

(11) Patento numeris: **6754** (51) Int. Cl. (2020.01): **C23F 1/00**
C23C 18/00

(21) Paraiškos numeris: **2018 034**

(22) Paraiškos padavimo data: **2018-11-29**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2020-06-10**

(45) Patento paskelbimo data: **2020-08-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Leonas NARUŠKEVIČIUS, LT
Birutė ŠIMKŪNAITĖ-STANYNIENĖ, LT
Mykolas NARUŠKEVIČIUS, LT

(73) Patento savininkas:

VMTI fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, 02300 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Milda TUMKEVIČIENĖ, Patentinių paslaugų centras, UAB, Jono Basanavičiaus g. 11/1, LT-03108 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Rūgštaus nechrominio ėsdinimo tirpalo regeneravimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas prie plastikų paviršiaus adhezinio paruošimo prieš jų metalizavimą cheminiu ar elektrocheminiu būdu ir gali būti naudojamas pramonės srityse, kur reikalingos dekoratyvinės arba funkcinės metalų dangos ant plastikų paviršiaus. Siūlomo išradimo tikslas yra pagerinti plastikų ėsdinimo tirpalo regeneraciją, ilgainiui nekeičiant jo pagrindinės sudėties pigiausiu ir patogiausiu būdu. Tikslas pasiekiamas pro darbinės temperatūros tirpalą praleidžiant atmosferinį orą 0,1-20 l/l·min greičiu.

Išradimas priskiriamas prie plastikų paviršiaus adhezinio paruošimo prieš jų metalizavimą cheminiu ar elektrocheminiu būdu ir gali būti naudojamas pramonės srityse, kur reikalingos dekoratyvinės arba funkcinės metalų dangos ant plastikų paviršiaus.

Žinoma, kad plastikų paviršių prieš jų metalizavimą ėsdina rūgščiuose ėsdinimo tirpaluose, kuriuose oksidatorius yra Mn junginiai, ypač Mn(III) (US8603352B1, 2012; EP2792702B1, 2014; WO2013112268A3, 2018). Oksidatoriui išsieikvojant, jį reikia papildyti, o periodiškai papildant – didėja oksidacijos produktų koncentracija, dėl ko tirpalas tampa nebetinkamas naudoti.

Regeneruoti šiuos tirpalus siūloma arba elektrocheminiu būdu, įvedant į juos specialius elektrodus (WO2014077957A1, 2014; EP2792702B1, 2014; US9752241B2, 2013) arba cheminiu būdu, pridedant permanganato.

Šių būdų trūkumas yra tas, kad elektrocheminė regeneracija yra pakankamai sudėtingas procesas, reikalaujantis nemažai papildomų įrengimų, o cheminė regeneracija ilgainiui keičia pagrindinę tirpalo sudėtį ir mažiau tirpios druskos, didėjant jų koncentracijai, iškremta į nuosėdas, trikdydamos ėsdinimo procesą.

Artimiausias siūlomam išradimui yra cheminis regeneracijos būdas, apimantis ozono dujų praleidimą pro tirpalą (US8603352B1, 2012). Šis būdas ilgainiui nekeičia pagrindinės tirpalo sudėties, tačiau yra gana brangus.

Siūlomo išradimo tikslas yra pagerinti plastikų ėsdinimo tirpalo regeneraciją, ilgainiui nekeičiant jo pagrindinės sudėties pigiausiu ir patogiausiu būdu.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad pro darbinės temperatūros tirpalą praleidžiamas atmosferinis oras ne mažesniu, negu 0,1 l/min vienam tirpalo litrui greičiu.

Ėsdinimo tirpalo darbinėje temperatūroje (apie 70 °C), oro sudėtyje esančio deguonies oksidacinio potencialo pakanka, kad ėsdinimo tirpalo oksidatorių iš redukuotos formos vėl grąžintų į buvusią aukštesnio oksidacinio potencialo formą. Oro leidimas pro tirpalą naudingas dar ir tuo, kad suintensyvina tirpalo kaitą ties ėsdinamo plastiko paviršiumi, o tai ypač svarbu, kadangi oksiduojančių žemesnio valentingumo Mn junginių koncentracija ėsdinimo tirpale paprastai maža, dėl nedidelio šių junginių tirpumo.

PAVYZDŽIAI

Skirtingų ėsdinimo tirpalų paruošimui naudoja 13 M koncentracijos sieros rūgštį, kurioje ištirpina 0,05 M Mn junginių. Pagaminti tirpalai tris paras išlaikomi kambario temperatūroje. Per šį laikotarpį visų bandomųjų ėsdinimo tirpalų efektyvumas sumažėja, nes dėl nestabilumo laike sumažėja oksiduojančių komponentų koncentracijos. Ėsdinimui naudoja 30x50 mm lygaus paviršiaus ABS ir PC/ABS (PC 55 %) plastikų plokšteles. Plokšteles 15 min ėsdina 70 °C temperatūros tirpale, iki ir po oro leidimo pro 70 °C tirpalą įvairiais greičiais 12 valandų. Ėsdintojo efektyvumo įvertinimui, plokšteles po ėsdinimo nuplauna vandeniu iš čiaupo, 3 min aktyvuoja koloidiniame aktyvatoriuje ADHEMAX ACTIVATOR SF, vėl nuplauna vandeniu, akseleruoja 1 min ADHEMAX ACCELERATOR 1 tirpale ir toliau cheminiu būdu 20 min nikeliuoja tirpale ADHEMAX Ni LFS (Atotech). Gautą Ni dangą ant pavyzdžių storina elektrocheminiu būdu standartiniame rūgštaus matinio variavimo tirpale (M): CuSO_4 – 1,5; H_2SO_4 – 2,0 iki 45 – 50 mkm.

Ėsdintojo efektyvumą įvertina pagal jėgą, reikalingą atplėšti nuo plastiko stačiu kampu 1 cm pločio dangos juostelę 50 mm/min greičiu. Plokštelių ėsdinimo sąlygas ir priklausomai nuo to gautas dangos adhezijas pateikia lentelėje.

Lentelė

Ėsdintojo sudėtis, M	Adhezija, N/mm							
	Ėsdinta prieš leidžiant orą pro tirpalą		Ėsdinta po oro leidimo pro tirpalą greičiu, l/min					
			0,02		0,10		0,50	
	ABS	PC/ABS	ABS	PC/ABS	ABS	PC/ABS	ABS	PC/ABS
H_2SO_4 – 13 MnO_2 – 0,03	0,3	0,1	0,8	0,3	1,4	0,6	1,4	0,6
H_2SO_4 – 13 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,03	0,6	0,2	1,0	0,4	1,4	0,6	1,5	0,6

H ₂ SO ₄ – 13	0,2	0,0	0,8	0,1	1,6	0,7	1,6	0,6
KMnO ₄ – 0,03								

Iš lentelės duomenų matyti, kad oro leidimas pro ęsdinimo tirpalus gerina jų ęsdinamąsias savybes visais tirpalų sudėčių atvejais.

Taip pat, tirpalų ęsdinimo kokybės pagerėjimas priklauso nuo to, koku greičiu pro 70°C temperatūros tirpalą 12 val. bėgyje leidžiamas oras: padidinus greitį nuo 0,05 l/l·min iki 0,10 l/l·min adhezijos reikšmės, o tai reiškia ir ęsdinimo kokybė, pagerėja. Tolimesnis leidžiamo oro greičio didinimas žymesnės įtakos nebeturi.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Rūgštaus nechrominio plastikų ėsdinimo tirpalo regeneravimo būdas, apimantis dujų praleidimą pro ėsdinimo tirpalą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pro darbinės temperatūros tirpalą praleidžia atmosferinį orą 0,1-0,3 l/l·min greičiu.