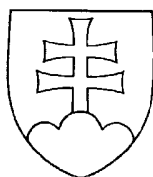


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **3423-92**
(22) Dátum podania: **18.11.1992**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **P 41 38 218.8**
(32) Dátum priority: **21.11.1991**
(33) Krajina priority: **DE**
(40) Dátum zverejnenia: **03.04.1996**
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **14.08.2000**
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

280 806

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl⁷:

C 23C 22/02
C 23C 22/05
C 23C 22/53
C 23F 11/10
C 25D 5/48

- (73) Majiteľ patentu: Ewald Dörken AG, Herdecke, DE;
(72) Pôvodca vynálezu: Burkhard Flamme, Hagen, DE;
(74) Zástupca: Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Prostriedok na konečnú úpravu pozinkovaných povrchov**

(57) Anotácia:

Prostriedok na konečnú úpravu pozinkovaných povrchov oceľových dielov, prípadne povrchov tvorených zliatinami zinku, chromátovaných alebo pasivovaných, vo forme kvapaliny, ktorý je tvorený v rozpúšťadlách rozpustenou kombináciou spojiv, kde jednou zložkou je ester kyseliny titaničitej a/alebo kyseliny zirkoničitej, a/alebo titánchelát, a/alebo zirkónchelát a druhou zložkou je organofunkčný polysiloxán, pričom hmotnostný pomer esteru kyseliny titaničitej alebo zirkoničitej, titánchelátu a zirkónchelátu alebo ich zmesi k polysiloxánom je 1 : 1 až 1 : 4, pričom ako rozpúšťadlá sa použijú organické rozpúšťadlá, ako sú alkoholy a/alebo uhl'ovodíky samotné alebo v zmesi s vodou.

Oblasť techniky

Vynález sa týka kvapalného prostriedku na konečnú úpravu pozinkovaných povrchov ocelových dielov a súčiastok, prípadne povrchov tvorených zliatinami zinku, chromátovaných alebo pasivovaných.

Doterajší stav techniky

Kvapalné prostriedky na konečnú úpravu kovových povrchov, hlavne na dielce a súčiastky, sú zo súčasného stavu techniky známe. Používajú sa najmä na úpravu povrchov, ktoré sa nelakujú a sú galvanicky pozinkované alebo mechanicky vybavené vrstvou zinku. Pod pojmom zinok sa tu chápe nielen čistý kov, ale tiež zinkové zliatiny. Takáto úprava povrchu sa vykonáva napríklad pri súčiastkach, ako sú skrutky, matice, upevňovacie elementy, kovanie a pod.

Na tento účel sú známe hlavne organické disperzie živíc, obsahujúce ochranné inhibítory korózie. Tieto prostriedky sú síce použiteľné, nedosiahne sa však s nimi spoľahlivá ochrana pozinkovaných povrchov pred koróziou po dostatočne dlhý čas.

Sú známe rovnako anorganické zmáčacie prostriedky, ktoré spravidla obsahujú kyselinu chrómovú. Tieto prostriedky nie sú žiaduce kvôli ich nepriaznivému vplyvu na životné prostredie.

Cieľom tohto vynálezu je s využitím poznatkov známeho stavu techniky navrhnuť vhodný typ zmáčacieho prostriedku na báze komponentov anorganického charakteru, ktorý by pri jednoduchom postupe aplikácie poskytol dlhodobú ochranu proti korózii a pritom bol v súlade s požiadavkami ochrany životného prostredia.

Podstata vynálezu

Túto úlohu rieši úspešne prostriedok na konečnú úpravu pozinkovaných povrchov ocelových dielov, prípadne povrchov tvorených zliatinami zinku, chromátovaných alebo pasivovaných, vo forme kvapaliny, podľa predloženého vynálezu, ktorý je tvorený v rozpúšťadlách rozpustenou kombináciou spojív, kde jednou zložkou je ester kyseliny titaničitej a/alebo kyseliny zirkoničitej, a/alebo titánchelát, a/alebo zirkónchelát a druhou zložkou je organofunkčný polysiloxán, pričom hmotnostný pomer esteru kyseliny titaničitej alebo zirkoničitej, titánchelátu a zirkónchelátu alebo ich zmesi k polysiloxánom je 1 : 1 až 1 : 4, pričom ako rozpúšťadlá sa použijú organické rozpúšťadlá, ako sú alkoholy a/alebo uhľovodíky samotné alebo v zmesi s vodou.

Výhodne je vzájomný pomer množstva esteru kyseliny titaničitej a/alebo zirkoničitej k množstvu titánchelátu a/alebo zirkónchelátu 1 : 1 a vzájomný pomer množstva tejto zmesi k množstvu polysiloxánov je 1 : 1 až 1 : 3.

Polysiloxán, ktorý je súčasťou kombinácie spojív, má výhodne koncové epoxidové skupiny.

Ako rozpúšťadlo na kombináciu spojív podľa predloženého vynálezu sa výhodne použije izopropylalkohol.

Prostriedok podľa predloženého vynálezu môže ako súčasť obsahovať mazadlo vo forme viacmocných alkoholov s voľnými hydroxylovými skupinami. Prostriedok na konečnú úpravu pozinkovaných kovových povrchov podľa tohto vynálezu tak, ako je k dispozícii na použitie, tvorí transparentný alebo zafarbený zmáčací roztok, ktorý je vhodný na úpravu pozinkovaných kovových povrchov, fosfátovaných alebo pasivovaných. Je potrebné, aby pasivácia bola bez chrómu VI. Zmäčkaním, resp. zmáčkaním pri od-

stredovaní môžu byť nanosené vrstvy s hrúbkou napríklad 1 až 6 μ . Sušenie nanosennej vrstvy prebieha výhodne pri 80 °C.

Navrhovaný prostriedok má v podstate anorganický charakter. Výhoda tohto materiálu spočíva predovšetkým v tom, že pri extrémne tenkých vrstvách je pri jeho aplikácii čas pôsobenia ochrany proti korózii prinajmenšom päť- až šesťkrát vyšší ako pri známych postupoch. Prítom nedochádza vôbec ku koróznemu poškodeniu základného kovu.

Preto je možné významnou mierou zlepšiť účinok bežne používaných metód ochrany proti korózii tým, že sa povrch vybaví dodatočne vrstvou prostriedku podľa vynálezu veľmi malej hrúbky. Nanášanie tohto materiálu sa môže vykonávať v prídavnom kúpeli bežného zariadenia na galvanické pokovovanie alebo na konci chromátovacej linky bez potreby ďalšej úpravy zariadenia.

Sušenie sa vykonáva v následne zaradených vyhrievajúcich zariadeniach za bežných teplôt.

Zvláštnou výhodou je ľahké odstraňovanie vrstiev prostriedku napríklad na častiach zariadenia, ktoré ním boli znečistené. Tieto nežiaduce povlaky sa dajú vyčistiť jednoducho v odmasťovacom alebo moriacom kúpeli. Ako zvyšok sa vytvoria anorganické soli, ktoré môžu byť odbúrané pri spracovaní odpadových vôd.

Pri použití prostriedku podľa tohto vynálezu môže byť pri chromátovaní namiesto až doteraz bežne používaného chrómu použitý chróm III. Postup s chrómom III je výhodnejší, pretože nahradzuje oveľa jedovatejší chróm VI. Nevyhovujúca stálosť chromátovania pomocou chrómu III, ktorá sa dostavuje pri bežných chromátovacích postupoch, sa podstatne vylepší, keď sa povrch následne vybaví povrchovou vrstvou prostriedku podľa tohto vynálezu. Konečný efekt je oveľa lepší, ako keď sa použije až doteraz bežný chromátovací postup s použitím chrómu VI.

Na povrchu chromátovanej vrstvy dochádza zrejme k reakcii medzi chrómom III a anorganickým podielom prostriedku podľa vynálezu. Tým sa zaistí výborné prilipnutie a pevná adhézia vrstvy prostriedku vzhľadom na podklad. Súčasne je odstránené nebezpečenstvo tvorby bublín. Pravdepodobným dôvodom je, že kryštalová voda, prítomná z chromátovania, sa spojí s použitým prostriedkom cez voľné skupiny -OH, -COOH alebo cez dusík.

Namiesto chromátovania je na úpravu kovových povrchov možné použiť tiež fosfátovanie. I v tomto prípade sa vytvára pri použití prostriedku podľa vynálezu na konečnú úpravu povrchu väzba komponentov prostriedkov na molárnu vodu fosfátovaného povrchu (tvorba hydrátových mostíkov).

Prostriedok v zložení podľa prvého variantu, obsahujúci estery kyseliny titaničitej a organofunkčné deriváty polysiloxánov v organickom rozpúšťadle, výhodne v alkohole alebo uhľovodíku, je síce použiteľný, ale je pomerne dosť citlivý na vlhkosť.

Druhý variant zloženia prostriedku podľa vynálezu, keď prostriedok podľa vynálezu tvorí estery kyseliny titaničitej, titáncheláty a organofunkčné polysiloxány a ako rozpúšťadlo je použitý alkohol a/alebo uhľovodík, prípadne v zmesi s vodou, je rovnako veľmi dobre použiteľný, prakticky nie je na vlhkosť citlivý.

Tretí variant, keď prostriedok podľa vynálezu obsahuje kombináciu titánchelátov s organofunkčnými polysiloxánmi a ako rozpúšťadlo je použitá voda, alkoholy alebo uhľovodíky, alebo zmes týchto látok, je ešte výhodnejší. Prostriedok je na vlhkosť ešte menej citlivý a poskytuje vysoko stabilné povlaky.

Obzvlášť výhodné pritom je, keď použité polysiloxány majú koncové epoxidové skupiny.

Pri voľbe takéhoto zloženia prostriedku podľa vynálezu sa zaisťujú optimálny priebeh reakcie medzi titanátmi (estery a cheláty) a upravovaným povrchom, čo vedie k dosiahnutiu optimálneho stupňa ochrany proti korózii.

V praxi sa overilo, že najvhodnejším rozpúšťadlom sa ukázal izopropanol.

Ďalšou veľkou výhodou prostriedku podľa vynálezu je skutočnosť, že do prostriedku sa môže zabudovať mazadlo vo forme viacmocných polyalkoholov s voľnými hydroxylovými skupinami.

Až doteraz bolo podľa známeho stavu techniky bežné nanášať napríklad na závitý skrutiek a matic po pozinkovaní a chromátovaní vrstvu mazadla. Takto aplikované mazadlo sa však môže ľahko zmyť, čo vedie ku škodám na životnom prostredí. Pochopiteľne prestane v takom prípade pôsobiť i požadovaný mazací efekt.

V prostriedku podľa tohto vynálezu tvorí mazadlo súčasť kúpeľa. V roztoku kúpeľa je chemicky viazané, čím sa zaisťujú vysoká stálosť spojenia a súčasne je prakticky vylúčený negatívny vplyv na životné prostredie. Pritom je významnou mierou zlepšený súčiniteľ trenia.

Vzájomný pomer esterov kyseliny titaničitej k polysiloxánom pri vyjadrení v % hmotn. je výhodne približne 1 : 2 alebo 1 : 3, alebo 1 : 4. Pritom je najvýhodnejší pomer 1 : 2.

Ďalej je výhodné upraviť pomer množstva esterov kyseliny titaničitej k množstvu titánchelátov na hodnotu 1 : 1.

Organické polysiloxány slúžia v rámci kombinácie spojív v prostriedku podľa vynálezu hlavne ako sprostredkovatelia adhezívneho pôsobenia.

Ďalšou výhodou, ktorú umožňuje použitie prostriedku podľa vynálezu, je napríklad tiež možnosť vykonávať chromátovanie pri vysokých teplotách, napríklad pri 200 °C, čím sa dosiahne vyššia stálosť a zníži sa náchylnosť na tvorbu bielej hrdze.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Kompozícia 1

20 % hmotnostných	polysiloxán
10 % hmotnostných	ester kyseliny titaničitej
70 % hmotnostných	alkohol alebo ropný uhl'ovodík

Reakcia sa vykonáva za miešania v intervale 1 sekundu až 1 hodinu.

Kompozícia 2

5 % hmotnostných	ester kyseliny titaničitej
5 % hmotnostných	titánchelát
20 % hmotnostných	polysiloxán
70 % hmotnostných	alkohol alebo ropný uhl'ovodík

Kompozícia 3

20 % hmotnostných	polysiloxán
10 % hmotnostných	titánchelát
10 - 20 % hmotnostných	alkohol
50 - 60 % hmotnostných	demineralizovaná voda

Spracovávaci postup podľa uvedeného vynálezu je možné aplikovať na zinkové povlaky na oceľových častiach, získané:

1. alkalickou elektrolytickou galvanizáciou,
2. elektrolytickou kyanidovou galvanizáciou alebo
3. elektrolytickou kyslou galvanizáciou.

Zinkové pokovovanie je možné vykonávať s použitím zjasňovačov alebo bez použitia zjasňovačov (leskutvorných prísad).

Medzi povlaky zo zinkových zliatin aplikované na oceľové časti, ktoré je možné na tento účel použiť, patrí zliatina zinku s kobaltom, niklom, železom alebo s titánom.

Zinkovými povlakmi aplikovanými mechanickým spôsobom, ktoré je možné spracovávať postupom podľa uvedeného vynálezu, sú povlaky zinkového prášku nanosené plátovaním, aplikované pomocou sklenených guľôčok a kombinácie zinkového prášku a hliníkového prášku, niklového prášku a železného prášku.

Sheradizačné cementovanie

Rovnako je možné spracovávať zinkové povlaky vytvorené zo zinkového prášku alebo z kombinácií zinkového prášku a železného prášku, aplikované teplom bubnovým nanášaním. Medzi typické časti, ktoré je možné takto spracovávať, patria také diely, ktoré sú potiahnuté zinkom uvedeným spôsobom, tvorené oceľou, ktorá môže byť potiahnutá meďou alebo mosadzou. Vstrekové odliatky zo zinku alebo hliníka je možné rovnako spracovávať priamo alebo po potiahnutí zinkom, vykonaným uvedeným postupom.

Oceľovými časťami, ktoré je možné takto spracovávať, sú za studena valcované oceľové časti, za horúca spracované oceľové časti, oceľové časti vyrobené popúšťaním, oceľ s nízkym obsahom uhlíka a oceľ s vysokou pevnosťou.

Uvedené zinkové povlaky môžu mať hrúbku v rozmedzí od 2 do 50 mikrometrov.

Ako už bolo uvedené, zinkové povrchy, ktoré sú spracované zmesami podľa uvedeného vynálezu, sú chromátované alebo pasivované zinkové povrchy. Chromátovanie je možné vykonať opláchnutím elektrolyticky alebo mechanicky potiahnutých dielov so zinkovými povlakmi alebo povlakmi zinkových zliatin bežnou vodou, aktivovaním povrchov v prípade potreby minerálnymi alebo organickými kyselinami s koncentráciou v rozmedzí od 0,1 do 20 % a ponáraním takto spracovaných dielov do chromátovacích roztokov. Teplota tohto chromátovacieho roztoku môže byť v rozmedzí od 10 °C do 80 °C, pričom hodnota pH je v rozmedzí od 1 do 6 a čas kontaktu je v rozmedzí od 1 sekundy do 1 minúty.

Pri aplikovaní spojivovej kompozície (3) obsahujúcej vodu sa chromátovaný diel usuší v peci alebo v odstredivke, potom sa ponorí alebo opláchne deionizovanou vodou ponorí sa do spojivovej kompozície (3), v prípade, že sa používa kompozícia (1) a (2), chromátované časti sa vopred usušia.

Zloženie chromátovacieho roztoku v prípade celkového objemu 100 litrov môže byť nasledujúce:

20,0 kg kyseliny chrómovej,
3,5 kg kyseliny sírovej,
50,0 kg dusitanu sodného a
voda do celkového objemu 100 litrov.

Diely je možné aktivovať 0,3 % hmotnostnými kyselinami dusičnej (20 %) pred vlastným chromátovaním.

Typicky vykonávaný proces zahŕňa ponorenie chromátovaných dielov počas 5 až 30 sekúnd pri teplote miestnosti do uvedenej kompozície s následným odstredovaním s cieľom odstrániť prebytok. V prípade použitia kompozície (3) je možné sušenie dokončiť v odstredivke.

V prípade, že sa použijú kompozície (1) a (2), sa sušenie vykonáva v peci pomocou cirkulujúceho vzduchu.

Povlak sa potom vypáli tepelným spracovaním, čo môže zahŕňať 25 minút spracovania pri 80 °C, 15 minút pri 100 °C, 10 minút pri 150 °C a 5 minút pri 200 °C, pričom všetky uvádzané teploty sa týkajú spracovávaného objektu. Výsledný povlak nemení svoje optické charakteristiky pri zinkovom povliekaní a chromatizácii, pričom sa nezistilo, žeby vodík z kompozície prenikal do základného kovu.

Táto kompozícia neobsahuje ťažké kovy. Chromátované povrchy majú rovnomerný vzhľad. Aplikovaný film je nelepivý a je bez karcinogénnych látok a látok toxických pre okolité prostredie. Často sa zlepši UV odolnosť chromátovaných vrstiev, hlavne pri čiernej chromátizácii. Rovnako sa zlepši trecí odpor, odolnosť proti poškrabaniu.

Odolnosť proti korózii sa meria testom so soľným postrekom podľa German Industrial Standard DIN 50021-SS.

Čo sa týka uvedených kompozícií, pri prvom variante (1) sa zistilo, že je relatívne citlivá na vlhkosť v prípade konečného ochranného povlaku. Pri druhom variante (2) sa prakticky neprejavuje citlivosť na vlhkosť, zatiaľ čo tretí variant (3) je ešte menej citlivejší na vlhkosť a pri jeho aplikácii sa vytvára najlepšia a najstabilnejšia väzba na spodný povlak.

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené výsledky vykonaných pokusov.

Tabuľka

Príklad	Výsledok
4 - 6 μ zink + pasivácia	aspoň 8 hod. bez korózie zinku bez povlaku podľa vynálezu
2 - 6 μ zink + pasivácia	aspoň 48 hod. bez korózie železa bez povlaku podľa vynálezu
4 - 6 μ zink + pasivácia	aspoň 120 hod. bez korózie zinku s povlakom podľa vynálezu 4 - 8 μ
4 - 6 μ zink + pasivácia	aspoň 240 hod. bez korózie železa s povlakom podľa vynálezu 4 - 8 μ
Pasivácia voľným šesťmocným chrómom	
15 - 20 μ zink + pasivácia	aspoň 48 hod. bez korózie zinku bez povlaku podľa vynálezu
15 - 20 μ zink + pasivácia	aspoň 144 hod. bez korózie železa bez povlaku podľa vynálezu
15 - 20 μ zink + pasivácia	aspoň 120 hod. bez korózie zinku s povlakom podľa vynálezu
15 - 20 μ zink + pasivácia	aspoň 240 hod. bez korózie železa s povlakom podľa vynálezu
4 - 6 μ zink + chromátovanie	aspoň 72 hod. bez korózie zinku bez povlaku podľa vynálezu
2 - 6 μ zink + chromátovanie	aspoň 120 hod. bez korózie železa bez povlaku podľa vynálezu
4 - 6 μ zink + chromátovanie	aspoň 120 hod. bez korózie zinku s povlakom podľa vynálezu
4 - 6 μ zink + chromátovanie	aspoň 240 hod. bez korózie železa s povlakom podľa vynálezu

Koniec dokumentu

Priemyselná využiteľnosť

Prostriedok podľa vynálezu je určený na povrchovú úpravu chromátovaných alebo pasivovaných pozinkovaných povrchov prvkov a dielcov z ocele. Úprava sa vykonáva zmáčaním príslušného predmetu v kvapalnom prostriedku. Súčasť kúpeľa môže tvoriť mazadlo. Výsledkom úpravy pomocou kvapalného prostriedku podľa vynálezu je vytvorenie tenkej ochrannej vrstvy, ktorá zaručuje spoľahlivú ochranu proti korózii.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prostriedok na konečnú úpravu pozinkovaných povrchov oceľových dielov, prípadne povrchov tvorených zliatinami zinku, chromátovaných alebo pasivovaných, vo forme kvapaliny, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že je tvorený v rozpúšťadlách rozpustenou kombináciou spojív, kde jednou zložkou je ester kyseliny titaničitej a/alebo

seliny zirkoničitej, a/alebo titánchelát, a/alebo zirkónchelát a druhou zložkou je organofunkčný polysiloxán, pričom hmotnostný pomer esteru kyseliny titaničitej alebo zirkoničitej, titánchelátu a zirkónchelátu alebo ich zmesi k polysiloxánom je 1 : 1 až 1 : 4, pričom ako rozpúšťadlá sa použijú organické rozpúšťadlá, ako sú alkoholy a/alebo uhľovodíky samotné alebo v zmesi s vodou.

2. Prostriedok podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vzájomný pomer množstva esteru kyseliny titaničitej a/alebo zirkoničitej k množstvu titánchelátu a/alebo zirkónchelátu je 1 : 1 a vzájomný pomer množstva tejto zmesi k množstvu polysiloxánov je 1 : 1 až 1 : 3.

3. Prostriedok podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že polysiloxán, ktorý je súčasťou kombinácie spojív, má koncové epoxidové skupiny.

4. Prostriedok podľa niektorého z nárokov 1 až 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa ako rozpúšťadlo na kombináciu spojív použije izopropylalkohol.

5. Prostriedok podľa niektorého z nárokov 1 až 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že ako súčasť obsahuje mazadlo vo forme viacmocných alkoholov s voľnými hydroxylovými skupinami.