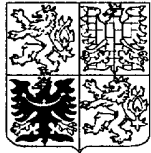


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286 708

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1995 - 2368**
(22) Přihlášeno: **23.02.1994**
(30) Právo přednosti:
15.03.1993 US 1993/031508
(40) Zveřejněno: **14.02.1996**
(Věstník č. 2/1996)
(47) Uděleno: **12.04.2000**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/US94/01980**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 94/21842**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:
C 23 C 22/36

(73) Majitel patentu:
PPG INDUSTRIES, INC.,
Pittsburgh, PA, US;

(72) Původce vynálezu:
Gray Ralph, Butler, PA, US;
Pawlik Michael J., Glenshaw, PA, US;
Prucnal Paul J., Pittsburgh, PA, US;
Baldy Christopher J., Warrendale, PA, US;

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název vynálezu:

**Způsob úpravy kovových povrchů a vodný
kyselý roztok pro nechromovou pasivaci
kovových povrchů**

(57) Anotace:

Nechromová pasivace povrchů, zejména zinku, hliníku a jejich slitin, se provádí vodným kyselým roztokem, který obsahuje alespoň jednu látku ze skupiny, zahrnující epoxyestery kyseliny fosforečné a epoxyestery kyseliny fosfonové, a dále obsahuje fluorid nebo chlorid.

CZ 286708 B6

Způsob úpravy kovových povrchů a vodný kyselý roztok pro nechromovou pasivaci kovových povrchů

5 Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu úpravy kovových povrchů a vodného kyselého roztoku pro nechromovou pasivaci kovových povrchů, zejména zinku, hliníku a jejich slitin. Zvláště se tento vynález týká vodných kyselých prostředků, které neobsahují chrom, a použití těchto přípravků pro pasivaci kovových substrátů.

Dosavadní stav techniky

15 Je známé zpracovávání kovových substrátů, zejména zinku a hliníku a jejich slitin, chrom obsahujícími kompozicemi pro inhibici koroze a napomáhání adheze následně aplikovaných potahů. I když jsou účinné, mají tyto úpravy chromem určité nevýhody.

20 Za prvé úpravy chromem mohou způsobovat žluté nebo modré zbarvení substrátu. Navíc je někdy tmavnutí substrátu pozorováno po úpravě substrátu chromem poté, co byl tento později naolejován pro tvarování nebo kluznost. Také nemůže být provedeno žádné další následující ošetření substrátu, jako je fosfatace zinku, jakmile byl kovový substrát ošetřen chromem. Toto činí chromem upravené kovy nevhodné pro použití v aplikacích ve svítcích a automobilech. Konečně, chrom je nežádoucí, protože je toxický a jeho odpady jsou obtížně likvidovatelné.

Podstata vynálezu

30 Předložený vynález se týká vodného kyselého roztoku pro úpravu kovových povrchů, způsobu úpravy kovových povrchů a kovových substrátů, upravených tímto způsobem. Výraz „kov“ je zde požíván tak, že zahrnuje zinek, hliník a jejich slitiny.

35 Vodný kyselý zpracovací roztok je tvořen sloučeninou nebo směsí sloučenin, vybraných ze třídy, zahrnující organofosfáty, které jsou epoxyestery kyseliny fosforečné, nebo organofosfonáty, které jsou epoxyestery kyseliny fosfonové, a halogenidového iontu. Tento je představován fluoridem nebo chloridem. Kovy se upravují kontaktem substrátu s kyselým zpracovacím roztokem například ponořením, nastříkáním nebo natřením válečkem.

40 Organofosfáty, použité ve vodných zpracovacích roztocích, jsou estery kyseliny fosforečné, připravené reakcí kyseliny fosforečné a epoxidu. Epoxidy, vhodné pro praktické provedení vynálezu, jsou 1,2-epoxidy, mající epoxyekvivalent alespoň 1, zejména monoepoxidy, mající 1,2-epoxyekvivalent 1 nebo polyepoxidy, mající 1,2-epoxyekvivalent 2 nebo vyšší.

45 Ilustrativní příklady monoepoxidů jsou monoglycidylethery jednosytných fenolů nebo alkoholů, jako je fenylglycidylether a butylglycidylether. Příklady polyepoxidů jsou polyglycidylethery vícesytných fenolů, které jsou preferovány, jako je polyglycidylether 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanolu (bisfenol A) a 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)izobutanu. Mimo vícesytných fenolů mohou být použity jiné cyklické polyoly, zejména cykloalifatické polyoly, jako je hydrogenovaný bisfenol A. Navíc mohou být použity polyglycidylethery polosytných alkoholů, jako je ethylenglykol, 1,2-propylenglykol a 1,4-butylenglykol. Směsi monoepoxidů a polyepoxidů je možno rovněž použít.

Organofosfonáty jsou estery kyseliny fosfonové, připravené reakcí kyseliny fosfonové a 1,2-epoxidů, jako jsou monoepoxydy a polyepoxydy, uvedené výše. Příklady vhodných fosfonových kyselin jsou ty, které mají alespoň jednu skupinu vzorce



kde substituent R představuje $-C-$, výhodně skupinu CH_2 nebo výhodně skupinu $O-CO-(CH_2)_2$. Příklady použitelných fosfonových kyselin zahrnují kyselinu 1-hydroxyethyliden-1,1-difosfonovou, karboxyethylfosfonovou kyselinu a alfa-aminomethylenfosfonové kyseliny, tj. kde substituent R představuje



jako je (2-hydroxyethyl)aminobis(methylenfosfonová) kyselina a kyselina izopropylaminobis(methylenfosfonová).

15 Aminomethylenfosfonové kyseliny jsou popsány v US patentu č. 5 034 556, sloupec 2, řádek 52 až sloupec 3, řádek 43.

Příklady vhodných organofosfonátů zahrnují estery karboxyethylenfosfonové kyseliny a butylglycidyletheru, cyklohexyldiglycidyletheru, fenylglycidyletheru a bisfenol A diglycidyletheru a jejich směsí.

20 Organofosfáty a organofosfonáty by měly být rozpustné ve vodném médiu v rozsahu alespoň 0,03 gramů na 100 gramů vody při teplotě 25 °C. Vodným médiem je míněna voda nebo voda v kombinaci s korozpouštědlem, jako je alkylether glykolu, jako je 1-methoxy-2-propanol, dimethylformamid, xylen, nebo báze, jako je amin, který může částečně nebo úplně neutralizovat organofosfáty nebo organofosfonáty pro zvýšení rozpustnosti těchto sloučenin.

30 Příklady vhodných aminů zahrnují diizopropylamin, triethylamin, dimethylethanolamin, 2-amino-2-methylpropanol. Preferován je diizopropylamin. Organofosfáty nebo organofosfonáty jsou typicky přítomny ve zpracovacím roztoku v koncentracích mezi 0,5 a 10,0 % hmotn., výhodně mezi 1,0 a 5,0 % hmotn., vztaheno na hmotnost zpracovacího roztoku.

35 Vodný zpracovací roztok také obsahuje fluoridové a chloridové ionty. Vhodné zdroje fluoridových a chloridových iontů zahrnují kyselinu fluorovodíkovou, kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu fluorokřemičitou, hydrogenfluorid sodný a hydrogenfluorid draselný. Lze též použít komplexní fluorid, obsahující sloučeniny, jako je kyselina fluorotitaničitá, kyselina fluorizirkoničitá, hexafluorotitanát draselný a hexafluorozirkonát draselný. Preferovány jsou kyselina fluorovodíková a chlorovodíková. Kyselé fluoridové nebo chloridové sloučeniny jsou přítomny ve vodném zpracovacím roztoku v množstvích v rozmezí mezi 300 až 3500 dílů na

40 milion (ppm), výhodně mezi 800 a 1200 ppm. Kyselé zpracovací roztok obsahuje hmotnostní poměr organofosfátů nebo organofosfonátů k fluoridovému nebo chloridovému iontu v rozmezí mezi 10:1 až 55:1. Dále bude kyselé zpracovací roztok typicky mít pH menší než 6, výhodně 2,0 až 5,0 a výhodněji 2,7 až 3,5. Hodnota pH může být upravena přidávkem báze, jako je hydroxid sodný. Hodnoty pH menší než 2,0 nejsou preferovány, protože snižují účinnost zpracovacího roztoku (tj. zvyšují korozi) a „spalují“ nebo působí zčernání neželezných kovových substrátů. Hladina pH nad 5,0 je méně účinná pro odolnost proti korozi.

50 Kovové substráty, kontaktované kyselým zpracovacím roztokem, zahrnují zinek, hliník a jejich slitiny a jsou výhodně neželezné. Typický zpracovací proces by měl zahrnovat čištění kovového substrátu fyzikálními nebo chemickými prostředky, jako je mechanické prostředky na bázi

alkalických látek/žíravin. Čistící proces je pak obvykle následován oplachováním vodou a kontaktováním substrátu s kyselým zpracovacím roztokem.

5 Způsobem kontaktování substrátu s kyselým zpracovacím roztokem může být ponoření, postřik nebo nanášení válečkem. Tato část může být provedena jednotlivě na dílech nebo vsádkovým způsobem nebo kontinuálním způsobem, ve kterém se substrát jako pás svitku kontaktuje se zpracovacím roztokem kontinuálním způsobem. Teplota zpracovacího roztoku je typicky od asi 15 °C do 85 °C, výhodně mezi 20 °C a 60 °C. Doba kontaktu je obvykle mezi 0,1 a 300 sekundami, výhodně 0,5 až 180 sekund.

10 Kontinuální postupy se typicky používají v průmyslu povlékání svitků a také pro válcovou pasivaci nebarvených pásů. V průmyslu výroby drátů je substrát čistěn a oplachován a pak obvykle kontaktován se zpracovacím roztokem válečkováním s chemickým nátěrem. Upravený pás se pak suší zahříváním a potom se nabarví a vypaluje obvyklými postupy pro potahování svitků.

15 Pasivace válcováním může být aplikována na čerstvě vyrobené kovová pásy ponořováním, postřikem nebo nanášením válečkem. Přebytek zpracovacího roztoku se pak odstraní typicky vymačkáním válečků, popřípadě opláchnutím vodou a následným oschnutím. Jestliže je substrát zahřát z výrobního procesu z horké taveniny, není žádná další aplikace zahřívání upravovaného substrátu vyžadována pro usnadnění sušení. Alternativně může být upravený substrát zahřát na asi 65 °C až 125 °C na 2 až 30 sekund.

25 Výhodně může být upravovaný substrát potom opláchnut vodným roztokem soli kovů alkalických zemin, jako je dusičnan kovu alkalických zemin. Příklady přijatelných dusičnanů kovů alkalických zemin zahrnují dusičnan vápenatý, dusičnan hořečnatý a dusičnan strontnatý. Preferován je dusičnan vápenatý. Použití dusičnan kovů alkalických zemin se považuje za zvyšující ochranu proti korozi u neželezných kovových substrátů tvorbou nerozpustných komplexů s přebytkem fluoridových nebo chloridových iontů. Dále může být substrát následně naolejován mazacím olejem před transportem nebo skladováním.

30 Výhody předloženého vynálezu umožňují, aby byly upravené substráty skladovány nebo dopravovány za vlhkých podmínek s minimalizací bílé rzi, pozorované u neupravených nekovových substrátů. Dále zpracovací roztoky vylučují problém chromových zpracovacích roztoků, které nejen vytvářejí obtížné problémy, ale neumožňují, aby chromem upravené substráty byly následně upraveny a nabarveny. Typicky pasivaci chromem je obtížné odstranit a jestliže není zcela odstraněna, vede k selhání adheze u následně aplikovaných úprav a potahů. Nárokový kyselý zpracovací roztok může být následně zpracován se sloučeninami, jako je fosforečnan zinečnatý a podobně, a následně potažen běžnými potahy konečných úprav.

40 Předložený vynález je dále ilustrován následujícími neomezujícími příklady. Všechny díly jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

45 Příklady provedení vynálezu

Následující příklady představují přípravu organofosfátů a organofosfonátů, vytvořených reakcí kyseliny fosforečné nebo fosfonové a epoxidu, jakož i přípravu následného oplachovacího roztoku dusičnanu vápenatého. Zpracování roztoky se pak formulují s organofosfáty a organofosfonáty různých epoxidů a kyselinou fluorovodíkovou, chlorovodíkovou nebo fluorokřemičitou. Galvanizované ocelové panely pak byly upraveny zpracovacími roztoky a hodnoceny na odolnost vůči vlhkosti a korozi.

Příklad A

Příprava EPON 828 organofosfátu

5 Diizopropylaminová sůl esteru kyseliny fosforečné a bisfenol A diglycidyletheru (EPON 828 dostupný od Shell Chemical Company) byla vyrobena nejprve umístěním 67,6 g 85% kyseliny fosforečné do 2litrové baňky pod dusíkem. Atmosféra dusíku byla udržována během reakce. Potom byl přidán 1-methoxy-2-propanol (67,6 g). Směs se zahřeje na 120 °C a pak se přidá 332,4 gramů EPONu 828, předem smíšeného s 1-methoxy-2-propanolem (85 až 15 hmotn. poměr), během 30 minut. Teplota reakční směsi se udržuje na 120 °C. Když je přídavek kompletní, udržuje se teplota na 120 °C dalších 30 minut a pak se přidá 63,4 gramů deionizované vody během 5 minut. Když je přidávání vody ukončeno, udržuje se směs 2 hodiny pod refluxem (106 °C) a pak se ochladí na 70 °C. Předem roztavený diizopropanolamin (100,6 g) se pak přidá k reakční směsi při 70 °C a reakční směs se míchá 15 minut. pH reakční směsi se upraví na 6,0 15 přídavkem malých množství diizopropylaminu. Reakční směs se pak dále zředí dalšími 309,7 g deionizované vody.

Příklad B

20

Příprava fenylglycidyletherorganofosfonátu

Organofosfonát fenylglycidyletheru se vyrobí nejprve vložením následujících složek do 3litrové, 4hrdlé baňky s kulatým dnem, opatřené teploměrem, míchadlem z nerezové oceli, přívodem dusíku, topným pláštěm a zpětným chladičem:

25 kyselina karboxyethylfosfonová	154 gramů
dimethylformamid	100 gramů

30 Když byl získán čirý roztok při 50 °C, byla přidána směs 300 gramů fenylglycidyletheru během 1,5 hodiny při udržování reakční teploty na 55 až 60 °C ledovou lázní. Roztok byl zahříván na 100 °C a udržován na 100 °C po 3,5 hodiny. Pak byla stanovena hmotnost epoxidového ekvivalentu 1882 a hodnota kyselosti 164 mg KOH/g vzorku. Další 4 hodiny při zahřívání na 100 °C byl epoxyekvivalent 1937.

35

Příklad C

Příprava EPON 828 organofosfonátu

40 Organofosfonát EPON 828 byl vyroben vložením 154 gramů kyseliny karboxethylfosfonové a 154 g 1-methoxy-2-propanolu do 3litrové, 4hrdlé baňky s kulatým dnem, opatřené teploměrem, míchadlem z nerezové oceli, topným pláštěm a zpětným chladičem. Když byl získán čirý roztok při 50 °C, byla během třiceti minut přidána směs 378 gramů EPONU 828 a 50 gramů 1-methoxy-2-propanolu při udržování teploty mezi 50–60 °C ledovou lázní. Roztok se udržoval 45 zahříváný dalších 1,5 hodiny a pak následoval poslední přídavek EPON 828 směsi. Roztok byl pak zahřát na 100 °C a udržován 1,5 hodiny, pak bylo přidáno dalších 100 gramů 1-methoxy-2-propanolu pro upravení viskozity. Roztok byl udržován zahříváný další 2,5 hodiny a měl hmotnostní epoxidový ekvivalent 18 000 a hodnotu kyselosti 98,3 mg KOH/mg vzorku.

Příklad D

Příprava roztoku dusičnanu vápenatého pro následné oplachování

- 5 Roztok pro následné oplachování byl vyroben přidavkem 4,7 g hydrátu dusičnanu vápenatého do 1 litru deionizované vody. Roztok obsahuje 100 ppm vápníku a má pH 5,7.

Příklad 1

10

Příprava zpracovacího roztoku EPON 828 organofosfátu a kyseliny fluorovodíkové

- 15 Vodný roztok organofosfátu z příkladu 1 byl připraven přidavkem, za míchání, 101,5 gramů reakčního produktu z příkladu A do 1 litru deionizované vody. Koncentrace organofosfátu byla 5 procent hmotnostních, vztaženo na hmotnost roztoku. Kyselý úpravárenský roztok byl připraven přidavkem 1,95 gramů 49% hmotn. kyseliny fluorovodíkové k roztoku organofosfátu pro výrobu lázně, která obsahovala 900 ppm fluoridu při pH 3,0.

20 Příklad 2

Příprava zpracovacího roztoku, obsahujícího EPON 828 organofosfát a kyselinu chlorovodíkovou

- 25 Byl opakován příklad 1 s tím rozdílem, že kyselina fluorovodíková byla vynechána a bylo přidáno 2,7 gramů 37% kyseliny chlorovodíkové do 1 litru 5% roztoku organofosfátu. Výsledný roztok obsahuje 950 ppm chloridu a má pH 2,9.

30 Příklad 3

Příprava kyselého zpracovacího roztoku, obsahujícího EPON 828 organofosfát a kyselinu fluorokřemičitou

- 35 Byl opakován příklad 1 s tím rozdílem, že kyselina fluorovodíková byla vynechána a bylo přidáno 2,6 gramů 23% kyseliny fluorokřemičité do 1 litru 3% roztoku organofosfátu. Výsledný roztok obsahuje 950 ppm fluoridu a má pH 4,2.

40 Příklad 4

Příprava zpracovacího roztoku, obsahujícího EPON 1031 organofosfát a kyselinu fluorokřemičitou

- 45 Byl opakován příklad A s tím rozdílem, že EPON 828 ester kyseliny fosforečné byl nahrazen EPON 1031 esterem kyseliny fosforečné (kterým je tetraglycidylether, dostupný od Schell Chemical Company). Vodný roztok organofosfátu byl pak připraven přidavkem, za míchání, 40,3 gramů (hmotnost roztoku) esteru kyseliny fosforečné a EPONu 1031 do 1 litru deionizované vody. Koncentrace organofosfátu byla 2 procenta hmotn., vztaženo na hmotnost roztoku. Kyselý zpracovací roztok byl pak připraven přidavkem 2,6 gramů 23% kyseliny fluorokřemičité
50 k roztoku organofosfátu za vzniku roztoku, který obsahuje 950 ppm fluoridu při pH 2,9.

Příklad 5

Příprava zpracovacího roztoku, obsahujícího EPIREZ 5022 organofosfát a kyselina fluoro-
křemičitou

5

Opakuje se příklad A s tím rozdílem, že ester kyseliny fosforečné a EPONu 828 se nahradí esterem kyseliny fosforečné a EPIREzu 5022 (který je diglycidyletherem 1,4-butandiolu, dostupným od Shell Chemical Company) a 99,1 gramů kyseliny fosforečné. Vodný roztok organofosfátu se pak připraví přidavkem, za míchání, 64,7 g (hmotnost roztoku) EPIREZ 5022 reakčního produktu k 1 litru deionizované vody. Koncentrace organofosfátu byl 3 % hmotn., vztaženo na hmotnost roztoku. Kyselý zpracovací roztok pak byl připraven přidavkem 2,6 gramů 23% kyseliny fluorokřemičité k roztoku organofosfátu za vzniku roztoku, který obsahuje 950 ppm při pH 4,9.

15

Příklad 6

Příprava zpracovacího roztoku, obsahujícího EPONEX 1511 organofosfát a kyselinu fluoro-
vodíkovou

20

Opakuje se příklad A s tím rozdílem, že ester kyseliny fosforečné a EPONu 828 se nahradí diglycidyletherem EPONEXu 1511 (který je hydrogenovaným bisfenol A diglycidyletherem, dostupným od Shell Chemical Company). Vodný roztok organofosfátu se pak připraví přidavkem, za míchání, 105,7 g (hmotnost roztoku) reakčního produktu EPONEXu 1511 do 1 litru deionizované vody. Koncentrace organofosfátu byla 5 % hmotn., vztaženo na hmotnost roztoku. Kyselý úpravárenský roztok pak byl připraven přidavkem 3,3 gramů 49% kyseliny fluorovodíkové k roztoku organofosfátu za vzniku roztoku, který obsahuje 3300 ppm při pH 2,9.

25

30 Příklad 7

Příprava zpracovacího roztoku, obsahujícího EPON 828 organofosfonát a kyselinu fluoro-
křemičitou

35

Vodný roztok organofosfonátu z příkladu C byl připraven přidavkem, za míchání, 20,9 g (hmotnost roztoku) reakčního produktu z příkladu B do 1 litru deionizované vody. Koncentrace organofosfonátu byla 1,5 procent hmotn. vztaženo na hmotnost roztoku. Kyselý zpracovací roztok byl pak připraven přidavkem 2,6 gramů kyseliny fluorokřemičité a 5,0 gramů diizopropylaminu k organofosfonátovému roztoku za vzniku roztoku, obsahujícího 950 ppm fluoridu při pH 3,6.

40

Příklad 8

45 Příprava zpracovacího roztoku, obsahujícího fenylglycidyletherorganofosfonát a kyselinu fluoro-
křemičitou

Vodný roztok organofosfonátu z příkladu B byl připraven přidavkem, za míchání, 18,3 gramů (hmotnost roztoku) reakčního produktu fenylglycidyletheru a 5 gramů diizopropanolaminu k 1 litru deionizované vody. Koncentrace organofosfonátu byla 1,5 procent hmotn., vztaženo na hmotnost roztoku. Kyselý zpracovací roztok byl pak připraven přidavkem 2,6 gramů 23% kyseliny fluorovodíkové k roztoku organofosfonátu za vzniku roztoku, který obsahuje 950 ppm fluoridu při pH 4,0.

50

Příklad 9

Příprava zpracovacího roztoku, obsahujícího EPON 1031 organofosfonát a kyselinu trifluorkřemičitou

5

Opakuje se příklad C s tím rozdílem, že byly EPON 828 a dimethylformamid vypuštěny a nahrazeny 176 gramy EPONu 1031 a 154 gramy 1-methoxy-2-propanolu. Pak byl připraven vodný roztok organofosfonátu přidavkem, za míchání, 30 gramů (hmotnost roztoku) reakčního produktu EPONu 1031 a 7,25 gramů diizopropylaminu k 1 litru deionizované vody. Koncentrace organofosfonátu byla 1,5 % hmotn., vztaženo na hmotnost roztoku. Roztok kyselá lázně pak byl připraven přidavkem 3,25 gramů 23% kyseliny fluorokřemičité k roztoku organofosfonátu za vzniku lázně, obsahující 1190 ppm fluoridu při hodnotě pH 4,1.

10

Výsledky testu odolnosti k vlhkosti

15

Ponorem galvanizované panely byly ponořeny do kyselých zpracovacích roztoků z příkladů, popraných výše, při teplotě 60 °C na 5 sekund. Panely byly odstraněny z lázně a ponechány projít stíracími válečky pro odstranění přebytku roztoku. Zpracované panely pak byly podrobeny testu za přítomnosti vlhkosti ve QCT komůrce. Odolnost vůči vlhkosti byla stanovena za použití zpracovaných panelů jako stropu komory s vlhkostí s ošetřenou stranou obrácenou dovnitř. Hladina vody ve výšce 0,058 m byla umístěna 0,076 až 0,127 m pod zpracovaným panelem. QCT test byl proveden vystavením panelů v úhlu 30° od vertikální polohy a při teplotě 54 °C. Účinnost byla měřena s ohledem na procenta bílé koroze, zabarvující zpracovaný panel po době vystavení /v hodinách/, uvedené v tabulce.

25

Příklad	popis	doba expozice	% vybarvení
1	EPON 828 organofosfát a HF	24	2
2	EPON 828 organofosfát a HCl	24	30
3	EPON 828 organofosfát a H ₂ SiF ₆	24	2
4	EPON 1031 organofosfát a H ₂ SiF ₆	4	2
5	EPIREZ 5022 organofosfát a H ₂ SiF ₆	24	95
6	EPONEX 1511 organofosfát a HF	24	1
7	EPON 828 organofosfonát a H ₂ SiF ₆	24	30
8	fenylglycidylether organofosfonát a H ₂ SiF ₆	24	65
9	EPON 1031 organofosfonát a H ₂ SiF ₆	4	5
10	příklad 3 s dusičnanem vápenatým po oplachu ¹	24	1
11	příklad 1 po olejování ²	48	0
	kontrola ³	2	100
	kontrola ⁴	24	3

¹ponorem galvanizovaný panel byl umístěn v kyselém zpracovacím roztoku, popsaném v příkladu 3, při teplotě 140 °C po 5 sekund. Panel byl odstraněn z lázně a postříkán opláchnut 70 °C teplým roztokem dusičnanu vápenatého, popsaným jako oplachový roztok v příkladu C. Po opláchnutí dusičnanem vápenatým panel prošel stíracím válečkem pro odstranění přebytku roztoku, byl sušen a podroben testu odolnosti k vlhkosti.

30

²Ponorem galvanizovaný panel byl ponořen do zpracovacího roztoku, popsaného v příkladu 1, při 140 °C na 5 sekund. Panel byl odstraněn z lázně, prošel stíracími válečky pro odstranění přebytku roztoku a byl sušen. Panel byl naolejován za použití papírového ručníku pomocí mazadla Rustillo DW924HF, dostupného od Burmah-Castrol, Inc.

35

³Ponorem galvanizovaný panel nebyl podroben pasivaci.

⁴Ponorem galvanizovaný panel byl pasivován roztokem, obsahujícím chrom, JMEO10, dostupný od Chemfil Corp. Ponorem galvanizovaný panel byl ponořen do 2,5 až 3% obj. roztoku JME0100 na 0,5 až 5 sekund při teplotě mezi 25 a 90 °C. Panel prošel stíracími válečky pro odstranění přebytku roztoku pro úpravu a následně byl podroben testu odolnosti k vlhkosti.

Výsledky testu stohování za vlhka při teplotě místnosti

Ponorem galvanizované panely byly ponořeny do kyselých zpracovacích roztoků z příkladů popsanych výše při teplotě 60 °C na 5 sekund. Panely byly vyňaty z lázně a ponechány projít stíracími válečky pro odstranění přebytku roztoku. Ošetřené panely byly podrobeny při teplotě místnosti testu stohování, který byl proveden zamlžením jedné strany panelu jemnou mlhou deionizované vody a umístěním dalšího stejného panelu na vrchu zamlženého panelu. Vrch tohoto panelu byl pak zamlžen a způsob byl opakován až byl získán stoh deseti panelů. Stoh panelů byl umístěn pod hmotnost 4,5 kg (10 liber) a ponechán na sobě po dobu 1 týdne při teplotě 70 °C. Po jednom týdnu byly všechny panely umístěné ve stohu hodnoceny na procenta bílé koroze na povrchu, byly znovu zamlženy, stahovány a znovu testovány, jak je popsáno výše. Hodnocení byla prováděna v jednotýdenních intervalech, dokud pět z deseti panelů v dané sadě nemělo více než 10 % povrchu pokryto bílou rzí.

Popis	doba (týdny)	% zbarvení
Příklad 1 EPON 828 organofosfát a MF	1	35
Příklad 1 s oplachovacím roztokem dusičnanu vápenatého	4	10
Příklad 1 po naolejování ²	6	3
Příklad 1 po oplachu deionizovanou vodou	1	20
kontrola ³	1	100
kontrola ⁴	2	15
kontrola ⁶	1	5
kontrola ⁷	1	100
elektro galvanizovaný substrát ⁸	1	10
galfan substrát ⁹	5	10
galvanneal substrát ¹⁰	4	10
galvalume substrát ¹¹	8	2

⁵Ponorem galvanizovaný panel byl ponořen do zpracovacího roztoku, popsaného v příkladu 1, při 140 °C na 5 sekund. Panel byl odstraněn z lázně, postřikem opláchnut deionizovanou vodou, prošel stíracími válečky pro odstranění přebytečného roztoku a byl sušen.

⁶Ponorem galvanizovaný panel, který byl naolejován za použití papírového ručníku mazadlem Rustillo DW924HF.

⁷Ponorem galvanizovaný panel, který byl postřikem opláchnut 70 °C teplým roztokem dusičnanu vápenatého, popsaným v příkladu C, a sušen.

⁸Slitina zinek–hliník dostupná od Weirton Steel, ve které je zinek uložen ze solné lázně elektrolytický.

⁹Slitina zinek–hliník dostupná od Weirton Steel, ve které je vysoký obsah zinku.

¹⁰Slitina zinek–železo dostupná od Weirton Steel.

¹¹Slitina zinek–hliník dostupná od USX Steel.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

- 10 1. Způsob úpravy kovových povrchů, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje uvedení kovového povrchu do styku s vodným kyselým, chrom neobsahujícím pasivačním roztokem, který obsahuje
- 15 a) sloučeninu nebo směs sloučenin, vybraných ze třídy, zahrnující organofosfáty, které jsou epoxyestery fosforečné kyseliny, a organofosfonáty, které jsou epoxyestery fosfonové kyseliny, a
- b) fluoridový nebo chloridový iont.
- 20 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kovový povrch je neželezný.
3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kovovým povrchem je zinek, hliník nebo jejich slitina.
- 25 4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se povrch poté opláchne vodným médiem.
5. Způsob podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vodným médiem je vodný roztok soli kovu alkalické zeminy.
- 30 6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že solí kovu alkalické zeminy je dusičnan kovu alkalické zeminy.
7. Způsob podle nároku 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dusičnanem kovu alkalické zeminy je dusičnan vápenatý.
- 35 8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že takto upravený povrch kovu se dále ošetří mazacím olejem.
- 40 9. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že povrchem je nepřetržitý pás kovu, přičemž tento se uvádí do kontaktu s lázní zpracovacího roztoku.
- 45 10. Vodný kyselý roztok pro nechromovou pasivaci kovových povrchů, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje
- a) sloučeninu nebo směs sloučenin, vybraných ze třídy, zahrnující organofosfáty, které jsou epoxyestery fosforečné kyseliny, a organofosfonáty, které jsou epoxyestery fosfonové kyseliny, a
- 50 b) fluoridový nebo chloridový iont.
11. Vodný kyselý roztok podle nároku 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že epoxyester je odvozen od 1,2–epoxysloučeniny, obsahující dvě nebo více epoxyskupin.

12. Vodný kyselý roztok podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že epoxyester je odvozen od 1,2-epoxysloučeniny, mající alespoň jednu epoxyskupinu.

5 13. Vodný kyselý roztok podle kteréhokoliv z nároků 10 až 12, **vyznačující se tím**, že epoxyester obsahuje aromatickou skupinu.

14. Vodný kyselý roztok podle kteréhokoliv z nároků 10 až 12, **vyznačující se tím**, že epoxysloučenina, použitá při tvorbě epoxyesterů, obsahuje cykloalifatickou skupinu.

10 15. Vodný kyselý roztok podle kteréhokoliv z nároků 10 až 14, **vyznačující se tím**, že fosfonovou kyselinou je alfa-karboxyethylenfosfonová kyselina, mající alespoň jednu skupinu vzorce



16. Vodný kyselý roztok podle kteréhokoliv z nároků 10 až 15, **vyznačující se tím**, že roztok obsahuje fluoridový iont.

20 17. Vodný kyselý roztok podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že zdrojem fluoridového iontu je kyselina fluorokřemičitá.

25 18. Vodný kyselý roztok podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že zdrojem fluoridového iontu je fluorovodík.

19. Vodný kyselý roztok podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že má pH v rozmezí od 2,0 do 5,0.

30 20. Vodný kyselý roztok podle kteréhokoliv z nároků 10 až 19, **vyznačující se tím**, že epoxyestery jsou alespoň částečně neutralizovány aminem.

35 21. Vodný kyselý roztok podle kteréhokoliv z nároků 10 až 20, **vyznačující se tím**, že hmotnostní poměr epoxyesteru k fluoridovému nebo chloridovému iontu je v rozmezí mezi 10:1 a 55:1.

40

Konec dokumentu
