được bồ sung nhỏ giọt vào 20ml chế phẩm mong muốn để xử lý khắc ăn mòn, và nồng độ ion permanganat tính theo công thức dưới đây với lượng bồ sung nhỏ giọt dung dịch axit nước ascobic thu được khi màu sắc của chế phẩm thay đổi từ đỏ tía đến không màu và trong suốt.

$$\text{Nồng độ ion permanganat (mmol/L)} = \frac{\text{lượng bồ sung nhỏ giọt 2,0g/L axit ascobic (ml)}}{0,227}$$

Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế được giải thích một cách chi tiết dưới đây cho trường hợp nồng độ axit sulfonic hữu cơ bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L, nồng độ ion mangan hóa trị II gấp hơn hoặc 10 lần nồng độ ion permanganat, và lượng

bổ sung muối magie khan là 0,1 đến 1mol/L.

## (1) Điều chỉnh nồng độ axit sulfonic hữu cơ bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L

Trong ché phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, sự phân ly của ion permanganat có thể bị úc ché bằng cách điều chỉnh nồng độ axit sulfonic hữu cơ trong chất xử lý khắc ăn mòn đến khoảng bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L trong khi đáp ứng các điều kiện nồng độ ion permanganat khoảng bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L. Kết quả là, đạt được hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời trên vật liệu nhựa, độ ổn định của dung dịch được cải thiện đáng kể, và hiệu suất khắc ăn mòn ổn định trong khoảng thời gian dài.

Ví dụ về axit sulfonic hữu cơ bao gồm axit sulfonic béo có 1 đến 5 nguyên tử cacbon, như axit metan sulfonic, axit etan sulfonic, axit propan sulfonic, và axit pentan sulfonic; axit sulfonic thơm như axit toluen sulfonic, axit pyridin sulfonic, và axit phenol sulfonic; v.v.. Trong số chúng, axit sulfonic béo đặc biệt được ưu tiên. Axit sulfonic hữu cơ có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều axit sulfonic.

Như được mô tả ở trên, nồng độ axit sulfonic hữu cơ khoảng 1,5mol/L, tốt hơn là khoảng 2mol/L, và tốt hơn nữa khoảng 4mol/L.

Trong ché phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, tổng nồng độ của một hoặc nhiều thành phần axit bao gồm axit sulfonic hữu cơ là khoảng 10mol/L, và tốt hơn là khoảng 12mol/L. Ví dụ, khi chỉ có axit sulfonic hữu cơ được sử dụng làm thành phần axit, nồng độ của axit sulfonic hữu cơ khoảng 10mol/L. Khi axit sulfonic hữu cơ được sử dụng kết hợp với axit vô cơ, nồng độ của axit sulfonic hữu cơ bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L, và tổng nồng độ của axit sulfonic hữu cơ và axit vô cơ bằng hoặc lớn hơn 10mol/L. Axit vô cơ không bị giới hạn một cách cụ thể, và các ví dụ bao gồm axit sulfuric, axit clohydric, axit nitric, axit phosphoric, axit flohydric, axit boric, v.v.. Các axit vô cơ này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều axit vô cơ.

Giới hạn trên của tổng nồng độ của một hoặc nhiều thành phần axit bao gồm

axit sulfonic hữu cơ không bị giới hạn một cách cụ thể, và có thể là giới hạn về khả năng hòa tan của thành phần axit được sử dụng. Tuy nhiên, một lượng lớn thành phần axit gây bất lợi về chi phí. Do đó, giới hạn trên của tổng nồng độ axit thông thường là khoảng 15mol/L.

Ví dụ về phương pháp sử dụng để điều chế chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế chứa ion permanganat trong giới hạn nồng độ được mô tả ở trên bao gồm phương pháp bổ sung trực tiếp muối permanganat để tạo ra ion permanganat trong dung dịch nước, phương pháp cho dung dịch nước chứa muối mangan hóa trị II oxy hóa điện phân để tạo ra ion permanganat trong dung dịch nước, v.v..

Ở phương pháp bổ sung trực tiếp muối permanganat, muối permanganat tan được trong nước như natri permanganat và kali permanganat có thể được sử dụng làm muối permanganat. Các muối permanganat này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều muối permanganat.

Lượng bổ sung muối permanganat là một lượng bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L ion permanganat có mặt ổn định trong dung dịch. Như được mô tả ở trên, trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, có tối đa khoảng 6% mol nguyên tố mangan có trong dung dịch này có mặt ổn định trong dung dịch dưới dạng ion permanganat. Do đó, khi chỉ có muối permanganat làm nguyên liệu mangan ban đầu, lượng bổ sung muối permanganat là bằng hoặc lớn hơn 3,3mol/L để bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L ion permanganat có mặt ổn định trong dung dịch. Để nồng độ của ion permanganat có mặt ổn định khoảng 6mmol/L, lượng bổ sung muối permanganat là khoảng 100mmol/L.

Muối permanganat có thể được bổ sung cùng với muối mangan tan khác. Trong trường hợp này, dựa trên tổng số mol của nguyên tố mangan trong muối permanganat và muối mangan tan khác, khoảng 6% mol nguyên tố mangan ở trị số cực đại có thể có mặt ổn định trong dung dịch làm muối permanganat. Do đó, lượng muối permanganat được xác định để có thể đạt được nồng độ ion permanganat mong muốn hoặc hơn, và muối tan khác trừ muối permanganat cũng có thể được sử dụng. Ví dụ, để

nồng độ ion permanganat có mặt ổn định trong dung dịch khoảng 6mmol/L, nồng độ muối permanganat bổ sung vào dung dịch được xác định là bằng hoặc lớn hơn 6mmol/L, và tổng nồng độ của nguyên tố mangan có trong muối permanganat và muối mangan tan khác là khoảng 100mmol/L. Ví dụ về muối mangan tan khác có thể sử dụng bao gồm mangan sulfat (II), mangan clorua (II), mangan cacbonat (II), và muối mangan hóa trị II tan được trong nước. Các muối mangan tan được trong nước có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều muối mangan.

Ở phương pháp cho dung dịch nước chứa muối mangan hóa trị II phản ứng oxy hóa điện phân để tạo ra ion permanganat, dung dịch nước chứa muối mangan hóa trị II và axit sulfonic hữu cơ được đặt phía ngăn anot và axit được đặt phía ngăn catot để tiến hành xử lý điện phân bằng cách sử dụng bể điện phân được ngăn thành ngăn anot và ngăn catot bằng một màng ngăn, như lá gỗ, hoặc màng ngăn tương tự. Do đó, muối mangan hóa trị II được oxy hóa ở ngăn anot để tạo ra ion permanganat.

Ở phương pháp này, mangan sulfat (II), mangan clorua (II), mangan cacbonat (II), v.v., có thể được sử dụng làm muối mangan hóa trị II. Các muối mangan hóa trị II này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều muối mangan.

Nồng độ muối mangan hóa trị II trong dung dịch nước ở ngăn anot có thể được xác định bằng cách xem xét, nồng độ ion permanganat có mặt ổn định trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế là khoảng 6% mol của tổng nồng độ nguyên tố mangan ở trị số cực đại, và giới hạn trên của nồng độ permanganat là khoảng 6mmol/L như được mô tả ở trên. Ví dụ, ngay cả khi nồng độ muối mangan hóa trị II bằng hoặc lớn hơn 100mmol/L, nồng độ ion permanganat có thể có mặt ổn định sau khi oxy hóa điện phân không vượt quá 6mmol/L, và kết tủa có xu hướng sinh ra do sự oxy hóa điện phân. Do đó, nồng độ muối mangan hóa trị II, tốt hơn là bằng hoặc nhỏ hơn 100mmol/L. Giới hạn dưới của nồng độ muối mangan hóa trị II được xác định để ion permanganat có giới hạn nồng độ ở trên có thể có mặt ổn định. Cụ thể, để có mặt ổn định bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L ion permanganat, nồng độ muối mangan hóa trị II

được xác định là bằng hoặc lớn hơn 3,3mmol/L.

Loại và nồng độ axit sulfonic hữu cơ trong dung dịch nước ở phía ngǎn anôt giống như axit sulfonic hữu cơ của chế phẩm mong muốn để xử lý khắc ăn mòn.

Axit được đưa vào ngǎn catôt không bị giới hạn một cách cụ thể, và các ví dụ bao gồm các axit vô cơ, như axit sulfuric, axit clohydric, axit nitric, axit phosphoric, axit flohydric, và axit boric; axit sulfonic béo có 1 đến 5 nguyên tử cacbon, như axit metan sulfonic, axit etan sulfonic, axit propan sulfonic, và axit pentan sulfonic; axit sulfonic thơm, như axit toluen sulfonic, axit pyridin sulfonic, và axit phenol sulfonic; và axit tương tự. Nồng độ axit thường khoảng từ 0,01 đến 10mol/L, và những axit này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều axit.

Về anôt, có thể sử dụng vật liệu làm điện cực có thể điện cực đủ cao so với  $Mn^{7+}$ , như Pt, Pt/Ti, Pb, và  $PbO_2$ . Trong trường hợp này, khi điện thế anôt thấp hơn +1,51 V (vs SHE), là điện thế sinh ra của  $Mn^{2+}$  đến  $Mn^{7+}$ , phản ứng sinh ra ion permanganat không xảy ra, và do đó cần thận trọng trong vấn đề này.

Bất kỳ vật liệu nào làm điện cực có độ dẫn điện đủ và bền trong dung dịch axit có thể được sử dụng làm catôt. Ví dụ có thể sử dụng bao gồm SUS, Pt, Pt/Ti, Pb,  $PbO_2$ , Ta, Zr, Fe-Si, v.v..

Mật độ dòng anôt trong quá trình oxy hóa điện phân không bị giới hạn một cách cụ thể, tuy nhiên, mật độ dòng anôt quá thấp làm giảm tốc độ sinh ra ion permanganat, trong khi mật độ dòng anôt quá cao làm tăng tải cho thiết bị do nhiệt điện phân. Xem xét những điểm này, mật độ dòng anôt tốt hơn là khoảng 1 đến 20A/dm<sup>2</sup>, và tốt hơn nữa, khoảng 2 đến 10A/dm<sup>2</sup>.

Nhiệt độ dung dịch trong khi oxy hóa điện phân không bị giới hạn một cách cụ thể, tuy nhiên, nhiệt độ quá thấp làm giảm tốc độ sinh ra ion permanganat, trong khi nhiệt độ quá cao làm tăng tải cho thiết bị. Dựa vào những điểm này, nhiệt độ dung dịch trong khi oxy hóa điện phân tốt hơn là khoảng 30 đến 70°C, là nhiệt độ giống như nhiệt

độ để xử lý khắc ăn mòn.

Theo phương pháp trên, xử lý điện phân có thể được tiến hành cho đến khi ion permanganat có giới hạn nồng độ đã biết được tạo ra.

(2) Điều chỉnh nồng độ mol ion mangan hóa trị II đến nồng độ gấp 15 lần hoặc lớn hơn so với nồng độ mol ion permanganat

Ở chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, sự phân ly ion permanganat có thể bị úc chế bằng cách điều chỉnh nồng độ mol ion mangan hóa trị II đến nồng độ gấp 15 lần hoặc lớn hơn so với nồng độ mol ion permanganat trong khi điều chỉnh nồng độ ion permanganat đến bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L và nồng độ axit đến bằng hoặc lớn hơn 10mol/L. Kết quả là, thể hiện được hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời trên vật liệu nhựa, độ ổn định dung dịch có thể được cải thiện đáng kể, và hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời có thể được bộc lộ ổn định trong khoảng thời gian dài.

Như được mô tả ở trên, ion permanganat có xu hướng phân ly lập tức hoặc từ từ trong dung dịch nước axit bình thường, tuy nhiên, chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế có thể làm giảm đến mức tối thiểu sự phân ly ion permanganat bởi việc chứa ion mangan hóa trị II, có nồng độ mol gấp 15 lần hoặc lớn hơn so với nồng độ mol ion permanganat, cùng với ion permanganat trong dung dịch. Hơn nữa, độ ổn định dung dịch cũng được cải thiện, điều này bảo đảm hiệu suất khắc ăn mòn ổn định.

Nồng độ ion mangan hóa trị II có thể gấp 15 lần nồng độ ion permanganat mong muốn theo tỷ lệ mol. Ví dụ, khi nồng độ ion permanganat trong dung dịch là 2mmol/L, nồng độ ion mangan hóa trị II có thể được xác định là bằng hoặc lớn hơn 30mmol/L.

Mặc dù giới hạn trên của nồng độ mol của hợp chất mangan hóa trị II không bị giới hạn một cách cụ thể, nhưng tác động có lợi vẫn không có được ngay cả khi hợp chất mangan hóa trị II được bổ sung với lượng vượt quá 15 lần nồng độ mol ion permanganat. Do đó, việc bổ sung một lượng dư thừa hợp chất mangan hóa trị II là

không có lợi về chi phí. Nguoc lại, khi nồng độ ion mangan hóa trị II không đủ, một phần ion permanganat sẽ bị phân ly, điều này ngăn cản việc sử dụng hiệu quả ion permanganat được bổ sung.

Về quy trình điều chế chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế chứa ion permanganat và ion mangan hóa trị II ở nồng độ trên, ví dụ, có thể sử dụng phương pháp bổ sung trực tiếp muối permanganat và muối mangan hóa trị II để tạo ra ion permanganat và ion mangan hóa trị II trong dung dịch nước, và sau đó bổ sung một axit vào đó. Hợp chất được sử dụng để điều chỉnh nồng độ axit sulfonic hữu cơ đến bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L có thể được sử dụng làm muối permanganat và muối mangan hóa trị II.

Tuy nhiên, việc bổ sung muối permanganat vào dung dịch nước axit không chứa ion mangan hóa trị II sẽ làm phân ly muối permanganat, và chỉ có khoảng 6% mol muối permanganat được bổ sung có thể có mặt trong dung dịch làm ion permanganat, muối permanganat được bổ sung là lãng phí. Ngược lại, theo quy trình trong đó muối mangan hóa trị II được hòa tan đầu tiên trong dung dịch nước axit để tạo ra dung dịch nước axit chứa lượng ion mangan hóa trị II xác định, và sau đó muối permanganat được bổ sung vào dung dịch nước axit với lượng bằng hoặc nhỏ hơn 1/15 nồng độ mol ion mangan hóa trị II, gần như tất cả muối permanganat được bổ sung có thể có mặt trong chất xử lý làm ion permanganat ổn định. Quy trình này được ưu tiên do có thể làm giảm đến mức tối thiểu lượng muối permanganat được bổ sung, điều này khó xử lý do khả năng oxy hóa cao.

(3) Điều chỉnh lượng bổ sung của muối magie khan nầm trong khoảng từ 0,1 đến 1mol/L

Ở chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, sự phân ly ion permanganat có thể bị úc chế và độ ổn định của dung dịch có thể được cải thiện bằng cách điều chỉnh lượng muối magie khan nầm trong khoảng từ 0,1 đến 1mol/L trong khi xác định nồng độ ion permanganat bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn

hơn 10mol/L.

Ion magie có tác dụng bồi sung bảy phân tử nước ở trị số tối đa trong dung dịch để tạo ra ion hydrat hóa. Vì lý do này, sự bồi sung muối magie khan sẽ làm giảm hoạt động của nước trong dung dịch để làm chậm phản ứng của Mn(VII)→Mn(II); vì thế, độ ổn định của dung dịch có thể được cải thiện.

Ví dụ về muối magie khan có thể sử dụng bao gồm magie sulfat khan, magie clorua khan, magie nitrat khan, v.v.. Các muối magie khan này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc sử dụng kết hợp.

Lượng bồi sung của muối magie khan tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1mol/L, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,15 đến 0,6mol/L.

### Thành phần axit

Về thành phần axit được bồi sung vào chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, axit hữu cơ hoặc vô cơ được chọn tùy thích có thể được sử dụng một cách riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều axit. Axit vô cơ không bị giới hạn một cách cụ thể, ví các ví dụ bao gồm axit sulfuric, axit clohydric, axit nitric, axit phosphoric, axit flohydric, axit boric, v.v.. Các axit vô cơ này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều axit. Axit hữu cơ không bị giới hạn một cách cụ thể, và ví dụ, axit sulfonic hữu cơ có thể được sử dụng. Ví dụ về axit hữu cơ bao gồm axit sulfonic béo có 1 đến 5 nguyên tử cacbon, như axit metan sulfonic, axit etan sulfonic, axit propan sulfonic, và axit pentan sulfonic; axit sulfonic thơm như axit toluen sulfonic, axit pyridin sulfonic, và axit phenol sulfonic; v.v.. Axit sulfonic hữu cơ có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp hai hoặc nhiều axit.

Tổng nồng độ axit trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn có thể bằng hoặc lớn hơn 10mol/L. Giới hạn trên của tổng nồng độ axit không bị giới hạn, và có thể là giới hạn trên về khả năng hòa tan của một hoặc nhiều thành phần axit được sử dụng, tuy nhiên, sử dụng một lượng lớn thành phần axit là không có lợi về chi phí. Do đó, giới hạn trên

của tổng nồng độ axit thường là khoảng 15mol/L.

## Quy trình khắc ăn mòn

Để xử lý khắc ăn mòn bằng cách sử dụng chế phẩm theo sáng chế, bề mặt của vật liệu nhựa cần xử lý được cho tiếp xúc với chế phẩm theo sáng chế. Phương pháp này không bị giới hạn một cách cụ thể, và phương pháp bất kỳ cho bề mặt của vật phẩm tiếp xúc đủ với chế phẩm theo sáng chế có thể được sử dụng. Ví dụ, phương pháp phun chế phẩm theo sáng chế lên vật phẩm cần xử lý có thể được sử dụng. Thông thường, việc xử lý hiệu quả có thể đạt được bằng cách ngâm vật phẩm vào chế phẩm theo sáng chế. Ở phương pháp ngâm, việc khuấy để tạo khí, dòng chảy chất lỏng nhờ sử dụng bơm, hoặc lắc vật phẩm có thể được tiến hành để xúc tác phản ứng oxy hóa bằng chế phẩm ở bề mặt của vật phẩm.

Không có giới hạn cụ thể về hình dạng, kích thước, v.v. của vật liệu nhựa cần xử lý. Màng mạ tốt có bề ngoài và đặc tính vật lý tốt có thể tạo ra ngay cả trên vật phẩm lớn có diện tích bề mặt lớn. Ví dụ về các vật phẩm lớn này bao gồm chi tiết ô tô và phụ tùng như lưỡi tản nhiệt, nắp tròn đậy trực bánh xe, biểu tượng trung bình hoặc nhỏ, tay nắm cửa; thiết bị ngoại thất được sử dụng trong lĩnh vực điện hoặc điện tử; và sử dụng ở những nơi cấp nước; các sản phẩm máy chơi game như các chi tiết của máy pachinko; và những chi tiết tương tự.

Không có giới hạn cụ thể về loại vật liệu nhựa. Màng mạ không điện cực đặc biệt tốt có thể được tạo ra trên các vật liệu nhựa khác nhau mà cho đến nay đã được khắc ăn mòn bằng cách sử dụng hỗn hợp axit cromic-axit sulfuric. Cụ thể hơn, màng mạ không điện cực tốt có thể được tạo ra trên nhựa chứa styren như nhựa copolyme acrylonitril-butadien-styren (nhựa ABS), nhựa (nhựa AAS) có thành phần cao su acrylic thay cho thành phần cao su butadien của nhựa ABS, nhựa (nhựa AES) có thành phần cao su etylen-propylene thay cho thành phần cao su butadien của nhựa ABS, và tương tự. Ví dụ về nhựa tốt hơn được ưu tiên sử dụng cũng bao gồm nhựa hợp kim của nhựa chứa styren như được đề cập ở trên và nhựa polycacbonat (PC) (ví dụ, nhựa hợp kim

chứa nhựa PC theo tỷ lệ khoảng 30 đến khoảng 70% trọng lượng). Nhựa ete polyphenylen cũng có thể được sử dụng, nhựa polyphenylen oxit, và nhựa tương tự có độ bền nhiệt và đặc tính vật lý tốt.

Các điều kiện để khắc ăn mòn bằng cách sử dụng chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế không bị giới hạn một cách cụ thể. Các điều kiện để khắc ăn mòn có thể được chọn một cách thích hợp theo mức độ khắc ăn mòn yêu cầu. Ví dụ, khi khắc ăn mòn được tiến hành bằng cách ngâm chi tiết cần xử lý vào chế phẩm xử lý khắc ăn mòn, nhiệt độ chế phẩm có thể từ 30 đến 70°C, và thời gian ngâm có thể từ 3 đến 30 phút.

Như được mô tả ở trên, để thể hiện hiệu suất khắc ăn mòn ổn định, xử lý khắc ăn mòn tốt hơn, nếu được tiến hành sau khi chế phẩm xử lý khắc ăn mòn được tạo ra được giữ yên ở 30 đến 70°C, là nhiệt độ để sử dụng chế phẩm làm dung dịch khắc ăn mòn, trong khoảng ít nhất 1 giờ để cho nồng độ ion permanganat ổn định.

Khi bề mặt của vật liệu nhựa cần xử lý quá bẩn, bề mặt này có thể được khử dầu mỡ theo phương pháp thông thường trước khi khắc ăn mòn.

Sau khi xử lý khắc ăn mòn được tiến hành, bước xử lý tiếp theo được tiến hành tùy ý bằng cách sử dụng axit vô cơ để loại mangan khỏi bề mặt này.

Axit vô cơ không bị giới hạn một cách cụ thể, và ví dụ, axit sulfuric, axit clohydric, axit nitric, axit phosphoric, axit flohydric, axit boric có thể được sử dụng. Các axit vô cơ này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp một hoặc nhiều axit.

Thông thường, nồng độ của axit vô cơ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10mol/L. Bước xử lý tiếp theo có thể được tiến hành, ví dụ, bằng cách ngâm trong axit vô cơ ở nhiệt độ từ 15 đến 50°C trong khoảng 1 đến 10 phút. Bề ngoài của màng mạ thu được nhờ đó được cải thiện.

## Quy trình mạ

Sau khi xử lý khắc mòn được tiến hành bằng quy trình được mô tả ở trên, chất xúc tác mạ không điện cực được sử dụng theo phương pháp thông thường để tiến hành

mạ không điện cực.

### (1) Quy trình sử dụng chất xúc tác

Quy trình sử dụng chất xúc tác mạ không điện cực không bị giới hạn một cách cụ thể. Chất xúc tác mạ không điện cực như paladi, bạc, ruteni, hoặc kim loại tương tự có thể được sử dụng theo phương pháp đã biết. Ví dụ, quy trình sử dụng chất xúc tác paladi tiêu biểu bao gồm phương pháp gọi là hoạt hóa làm nhạy, phương pháp xúc tác, và phương pháp tương tự.

Trong các phương pháp này, phương pháp hoạt hóa làm nhạy bao gồm làm nhạy nền bằng cách sử dụng dung dịch nước chứa thiếc clorua và axit clohydric, và sau đó hoạt hóa bề mặt của nó bằng cách sử dụng dung dịch nước chứa muối paladi như paladi clorua. Phương pháp xúc tác bao gồm bước xúc tác nền bằng dung dịch keo hỗn hợp chứa paladi clorua và thiếc clorua, và sau đó hoạt hóa bề mặt của nó bằng cách sử dụng dung dịch nước axit sulfuric, dung dịch nước axit clohydric, hoặc dung dịch tương tự. Phương pháp xử lý và điều kiện xử lý cụ thể có thể theo phương pháp đã biết.

### (2) Quy trình mạ

Dung dịch mạ không điện cực có thể là dung dịch mạ không điện cực đã biết bất kỳ. Ví dụ về dung dịch mạ không điện cực này bao gồm dung dịch mạ niken hóa học, dung dịch mạ đồng hóa học, dung dịch mạ coban hóa học, dung dịch mạ hợp kim niken-coban hóa học, dung dịch mạ vàng hóa học, và các dung dịch tương tự.

Điều kiện mạ không điện cực có thể theo phương pháp đã biết. Nếu cần, hai hoặc nhiều lớp màng mạ không điện cực có thể được tạo ra.

Sau khi mạ không điện cực, mạ điện có thể được tiến hành. Trong trường hợp này, sau khi mạ không điện cực, tùy ý bề mặt của màng mạ có thể được hoạt hóa bằng cách sử dụng dung dịch nước của axit, kiềm, hoặc dung dịch tương tự, và sau đó mạ điện có thể được tiến hành. Loại dung dịch mạ điện không bị giới hạn một cách cụ thể. Dung dịch mạ điện có thể được chọn phù hợp từ các dung dịch mạ điện đã biết theo

mục đích.

Màng mạ có độ bám dính cực cao có thể được tạo ra trên vật liệu nhựa bằng cách sử dụng quy trình trên.

Ngoài quy trình trên, chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế có thể được sử dụng cho quy trình mạ mà không tiến hành mạ không điện cực sau khi xúc tác, tức là, quy trình mạ điện trực tiếp.

Quy trình kiểm soát chế phẩm xử lý khắc ăn mòn

(1) Quy trình hóa đặc chế phẩm xử lý khắc ăn mòn

Do chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế có nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L, là nồng độ axit tương đối cao trong dung dịch, thể tích của chế phẩm đôi khi tăng lên do hấp thu độ ẩm trong khí quyển khi xử lý khắc ăn mòn được tiến hành trong hệ mở. Thể tích này cũng có thể tăng do việc đưa vào nước để rửa ở bước trước. Sự tăng về thể tích chế phẩm xử lý khắc ăn mòn sẽ làm giảm một cách tương đối nồng độ ion permanganat và axit, là các thành phần hoạt hóa, do đó đôi khi làm biến đổi tính năng khắc ăn mòn. Do đó, để duy trì hiệu suất khắc ăn mòn ổn định, tốt hơn là úc chế sự hấp thu độ ẩm để giữ thể tích chế phẩm không thay đổi.

Theo sáng chế, thể tích chế phẩm có thể bị tăng lên do hấp thu độ ẩm có thể được giữ không đổi bằng cách gia nhiệt để giữ chế phẩm ở nhiệt độ cao và bằng cách loại bỏ độ ẩm trong dung dịch nhờ làm bay hơi. Điều này úc chế sự giảm nồng độ ion permanganat hoặc nồng độ axit và nhờ đó duy trì hiệu suất khắc ăn mòn ổn định.

Mặc dù nhiệt độ gia nhiệt không bị giới hạn một cách cụ thể, tốt hơn là bằng hoặc lớn hơn 70°C, và tốt hơn nữa là bằng hoặc lớn hơn 90°C để bảo đảm loại bỏ độ ẩm đủ.

Xử lý nhiệt thường được tiến hành trong khí quyển bằng cách sử dụng nguồn nhiệt được chọn tùy ý. Nếu cần, bằng cách thổi khí khô vào dung dịch, độ ẩm được bay hơi hiệu quả để làm giảm thể tích chế phẩm xử lý khắc ăn mòn. Sự hóa đặc chế phẩm

cũng có thể được xúc tác bằng cách gia nhiệt trong điều kiện áp suất giảm.

Sự tính toán thời gian xử lý nhiệt không bị giới hạn một cách cụ thể. Sự gia nhiệt có thể được tiến hành phù hợp theo điều kiện sử dụng chế phẩm xử lý khắc ăn mòn khi thể tích chế phẩm tăng lên và sự biến đổi hiệu suất khắc ăn mòn là mối quan tâm. Sự gia nhiệt này có thể được tiến hành theo điều kiện xử lý nhiệt cho đến khi mức độ hóa đặc mong muốn được hoàn thành.

Bằng cách gia nhiệt chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế theo quy trình trên, sự giảm nồng độ ion permanganat hoặc nồng độ axit có thể bị kìm hãm, nhờ đó duy trì hiệu suất khắc ăn mòn ổn định trong khoảng thời gian dài.

## (2) Quy trình thổi khí ozon vào chế phẩm xử lý khắc ăn mòn

Ở chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, ion permanganat, là chất oxy hóa, bị khử trong dung dịch được sử dụng và chuyển thành ion mangan hóa trị II hoặc hóa trị III. Do sự giảm nồng độ ion permanganat là nguyên nhân chính làm giảm khả năng khắc ăn mòn, nên nồng độ ion permanganat được ưu tiên điều chỉnh đến nồng độ đặc trưng.

Ví dụ về phương pháp oxy hóa ion mangan hóa trị II hoặc hóa trị III thành ion permanganat bao gồm phương pháp oxy hóa điện phân bằng cách sử dụng làm điện cực anôt Pt-Ti, điện cực bằng kim cương, điện cực PbO<sub>2</sub>, v.v., có quá áp oxy cao, tuy nhiên, điện cực Pt-Ti và điện cực kim cương đắt tiền và không phù hợp để sử dụng công nghiệp. Điện cực PbO<sub>2</sub> là vấn đề đang tranh cãi do chất Pb có hại cho môi trường được sử dụng.

Theo sáng chế, bằng cách sử dụng quy trình thổi trực tiếp khí ozon có khả năng oxy hóa mạnh vào chế phẩm xử lý khắc ăn mòn, ion mangan hóa trị II và ion mangan hóa trị III được oxy hóa thành ion permanganat để ức chế sự giảm nồng độ ion permanganat trong dung dịch, điều này cho phép duy trì ổn định tính năng khắc ăn mòn. Hơn nữa, xét về môi trường làm việc, vì khí ozon đã sử dụng làm chất oxy hóa được

thải ra khỏi hệ này là khí oxy độc hại, nên quy trình này là có lợi.

Quy trình thổi khí ozon vào chế phẩm xử lý khắc ăn mòn không bị giới hạn một cách cụ thể, và khí ozon có thể được thổi vào dung dung bằng cách sử dụng thiết bị tạo ozon có giá trị thương mại. Để phản ứng oxy hóa diễn ra hiệu quả với khí ozon, tốt hơn, nếu làm tăng diện tích tiếp xúc khí ozon và chế phẩm xử lý khắc ăn mòn. Để làm tăng diện tích tiếp xúc, tốt hơn, nếu thổi khí ozon dưới dạng các vi bong, và máy tạo vi bong có giá trị thương mại, v.v., có thể sử dụng cho mục đích này. Theo cách khác, khí ozon có thể được thổi dưới dạng các vi bong bằng cách cung cấp vật liệu có lỗ như đá bọt để tạo ra các lỗ cực nhỏ ở mép của đầu vào để thổi không khí vào dung dịch.

Kích thước của các vi bong khí ozon không bị giới hạn một cách cụ thể. Để tăng hiệu quả tiếp xúc của khí ozon với chế phẩm xử lý khắc ăn mòn, kích thước bong tối thiểu được ưu tiên, tuy nhiên, kích thước này được xác định phù hợp bằng cách xem xét chi phí, v.v., để tạo ra các vi bong. Thông thường, các vi bong có kích thước bằng hoặc nhỏ hơn 100  $\mu\text{m}$ , và tốt hơn, nếu bằng hoặc nhỏ hơn 1 đến 50  $\mu\text{m}$ , tuy nhiên, các bong có kích thước lớn hơn 100  $\mu\text{m}$  cũng có thể xuất hiện ngoài các vi bong.

Lượng thổi, thời gian, v.v., khí ozon được xác định phù hợp theo phương pháp thổi cụ thể để có được nồng độ ion permanganat mong muốn.

Do đó, sự giảm liên tục nồng độ ion permanganat có thể bị kìm hãm, và hiệu suất khắc ăn mòn ổn định có thể được duy trì trong khoảng thời gian dài.

## **Hiệu quả đạt được của sáng chế**

Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa theo sáng chế là chất xử lý có độ an toàn cao không chứa thành phần có hại cao như axit cromic. Chế phẩm này cũng cho phép xử lý nước thải dễ dàng, tác động nhỏ đến môi trường, và tạo ra môi trường làm việc tốt.

Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế có độ ổn định dung dịch tốt và có thể thể hiện liên tục hiệu suất khắc ăn mòn tuyệt vời trong khoảng thời gian dài.

Ở chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo sáng chế, khi nồng độ ion permanganat bị giảm khi sử dụng nó, hoặc khi nồng độ axit hoặc nồng độ ion permanganat bị giảm do hấp thu độ ẩm, xử lý hóa đặc bằng nhiệt hoặc thổi khí ozon có thể được tiến hành, nếu cần, để làm tăng nồng độ này lên nhờ đó duy trì hiệu suất khắc ăn mòn ổn định trong khoảng thời gian dài.

### Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây đã mô tả sáng chế một cách chi tiết hơn.

Các ví dụ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 4

#### (1) Sự tạo ra chế phẩm xử lý khắc ăn mòn

Bằng cách sử dụng vách điện phân ngăn thành ngăn anôt và ngăn catôt bởi màng ngăn, dung dịch nước (500 mL) chứa muối mangan hóa trị II và axit sulfonic hữu cơ theo chế phẩm được thể hiện trong bảng 1 hoặc 2 được đưa vào ngăn anôt, và dung dịch nước axit sulfuric 98% (250 ml, 300 ml/L) được đưa vào ngăn catôt.

Sau đó, sự oxy hóa điện phân được tiến hành ở mật độ dòng anôt 5 A/dm<sup>2</sup> bằng cách sử dụng lá Pt/Ti làm anôt và lá SUS 316 làm catôt. Với tốc độ kích thích theo các lượng tăng 10-Ah/L, nồng độ của ion permanganat trong dung dịch nước ở ngăn anôt được xác định số lượng bằng cách chuẩn độ oxy hóa khử sử dụng 2,0 g/L dung dịch nước axit ascobic. Sau khi trị số phân tích của nồng độ ion permanganat cho thể hiện không đổi và được giữ không đổi, dung dịch nước này được sử dụng làm chất xử lý khắc ăn mòn. Lưu ý là trị số phân tích (mmol/L) của ion permanganat thể hiện trong bảng là trị số thu được sau khi giữ không đổi.

# 20285

Bảng 1

Hợp chất	Ví dụ					
	1	2	3	4	5	6
Lượng bổ sung (mmol/L)	Mangan sulfat (II)	7		70	35	
	Mangan cacbonat (II)		70		35	70
Trị số phân tích của ion permanganat thu được sau khi oxy hóa điện phân (mmol/L)	0,40	4,4	4,1	4,2	4,3	4,2
Lượng bổ sung (mol/L)	Axit metan sulfonic	10	10	6	8	2
	Axit etan sulfonic			4		
	Axit P-toluен sulfonic				2	
	Axit sulfuric					8
	Axit phosphoric					2
Tổng nồng độ axit (mol/L)	10	10	10	10	12	12

Bảng 2

Hợp chất	Ví dụ so sánh			
	1	2	3	4
Lượng bổ sung (mmol/L)	Mangan sulfat (II)	70		35
	Mangan cacbonat (II)		70	35
Trị số phân tích của ion permanganat thu được sau khi oxy hóa điện phân (mmol/L)	0,7	4,2	4,0	0,03
Lượng bổ sung (mol/L)	Axit metan sulfonic	6	4	
	Axit etan sulfonic		2	
	Axit P-toluен sulfonic		2	
	Axit sulfuric			8
	Axit phosphoric			
Tổng nồng độ axit (mol/L)	6	8	8	12

(2) Quy trình tạo ra màng mạ không điện cực

Lá phẳng (10 cm x 5 cm x 0,3 cm, diện tích bề mặt: khoảng 1 dm<sup>2</sup>) được làm từ nhựa ABS (tên thương mại: UMG ABS3001M; được sản xuất bởi UMG ABS, Ltd.)

được sử dụng làm nền để tạo ra màng mạ không điện cực theo phương pháp dưới đây.

Các nền được ngâm trước tiên trong dung dịch khử dầu mỡ kiềm (dung dịch ACE CLEAN A-220; được tạo ra bởi Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) ở 40°C trong 5 phút và được rửa bằng nước.

Sau đó, nền này được ngâm trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn chứa dung dịch nước được tạo ra trong các ví dụ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 4. Các điều kiện khắc ăn mòn là nhiệt độ ngâm 68°C và thời gian ngâm 20 phút.

Sau khi xử lý khắc ăn mòn, nền này được ngâm trong axit sulfuric (300 ml/L) ở 25°C trong 1 phút và được rửa bằng nước để loại bỏ muối mangan khỏi bề mặt.

Sau đó, nền này được ngâm trong dung dịch xúc tác keo paladi-thiếc (dung dịch xúc tác C7; được sản xuất bởi Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) ở 40°C trong 5 phút và được rửa bằng nước.

Sau đó, nền được ngâm trong dung dịch hoạt hóa (dung dịch nước chứa 100 ml/l axit clohydric 35%) ở 40°C trong 5 phút, và được rửa bằng nước.

Nền sau đó được ngâm trong dung dịch mạ nikén hóa học (dung dịch Chemical Nickel SEP-LF; được sản xuất bởi Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) ở 40°C trong 5 phút để tạo ra màng mạ nikén hóa học.

Độ ổn định dung dịch của mỗi chế phẩm xử lý khắc ăn mòn được sử dụng trong quy trình trên, và độ phủ, bề ngoài, và độ bám dính của màng mạ thu được, được đánh giá theo phương pháp dưới đây. Bảng 3 thể hiện kết quả thử nghiệm.

#### (1) Độ ổn định của dung dịch:

Tình trạng của mỗi chế phẩm xử lý khắc ăn mòn được quan sát bằng mắt thường đều đặn theo từng thời điểm sau khi điều chế dung dịch, và mỗi chế phẩm được kiểm tra có hay không sự phân ly chất lỏng, huyền phù, và kết tủa.

#### (2) Độ phủ

Phần trăm diện tích nền trong đó màng mạ nikén hóa học được tạo ra trên đó được định nghĩa là độ phủ. Độ phủ được xác định là 100% khi toàn bộ bề mặt của mẫu thử nghiệm được phủ bằng màng mạ.

## (3) Bề ngoài

Bề ngoài màng mạ được đánh giá bằng mắt thường.

## (4) Phép đo lực bong

Mẫu thử nghiệm mạ không điện cực được cho mạ điện bằng cách sử dụng dung dịch mạ đồng sulfat ở mật độ dòng  $3A/dm^2$  và nhiệt độ  $25^\circ C$  trong 120 phút để tạo ra màng mạ bằng đồng. Mẫu thu được như vậy được làm khô ở nhiệt độ  $80^\circ C$  trong 120 phút và được giữ yên để làm nguội đến nhiệt độ trong phòng. Sau đó, mảnh cắt có độ rộng 10mm được tạo ra trong mỗi màng mạ, và màng mạ được kéo theo chiều dọc đối với nhựa bằng cách sử dụng máy thử sức căng (AUTOGRAPH AGS-J 1kN; được sản xuất bởi Shimadzu Corp.) để xác định lực bong.

## (5) Thủ nghiệm chu kỳ nhiệt

Sau khi mỗi màng mạ nikén hóa học được tạo ra trong các điều kiện trên, mạ điện được tiến hành bằng cách sử dụng dung dịch mạ đồng sulfat đến độ dày 10 đến  $15\mu m$ , dung dịch mạ nikén đến độ dày  $10\mu m$ , và dung dịch mạ crom đến độ dày 0,2 đến  $0,3\mu m$ , do đó tạo ra các mẫu thử nghiệm. Bằng cách sử dụng các mẫu thử nghiệm này, ba chu kỳ nhiệt được tiến hành, mỗi chu kỳ bao gồm bước giữ mẫu thử nghiệm ở  $-30^\circ C$  trong 1 giờ, ở nhiệt độ trong phòng trong 30 phút, và ở  $+80^\circ C$  trong 1 giờ. Các mẫu thử nghiệm sau đó được kiểm tra về bề ngoài bằng mắt thường và đánh giá theo các tiêu chuẩn dưới đây.

A: không thấy thay đổi; hình thức đẹp.

B: bị rạn.

C: lớp mạ bị phồng.

-: không được đánh giá

Bảng 3

	Độ ổn định dung dịch	Độ phủ (%)	Bè ngoài	Lực bong (N/cm)	Thử nghiệm chu kỳ nhiệt
Ví dụ 1	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	6,9	A
Ví dụ 2	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	10,8	A
Ví dụ 3	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	10,3	A
Ví dụ 4	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	10,5	A
Ví dụ 5	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 7 ngày	100	Tốt	12,2	A
Ví dụ 6	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	100	Tốt	12,4	A
Ví dụ so sánh 1	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 12 giờ	10	Kém	Không thể đo được	-
Ví dụ so sánh 2	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 3 ngày	50	Kém	1,7	-
Ví dụ so sánh 3	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 16 giờ	45	Kém	1,5	-
Ví dụ so sánh 4	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	100	Tốt	3,3	C

Các ví dụ 7 đến 12 và các ví dụ so sánh 5 đến 8

Xử lý khắc ăn mòn được tiến hành theo cách tương tự như trong các ví dụ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 4 ngoại trừ dung dịch nước trong đó các thành phần bao gồm muối permanganat và axit sulfonic hữu cơ thể hiện trong bảng 4 hoặc 5 được hòa tan được sử dụng làm chế phẩm xử lý khắc ăn mòn để tạo ra màng mạ không điện cực. Mỗi dung dịch nước được điều chế bằng cách bổ sung đồng thời muối permanganat và axit với lượng thể hiện trong bảng 4 hoặc 5 vào nước để hòa tan. Nồng độ ion permanganat được thể hiện trong bảng này được đo sau khi chế phẩm được tạo ra để xử lý khắc ăn mòn được giữ trong 1 giờ ở 68°C để làm ổn định nồng độ ion permanganat.

Bảng 4

Hợp chất		Ví dụ					
		7	8	9	10	11	12
Lượng bổ sung (mmol/L)	Kali permanganat (VII)	7		70	35		70
	Natri permanganat (VII)		70		35	70	
Trị số phân tích của ion permanganat thu được sau khi làm ổn định (mmol/L)		0,42	4,2	4,4	4,0	4,2	4,0
Lượng bổ sung (mol/L)	Axit metan sulfonic	10	10	6	8	2	4
	Axit etan sulfonic			4			
	Axit P-toluen sulfonic				2		
	Axit sulfuric					8	8
	Axit phosphoric					2	
Tổng nồng độ axit (mol/L)		10	10	10	10	12	12

Bảng 5

Hợp chất		Ví dụ so sánh			
		5	6	7	8
Lượng bổ sung (mmol/L)	Kali permanganat (VII)	70		35	0,5
	Natri permanganat (VII)		70	35	
Trị số phân tích của ion permanganat thu được sau khi làm ổn định (mmol/L)		0,1	4,5	4,0	0,03
Lượng bổ sung (mol/L)	Axit metan sulfonic	6	4		4
	Axit etan sulfonic		2		
	Axit P-toluen sulfonic		2		
	Axit sulfuric			8	8
	Axit phosphoric				
Tổng nồng độ axit (mol/L)		6	8	8	12

Độ ổn định dung dịch của mỗi chế phẩm xử lý khắc ăn mòn được sử dụng trong quy trình trên, và độ phủ, bè ngoài, và độ bám dính của mỗi màng mạ được tạo ra, được đánh giá theo cách tương tự như trong các ví dụ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 4. Bảng 6 dưới đây thể hiện kết quả thử nghiệm.

Bảng 6

	Độ ổn định dung dịch	Độ phủ (%)	Bè ngoài	Lực bong (N/cm)	Thử nghiệm chu kỳ nhiệt
Ví dụ 7	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	6,1	A
Ví dụ 8	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	10,1	A
Ví dụ 9	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	10,8	A
Ví dụ 10	Kết tủa sinh ra sau khi	100	Tốt	10,8	A

	điều chế dung dịch 5 ngày				
Ví dụ 11	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 7 ngày	100	Tốt	11,9	A
Ví dụ 12	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	100	Tốt	12,2	A
Ví dụ so sánh 5	Phân ly ngay sau khi điều chế dung dịch				Không được đánh giá
Ví dụ so sánh 6	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 12 giờ	50	Kém	1,6	-
Ví dụ so sánh 7	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 8 giờ	50	Kém	1,3	-
Ví dụ so sánh 8	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	100	Tốt	3,3	C

Rõ ràng từ kết quả trên, chế phẩm xử lý khắc ăn mòn ở các ví dụ 1 đến 12 mỗi chế phẩm đều có nồng độ ion permanganat bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L, nồng độ axit sulfonic hữu cơ bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L, và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L được xác nhận là có độ ổn định tốt ở cả hai trường hợp, tức là, khi được tạo ra bằng phương pháp điện phân (các ví dụ 1 đến 6) và khi được tạo ra bằng cách bổ sung trực tiếp muối permanganat (các ví dụ 7 đến 12). Hơn nữa, màng mạ thu được bằng cách tiến hành xử lý khắc ăn mòn bằng cách sử dụng các chế phẩm có độ phủ cao, hình thức đẹp, và độ bám dính tốt.

Ngược lại, chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo các ví dụ so sánh 1 đến 3 và 5 đến 7 có tổng nồng độ axit dưới 10mol/L có độ ổn định dung dịch kém trong cả hai trường hợp, tức là, khi được tạo ra bằng phương pháp điện phân (ví dụ so sánh 1 đến 3) và khi được tạo ra bằng cách bổ sung trực tiếp muối permanganat (các ví dụ so sánh 5 đến 7), và màng thu được có độ phủ và độ bám dính kém.

Mặc dù chế phẩm xử lý khắc ăn mòn ở các ví dụ so sánh 4 và 8 có nồng độ axit

sulfonic hữu cơ bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L, nhưng hiệu suất khắc ăn mòn kém do nồng độ muối permanganat thấp, và màng thu được có độ bám dính kém

Các ví dụ 13 đến 18 và các ví dụ so sánh 9 đến 12

(1) Sự tạo ra chế phẩm xử lý khắc ăn mòn

Dung dịch nước (500 mL) có chế phẩm được thể hiện trong bảng 7 hoặc 8 được tạo ra. Cụ thể, thành phần axit (axit metansulfonic và/hoặc axit sulfuric) và muối mangan hóa trị II (mangan sulfat và/hoặc mangan cacbonat) với lượng được thể hiện trong bảng 7 hoặc 8 dưới đây được bổ sung vào nước để tạo ra dung dịch nước axit chứa các thành phần này. Sau đó, muối permanganat (kali permanganat và/hoặc natri permanganat) được bổ sung vào mỗi dung dịch nước với lượng được thể hiện trong bảng này. Chất thu được được giữ ở 68°C trong 1 giờ và được làm ổn định, và sau đó được sử dụng làm chế phẩm xử lý khắc ăn mòn. Bảng 7 và 8 thể hiện các kết quả về nồng độ ion permanganat trong dung dịch sau khi làm ổn định, nồng độ này thu được bằng cách chuẩn độ oxy hóa khử sử dụng dung dịch nước axit ascobic.

Bảng 7

Hợp chất		Ví dụ					
		13	14	15	16	17	18
Lượng bổ sung (mmol/L)	Mangan sulfat (II)	6		100	50		100
	Mangan cacbonat (II)		75		25	75	
	Kali permanganat (VII)	0,4		5	2,5		5
	Natri permanganat (VII)		5		2,5	5	
Trị số phân tích của ion permanganat thu được sau khi làm ổn định (mmol/L)		0,4	4,5	4,9	4,4	4,5	4,7
Lượng bổ sung (mol/L)	Axit metan sulfonic				10	2	4
	Axit sulfuric	10	10	12		8	8
Tổng nồng độ axit (mol/L)		10	10	12	10	10	12

# 20285

Bảng 8

Hợp chất		Ví dụ so sánh			
		9	10	11	12
Lượng bổ sung (mmol/L)	Mangan sulfat (II)	8	25		
	Mangan cacbonat (II)		25	100	2
	Kali permaganat (VII)	0,8		5	0,1
	Natri permanganat (VII)		5		
Trị số phân tích của ion permanganat (mmol/L)		0,4	2,5	3,4	0,1
Lượng bổ sung (mol/L)	Axit metan sulfonic	6	6		
	Axit sulfuric			8	12
Tổng nồng độ axit (mol/L)		6	6	8	12

Độ ổn định dung dịch của mỗi chế phẩm xử lý khắc ăn mòn được sử dụng trong quy trình trên, và độ phủ, bề ngoài, và độ bám dính của mỗi màng mạ thu được, được đánh giá theo cách tương tự như trong các ví dụ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 4. Bảng 9 thể hiện các kết quả thử nghiệm.

Bảng 9

	Độ ổn định dung dịch	Độ phủ (%)	Bè ngoài	Lực bong (N/cm)	Thử nghiệm chu kỳ nhiệt
Ví dụ 13	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	7,1	A
Ví dụ 14	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	10,4	A
Ví dụ 15	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	11,3	A
Ví dụ 16	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 5 ngày	100	Tốt	10,5	A
Ví dụ 17	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 7 ngày	100	Tốt	11,2	A
Ví dụ 18	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	100	Tốt	12,1	A
Ví dụ so sánh 9	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 12 giờ	30	Kém	0,9	-
Ví dụ so sánh 10	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 12 giờ	40	Kém	1,7	-
Ví dụ so sánh 11	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 24 giờ	80	Kém	5,9	-
Ví dụ so sánh 12	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	10	Kém	Không thể đo được	C

Rõ ràng từ kết quả trên, chế phẩm xử lý khắc ăn mòn ở các ví dụ 13 đến 18 mỗi chế phẩm có nồng độ ion permanganat bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L, nồng độ mol ion

mangan hóa trị II gấp 15 lần hoặc hơn nữa nồng độ mol ion permanganat, và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L được xác nhận là có độ ổn định tốt. Hơn nữa, màng mạ thu được bằng cách tiến hành xử lý khắc ăn mòn bằng cách sử dụng chế phẩm có độ phủ cao, hình thức đẹp, và độ bám dính tốt.

Ngược lại, chế phẩm xử lý khắc ăn mòn ở các ví dụ so sánh 9 đến 11 có tổng nồng độ axit dưới 10mol/L có độ ổn định dung dịch kém, và màng thu được có độ phủ và độ bám dính kém.

Mặc dù chế phẩm xử lý khắc ăn mòn ở ví dụ so sánh 12 có nồng độ mol ion mangan hóa trị II gấp 15 lần hoặc hơn nữa nồng độ mol ion permanganat, và có tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L, nhưng hiệu suất khắc ăn mòn kém do nồng độ ion permanganat thấp, và màng thu được có độ phủ kém rõ rệt.

Các ví dụ từ 19 đến 24

#### (1) Tạo ra chế phẩm xử lý khắc ăn mòn

Các dung dịch nước (500 mL) mỗi dung dịch có thành phần cấu tạo thể hiện trong bảng 10 được điều chế. Cụ thể, thành phần axit (axit metansulfonic và/hoặc axit sulfuric) và muối magie khan (magie sulfat khan, magie clorua khan, hoặc magie nitrat khan) với lượng được thể hiện trong bảng 10 dưới đây đã được bổ sung vào nước để điều chế dung dịch nước axit chứa các thành phần này. Sau đó, muối permanganat (kali permanganat và/hoặc natri permanganat) được bổ sung vào mỗi dung dịch nước với lượng được thể hiện trong bảng này. Chất thu được được giữ ở 68°C trong 1 giờ và được làm ổn định, và sau đó được sử dụng làm chế phẩm xử lý khắc ăn mòn. Bảng 10 thể hiện các kết quả về nồng độ ion permanganat trong dung dịch sau khi làm ổn định, nồng độ này thu được bằng cách chuẩn độ oxy hóa khử sử dụng dung dịch nước axit ascobic.

Bảng 10

Hợp chất		Ví dụ					
		19	20	21	22	23	24
Lượng bổ sung (mmol/L)	Mangan sulfat (II)		6		100	50	
	Mangan cacbonat (II)			75		25	75
	Kali permaganat (VII)	70	0,4		5	2,5	
	Natri permanganat (VII)			5		2,5	5
Trị số phân tích của ion permanganat thu được sau khi làm ổn định(mmol/L)		4,5	0,4	4,6	4,9	4,8	4,7
Lượng bổ sung (mol/L)	Axit metan sulfonic					10	2
	Axit sulfuric	12	10	10	12		8
	Magie sulfat khan	0,5				0,2	
	Magie clorua khan		0,2		0,5		0,2
	Magie nitrat khan			0,2			

Độ ổn định dung dịch của mỗi chế phẩm xử lý khắc ăn mòn sử dụng trong quy trình trên, và độ phủ, bè ngoài, và độ bám dính của mỗi màng mạ thu được được đánh giá theo cách tương tự như trong các ví dụ 1 đến 6 và các ví dụ so sánh 1 đến 4. Bảng 11 thể hiện các kết quả thử nghiệm.

Bảng 11

	Độ ổn định dung dịch	Độ phủ (%)	Bè ngoài	Lực bong (N/cm)	Thử nghiệm chu kỳ nhiệt
Ví dụ 19	Kết tủa sinh ra sau khi điều chế dung dịch 7 ngày	100	Tốt	10,1	A
Ví dụ 20	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	100	Tốt	11	A
Ví dụ 21	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	100	Tốt	11,1	A
Ví dụ 22	Ôn định 7 ngày sau khi điều chế dung dịch	100	Tốt	10,9	A
Ví dụ	Ôn định 7 ngày sau khi	100	Tốt	11,8	A

23	điều chế dung dịch				
Ví dụ	Ôn định 7 ngày sau khi				
24	điều chế dung dịch	100	Tốt	11,2	A

Rõ ràng từ kết quả trên, chế phẩm xử lý khắc ăn mòn ở các ví dụ 19 đến 24 mỗi chế phẩm có nồng độ ion permanganat bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L, và có lượng bổ sung muối magie khan 0,1 đến 1mol/L được xác định là có độ ổn định tốt. Hơn nữa, màng mạ thu được bằng cách tiến hành xử lý khắc ăn mòn bằng cách sử dụng các chế phẩm có độ phủ cao, hình thức đẹp, và có độ bám dính tốt.

#### Ví dụ 25

Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn chứa các thành phần với lượng được thể hiện trong bảng 12 được điều chế theo cách tương tự như trong các ví dụ 7 đến 12, và trọng lượng riêng của chế phẩm ngay sau khi điều chế dung dịch được đo.

Bảng 12

Lượng bổ sung (mol/L)	Natri permanganat (VII)	0,07
	Axit metan sulfonic	4
	Axit sulfuric	8
Trọng lượng riêng (ngay sau khi điều chế dung dịch)		1,58

Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn được giữ yên trong áp suất ở 25°C trong 48 giờ, và sự hóa đặc bằng nhiệt được tiến hành trên dung dịch có thể tích tăng đến 109% theo thể tích ngay sau khi điều chế dung dịch. Trọng lượng riêng của chế phẩm sau khi hóa đặc bằng nhiệt sau đó được đo. Theo trọng lượng riêng đo được, tỷ lệ thể tích của chế phẩm sau khi xử lý nhiệt thu được theo thể tích của chế phẩm ngay sau khi điều chế dung dịch (100%). Bảng 13 thể hiện các kết quả.

Trong bảng này, việc thổi khí khô được thể hiện trong cột điều kiện gia nhiệt là sự xử lý thổi khí khô, bước xử lý được tạo ra do sử dụng silicagel và canxi clorua, ở tốc độ thổi 1,0 L/m vào chế phẩm xử lý khắc ăn mòn. Xử lý nhiệt được tiến hành trong

điều kiện áp suất khí quyển hoặc áp suất giảm 0,07 MPa.

Bảng 13

	Điều kiện gia nhiệt				Trọng lượng riêng	Thể tích (%)
	Nhiệt độ (°C)	Thời gian xử lý (giờ)	Thổi khí khô	Khí quyển (MPa)		
Trước xử lý (dung dịch được giữ ở 25°C trong 48 giờ)					1,53	109
Ví dụ thử nghiệm 1	70	60	Không thổi khí khô	0,10 (áp suất khí quyển)	1,58	100
Ví dụ thử nghiệm 2			Thổi khí khô	0,07	1,59	98
Ví dụ thử nghiệm 3			Không thổi khí khô	0,10 (áp suất khí quyển)	1,59	98
Ví dụ thử nghiệm 4			Thổi khí khô	0,07	1,61	95
Ví dụ thử nghiệm 5	90	6	Không thổi khí khô	0,10 (áp suất khí quyển)	1,58	100

Rõ ràng từ kết quả trên, khi so sánh với trọng lượng riêng trước khi xử lý nhiệt, trọng lượng riêng thu được sau khi xử lý nhiệt ở nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn 70°C tăng lên, và tác dụng của việc hóa đặc chế phẩm xử lý khắc ăn mòn, mà thể tích của nó tăng lên do sự hấp thu độ ẩm, đã được thừa nhận. Hơn nữa, xu hướng quan sát được trong đó hiệu quả nồng độ tăng lên khi nhiệt độ xử lý cao, và sự kết hợp sử dụng thổi khí khô hoặc xử lý nhiệt trong điều kiện áp suất giảm được xác nhận là bảo đảm sự hóa đặc hiệu quả.

Ví dụ 26

Dung dịch thử nghiệm chứa các thành phần với lượng được thể hiện trong bảng 14 được điều chế.

Bảng 14

Lượng bổ sung (mol/L)	Manganat sulfat (II)	0,07
	Axit metan sulfonic	4
	Axit sulfuric	8

Bằng cách sử dụng thiết bị tạo khí ozon có giá trị thương mại, khí ozon được thổi vào dung dịch thử nghiệm (1L) trong 1 giờ, và nồng độ của ion permanganat sinh ra trong dung dịch thu được bằng cách chuẩn độ axit ascobic. Năng suất khí ozon là 200 mg/h hoặc 1000 mg/h, và lượng thổi là 2 L/phút.

Khí ozon được thổi bằng cách sử dụng một trong các phương pháp dưới đây: phương pháp thổi khí ozon bằng cách sử dụng ống thủy tinh có đường kính đầu ống 1,5mm (sục khí toàn diện) hoặc phương pháp thổi khí ozon dưới dạng các vi bong bằng cách bố trí đá bọt có đường kính khoảng 30µm (sự sục khí vi lượng) ở đuôi ống thủy tinh.

Đối với thử nghiệm so sánh, nồng độ ion permanganat thu được bằng cách thổi khí ở tốc độ dòng khí 2 L/phút trong 1 giờ thay cho khí ozon được đo trong dung dịch. Bảng 15 thể hiện kết quả thổi khí.

Bảng 15

	Năng suất ozon (mg/H)	Nhiệt độ xử lý (°C)	Phương pháp sục khí	Nồng độ ion permanganat (mg/L)
Ví dụ thử nghiệm 1	200	25	Sục khí toàn diện	1,5
Ví dụ thử nghiệm 2			Sục khí vi lượng	7,5
Ví dụ thử nghiệm 3		50	Sục khí vi lượng	12
Ví dụ thử nghiệm 4		70	Sục khí vi lượng	15
Ví dụ thử nghiệm 5	1000	25	Sục khí toàn diện	7,5
Ví dụ thử nghiệm 6			Sục khí vi lượng	37,5
Ví dụ thử nghiệm 7		50	Sục khí vi lượng	60

Ví dụ thử nghiệm 8		70	Sục khí vi lượng	75
Ví dụ thử nghiệm so sánh 1	0 (khuấy tạo khí)	25	Sục khí toàn diện	0
Ví dụ thử nghiệm so sánh 2			Sục khí vi lượng	0
Ví dụ thử nghiệm so sánh 3		50	Sục khí vi lượng	0
Ví dụ thử nghiệm so sánh 4		70	Sục khí vi lượng	0

Các kết quả trên rõ ràng cho thấy ion permanganat được sinh ra bằng cách thổi khí ozon vào dung dịch nước chứa mangan sulfat, axit metan sulfonic, và axit sulfuric. Cụ thể, năng suất ion permanganat tăng nhiều bằng cách làm tăng nhiệt độ dung dịch và thổi khí ozon dưới dạng vi bong.

Ngược lại, ion permanganat không được sinh ra khi được thổi khí dưới dạng vi bong thay cho khí ozon.

Các kết quả xác nhận là nồng độ ion permanganat bị giảm trong khi sử dụng, nồng độ này có thể tăng lên bằng cách thổi khí ozon.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa, trong đó chế phẩm này chứa dung dịch nước có nồng độ ion permanganat bằng hoặc lớn hơn 0,2mmol/L và tổng nồng độ axit bằng hoặc lớn hơn 10mol/L với giới hạn trên là 15mol/L, và
  - dung dịch nước thỏa mãn điều kiện (3) dưới đây:
    - (3) điều chỉnh lượng bổ sung của muối magie khan nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1mol/L, và
      - trong đó dung dịch nước còn tùy ý thỏa mãn ít nhất một trong các điều kiện (1) và (2) dưới đây:
        - (1) chứa axit sulfonic hữu cơ với lượng bằng hoặc lớn hơn 1,5mol/L, và
        - (2) điều chỉnh nồng độ mol ion mangan hóa trị II đến nồng độ gấp 15 lần hoặc lớn hơn so với nồng độ mol ion permanganat.
2. Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa theo điểm 1, trong đó ion permanganat được tạo ra bằng cách cho ion mangan hóa trị II phản ứng oxy hóa điện phân trong dung dịch nước.
3. Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa theo điểm 1, trong đó ion permanganat được tạo ra bằng cách hòa tan muối permanganat trong dung dịch nước.
4. Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó dung dịch nước thỏa mãn điều kiện (1) ở điểm 1, và axit sulfonic hữu cơ là axit sulfonic béo có 1 đến 5 nguyên tử cacbon.
5. Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa theo điểm 1, trong đó dung dịch nước thỏa mãn điều kiện (2) ở điểm 1, và dung dịch nước được điều chế bằng cách bổ sung muối permanganat vào dung dịch axit dạng nước chứa ion mangan hóa trị II.
6. Chế phẩm xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa theo điểm 1, trong đó muối magie khan là ít nhất một muối được chọn từ nhóm bao gồm magie sulfat khan, magie clorua khan, và magie nitrat khan.

7. Quy trình xử lý khắc ăn mòn vật liệu nhựa, trong đó quy trình này bao gồm bước cho chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6 tiếp xúc với bề mặt của vật liệu nhựa cần được xử lý.
8. Quy trình mạ vật liệu nhựa, trong đó quy trình này bao gồm bước khắc ăn mòn vật liệu nhựa bằng quy trình theo điểm 7, sau đó phun chất xúc tác mạ không điện cực, và tiếp theo là tiến hành mạ không điện cực.
9. Quy trình kiểm soát chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó quy trình này còn bao gồm bước cô đặc chế phẩm xử lý khắc ăn mòn bằng cách gia nhiệt khi thể tích của chế phẩm xử lý khắc ăn mòn gia tăng.
10. Quy trình kiểm soát chế phẩm xử lý khắc ăn mòn theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó quy trình này còn bao gồm bước thổi khí ozon vào chế phẩm xử lý khắc ăn mòn khi nồng độ ion permanganat trong chế phẩm xử lý khắc ăn mòn này bị giảm.