



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 201 900

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 12 78
(21) PV 9102-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 23 F 15/00

(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 24 02 83

(75)
Autor vynálezu SVOBODA BOHUMIL ing. CSc., PARDUBICE
RŮŽIČKOVÁ JIŘINA ing., PARDUBICE
HÁJKOVÁ BOHUSLAVA RNDr., PARDUBICE
HAUSVATER KAREL, BRNO

(54) Způsob antikoroziční úpravy kovových podkladů pod práškové nátěrové hmoty

Vynález se týká antikoroziční úpravy kovových povrchů před nanášením práškových nátěrových hmot. Úprava jednak zabráňuje korozi kovového podkladu a jednak poskytuje možnost dosáhnout větších tloušťek ochranných vrstev i na hranách upravovaných předmětů.

Práškové nátěrové hmoty se používají pro jednovrstvou úpravu kovových podkladů. Podle typu pojiva se dělí na termosety a termoplasty. Termosetické typy se při zvýšených teplotách vytvrzují, přičemž nanosená prášková vrstva se nejprve roztaví a postupně vytvrdí. Příkladem těchto práškových nátěrových hmot jsou hmoty epoxidové vytvrzované aminickými tvrdidly nebo anhydridy dikarboxylových kyselin, popřípadě kyselými vícefunkčními estery polyolů a dikarboxylových kyselin nebo polyesterů obsahujícími minimálně dvě COOH-skupiny v molekule. Jsou známy i kombinace bázičkových a kyselých tvrdidel.

Další skupinou jsou práškové nátěrové hmoty polyesterové na bázi nasycených i nenasycených polyesterů vytvrzované výšemolekulárními aminosloučeninami, např. hexakismetoxy-melaninovou pryskyřicí nebo guanaminovými pryskyřicemi, popřípadě v kombinaci se vhodnými typy katalyzátorů urychlujícími průběh vytvrzování (čs. autorská osvědčení č. 177642, 174613, 173876, 162587, 173102, 166330 a 170863).

Jiným typem práškových nátěrových hmot jsou akrylátové hmoty odpovídající způsobem vytvrzování shora uvedeným typům.

Termoplastické prášky tvoří povlak pouze roztavením práškové vrstvy, která tvoří

po ochlazení ochranný film. Jsou to např. prášky polyetylenové, polypropylenové, polyamidové a další. Ochranné filmy z práškových nátěrových hmot všech typů nejsou dokonale homogenní. Obsahují vždy mikrobublinky, mikropóry, tedy prostory ve hmotě nanesené vrstvy, které zvyšují prostup kapalin. S klesající tloušťkou vrstvy vzrůstá významnost uvedených heterogenit z hlediska ochrany kovového podkladu v agresivním prostředí, popřípadě na venkovní povětrnosti. Z tohoto důvodu se upravují povrchy kovových předmětů chemicky tak, aby se dosáhlo alespoň částečné antikorozi ochrany a popřípadě současně zvýšení adheze ochranných vrstev k podkladům. Obvykle jde o fosfátování povrchů ve vodných lázních. Struktura těchto povrchů avšak ovlivňuje především adhezi nátěrů. Nejvhodnější je tzv. středně krystalická vrstva vytvořená pomocí Zn-Fe-fosfátů. Výhodné je i chromátování povrchů, které je však spojeno s obtížnou likvidací odpadních vod. Řada aplikací však dokazuje, že ani tyto způsoby úpravy plně nevyhovují pro nátěry vystavené agresivnějším prostředí nebo prostředí obsahujícímu vodné roztoky NaCl. Při opravách poškozených nátěrů není prakticky vůbec možné korozi narušený podklad vhodně opravit fosfatizací. Uvedené problémy se netýkají jen podkladů železných a ocelových, ale i dalších kovových podkladů, např. hliníku a jeho slitin. Většina práškových nátěrových hmot aplikovaných na železné a ocelové podklady má obtížně řešitelný defekt, kterým je stahování nátěru s hran. Projevuje se tím, že tloušťka nátěru na hranách bývá dokonce nižší než 30 % tloušťky na plochách. Tento defekt je způsobován především povrchovým napětím taveniny práškové nátěrové hmoty v první fázi vystavení zvýšené teplotě. Postupné zvyšování teploty sice může kryvost na hranách zvýšit, avšak povrch je horší, vznikají estetické defekty označované např. jako pomerančová struktura, mikro-nebo makrovrásnění povrchu apod.

Uvedené jevy jsou obvykle provázány i zvýšením tvorby kráterků na povrchu a vznikem mikroheterogenit v hmotě nátěru.

Je známa celá řada vypalovacích nátěrových hmot, které mají částečně i antikorozi účinky a které se používají v běžné nátěrové technice při formulaci nátěrových systémů se zvýšenou odolností proti korozi. Jsou to např. nátěrové hmoty kyselinotvrditelné nebo vytvrzované za zvýšených teplot, které obsahují antikorozi pigmenty, např. Zn-chromáty. Jsou obvykle označovány jako "primer" (Corrosion 14 (1958), X, č. 10, str. 484t; Ind. Lack. Betrieb, 28, (1960), č. 11., str. 352; Ind. Fin. 36, (1960) č. 8, str. 60).

Jsou známé nátěrové hmoty disperzní vytvrzované chromanem nebo dvojjchromanem amonným a/nebo kyselinou chromovou, které jsou určeny pouze jako jednovrstvá povrchová úprava pro podklady se zvýšenou teplotou, které mají schopnost chránit i částečně zrezivělé povrchy. V čs. autorských osvědčeních č. 183253 a 190263 se uvádí kompozice, které jsou určeny především pro povrchovou úpravu dřeva, jsou však tvrditelné i chromany. Jedná se o bezoplachové nátěrové hmoty, které spojují chemickou úpravu kovových povrchů s tvorbou nátěrů, a to především po vytvrzení za zvýšené teploty. Doporučují se např. pro povrchovou úpravu výfuků motorových vozidel, horkovodního potrubí apod.

Nyní bylo zjištěno, že shora popsané závady ochranných povlaků se odstraní, použijeli se k základní úpravě kovových povrchů postup podle vynálezu, jehož předmětem je způsob antikorozi úpravy kovových podkladů pod práškové nátěrové hmoty s možností dosažení zvýšené kryvosti hran. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že se na upravovaný podklad nejprve nanese směs připravená homogenizací 20 až 60%ní vodné emulze 45 až 80%ního xylenového nebo xylenbutanolového roztoku epoxyesterové pryskyřice na bázi dianu a nenasycených mastných kyselin o počtu uhlíkových atomů 16 až 18 s 5 až 30 % obj., vztaženo na objem emulze, 10 až 30%ního vodného roztoku dvojjchromanu sodného, draselného nebo amonného či jejich směsí. Potom se nanesený povlak vysuší a vytvrdí při teplotách 18 až 500 °C. Epoxyesterovou pryskyřici lze použít také v kombinaci s 20 až 40 hmot. % melaminformaldehydové pryskyřice, případně se ve směsi zhomogenizuje ještě až 40 % obj., vztaženo na objem pryskyřičných složek, pigmentů a/nebo plniv. Jako pigmenty se s výhodou použijí zmagnetizované kysličníky železa v množství nejvýše 20 % obj. a/nebo zásadité chromany zinečnaté v množství nejvýše 40 % obj.

Způsob antikorozi úpravy podle vynálezu podstatně zvyšuje odolnost povlaků z práškových nátěrových hmot proti povětrnosti a proti vodě (i mořské), neboť vlastní práškové nátěrové hmoty antikorozi účinky nemají. Uvedené antikorozi povlaky lze nanášet i v silnějších vrstvách, aniž by došlo ke snížení adheze k podkladu, jak tomu bývá u doposud používaných antikorozi nátěrů, a aniž by byly tím omezeny technologické parametry jednotlivých způsobů nanášení práškových nátěrových hmot.

Epoxyesterové pryskyřice, používané ve formě xylenových nebo xylenbutanolových roztoků pro přípravu vodné emulze jako jedné ze základních složek antikorozi směsi, jsou v podstatě epoxidové pryskyřice dianového typu o teplotě měknutí 90 až 120 °C (ČSN 65 7060) s obsahem 35 až 45 % hmot. nenasycených mastných kyselin o počtu uhlíkových atomů 16 až 18, především kyselin ze sojového a ricinového oleje. Epoxyesterové pryskyřice lze aplikovat buď samotné nebo ve směsi s 20 až 40 % hmot. melaminformaldehydové pryskyřice, počítáno na hmotnost epoxyesteru.

Rozpouštědlové roztoky pryskyřičných komponent se emulgují ve vodě pomocí neionogenních emulgátorů na bázi etoxylovaných oktyl- nebo nonylfenolů o hodnotě HBL 12,5 až 14, které způsobují, že emulze jsou snášenlivé s elektrolyty.

Pryskyřičné složky se na kovových podkladech vytvrdí přítomným dvojjchromanem (sodným, draselným, amonným nebo jejich různými kombinacemi), který se do pryskyřičné emulze přidává ve formě 10 až 30%ního vodného roztoku a v objemovém poměru 0,5 až 3 díly na 10 dílů emulze. Poměry s větším podílem dvojjchromanu (především amonného) se používají pro antikorozi povlaky vypalované při teplotách nad 150 °C, popřípadě pro aplikace na kovové podklady s tenkou vrstvou pevně ulpívající rzi.

V případě potřeby lze do antikorozi směsí pro úpravu podle vynálezu přidávat i plniva a pigmenty. Jejich sortiment pro toto použití je však ve srovnání s běžnými aplikacemi mnohem užší vzhledem k přítomnosti dvojjchromanu jako tvrdící složky směsi.

Nejlépe se zde uplatňují plniva a pigmenty s antikorozními účinky, zejména chromáty s rozpustností nejvýše 0,08 g CrO_3 /100 ml vody. Z hlediska chemického složení jde hlavně o Zn-chromáty, stroncium-chromáty a Zn-tetraoxychromáty.

Velmi vhodnými pigmenty, a to především pro antikorozní směsi k úpravě magnetizovatelných podkladů, jsou kysličníky železa, jejichž některé formy (tzv. gama-forma s částicemi jehličkovitého tvaru) jsou magnetizovatelné. Tyto kysličníky, které obsahují buď železo anebo ještě určité množství jiných kovů, jako kobaltu a niklu, se běžně používají pro výrobu elektromagnetických záznamových materiálů. Např. jejich hrubší podíly, které jsou pro tento účel nevhodné, lze ve zmagnetizovaném stavu úspěšně aplikovat jako pigmenty do antikorozních směsí pro úpravu kovových podkladů podle vynálezu. Při ponoření upravovaného povrchu do směsi se totiž koncentrují ve větší míře na hranách nežli na plochách a tím na nich způsobují vytvoření dostatečně silné vrstvy ochranného povlaku. Proto je výhodné nanášet směs na kovové předměty máčením a experimentálně určit vhodnou dobu ponoření a způsob míchání směsi tak, aby se na hranách vytvořila orientovaná vrstva pigmentu. Množství tohoto magnetického pigmentu v nátěrové hmotě je max. 20 % objemu, počítáno na sušinu pojiva. Pro zvýšení stability antikorozní směsi, především pro snížení sedimentace magnetického pigmentu, je možno přidávat ještě některá tixotropní činidla, např. koloidní SiO_2 , étery celulózy, polyvinylalkohol, karboxymethylcelulózu, polyvinylbutyral apod.

Povrchová úprava kovových podkladů, především železných, ocelových a hliníkových, pod práškové nátěrové hmoty se provádí takto:

Nepigmentovaná směs s přídavkem dvojjchromanu se nanese na podklad a nechá se zaschnout, což je vizuálně kontrolovatelné změnou barvy. Původní oranžový odstín nanesené vrstvy přejde do červenohnědého až hnědozeleného odstínu a povlak se stane transparentní. Při teplotě místnosti je nátěr nelepivý cca do 1 hod, zvýšením teploty se tato doba zkracuje. Je však možno mokry nátěr vystavit ihned vyšším teplotám, s výhodou postupně zvyšovaným od cca 50 °C. Na podkladech obsahujících ulpělou rez je výhodné nechat nátěr zaschnout při teplotách cca 20 °C, aby vodný roztok dvojjchromanu mohl dostatečně proniknout porézním povrchem, což je příznivě ovlivňováno povrchově aktivními látkami obsaženými v antikorozní směsi.

Pro aplikaci práškových nátěrových hmot je možno použít povrchy upravené antikorozní směsí vytvrzenou jako při běžných teplotách, např. při 150 °C po dobu 20 min., při 180 °C 15 min., při teplotách nad 200 °C až vypálením do červeného žáru od několika minut do několika sekund. Nátěry vypálené při vysokých teplotách jsou tmavěmodře zbarvené, zdánlivě beze stop organických látek a mají mimořádně vysokou odolnost proti působení vody. Bylo zjištěno, že po 14 měsících ponoření ve vodě se neobjevily stopy koroze.

Na takto upravené povrchy se nanáší práškové nátěrové hmoty známými způsoby v tloušťce vrstvy požadované pro aplikaci, která se vytvrdí nebo roztaví po dobu předepsanou pro daný typ práškové nátěrové hmoty. Jestliže antikorozní povlak obsahuje magnetické pigmenty, je možno pozorovat zvýšenou kryvost na hranách způsobenou celkovou tloušťkou nátěrového systému. Při vypalování nátěrového systému za teplot obvyklých pro aplikaci práškových

nátěrových hmot, tj. 170 až 300 °C, dojde současně k dotvrzení antikorozií vrstvy i za podmínek, kdy základní nátěr zasychal při teplotách místnosti. Pro povrchovou úpravu kovových podkladů pod práškové nátěrové hmoty je nutno řídit vhodnou tloušťku zaschlé vrstvy vytvořené antikorozií směsí. Při běžně dosahovaných tloušťkách cca do 20 μm se neprojeví žádné negativní vlivy na tvorbu elektrostaticky nanesené vrstvy z práškové nátěrové hmoty. S rostoucí tloušťkou základní vrstvy klesá tloušťka povrchové vrstvy a tím i tloušťka vytvrzeného nátěru. Při fluidním nanášení nebo naprašování na přehřáté podklady není tento vliv tloušťky vrstvy významný. Kvalita nátěru z práškových nátěrových hmot na fosfatizovaných i antikorozií směsí upravených podkladech je prakticky shodná, to znamená, že vzhled povrchu nátěrů je stejný. Rovněž adheze k podkladům je shodná. Rozdíly mezi oběma typy předpovrchových úprav je možno pozorovat po expozici v korozivním prostředí. Povrchy upravené antikorozií směsí dávají jednoznačně zvýšenou odolnost proti korozi, která obvykle začíná na hranách nebo na provedeném řezu nátěrem.

Při opravách korozií narušených nátěrů, a to i plošnou korozií, bylo zjištěno, že po odstranění uvolněných částí povlaku je možno další postup koroze zastavit nanesením antikorozií směsí vytvrzené především dvojchromanem amonným. Na takto provedenou opravu je možno po zaschnutí provést vrchní nátěr běžnými typy rozpouštědlových nátěrových hmot pro opravy povlaků z nátěrových hmot práškových.

Příklad 1

Antikorozií ochrana oceli

60%ní xylenový roztok epoxysterové pryskyřice na bázi epoxidové pryskyřice dianového typu o teplotě měknutí 106 °C a obsahem 40 % hmot. mastných kyselin ricinového oleje se za pomoci neionogenního emulgátoru o hodnotě HBL 13 zemulguje ve vodě na 35%ní emulzi, k níž se pak přidá 27%ní vodný roztok dvojchromanu amonného v objemovém poměru 10 : 1. Vzniklá antikorozií směs se nanese na ocelový podklad v množství 50 ml/l m^2 a po vysušení se nechá vytvrdnout při teplotě 23 °C. Po 24 hodinách se na takto upravený povrch elektrostaticky nanese epoxidová prášková nátěrová hmota obsahující jako tvrdidlo dikyandiamid s rychlostí želatínace 120 s/180 °C, která se vypaluje 20 min. při teplotě 180 °C.

Vzniklý povlak vzhledově vyhovuje, kryvost hran je 20 % tloušťky vrstvy na ploše. Po vystavení podmínkám v solné komoře (3%ní vodný roztok NaCl) je ve srovnání s povlaky bez předchozí povrchové úpravy kovového podkladu nebo s povrchem pouze fosfatizovaným cca o 20 % stabilnější.

Příklad 2

Povrchová ochrana oceli s narezivělým povrchem

58%ní roztok epoxysterové pryskyřice s obsahem 45 % hmot. mastných kyselin ricinového a sojového oleje v kombinaci s 30 % hmot. melaminformaldehydové pryskyřice ve směsi xylenů a butylalkoholu (ve hmot. poměru 1 : 1) se emulguje ve vodě pomocí neionogenních emulgátorů o hodnotě HBL 12,5 na emulzi o sušíně 30 % hmot. Do této emulze se přidá 5 % obj. (počítáno na sušinu) zmagnetizovaného kysličníku železitého a 15 % obj. (počítáno na objem

emulze) 20%ního roztoku dvojjchromanu amonného a draselného (ve hmot. poměru 3 : 1). Vzniklá směs se rozmíchá do homogenity a nanáší se máčením upravovaných ocelových předmětů ve směsi po dobu 2 minut při rychlosti vyořování 1 cm/5 s. Po odkapání se nanesený povlak předsuší 15 minut při teplotě místnosti, pak vypálí 10 minut při teplotě 180 °C a ihned se fluidně nanáší epoxysterová prášková nátěrová hmota. Výsledný povlak má vyhovující vzhled a kryvost hran je o 15 % vyšší než u vzorků s povrchem neupraveným.

Příklad 3

Postup podle příkladu 2 s tím rozdílem, že se použije antikoroziční směs obsahující ještě 20 % obj. Zn-chromátu (DIN 55902 Typ 1a), počítáno na objem pryskyřičných složek. Odolnost povlaků na povětrnosti je o 25 až 35 % vyšší nežli u vzorků bez povrchové úpravy kovového podkladu.

Příklad 4

Postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se antikoroziční povlak po zaschnutí vypálí do červeného žáru a ihned po vychladnutí se nanese prášková nátěrová hmota. Nátěrový systém po 14 měsících ponoření ve vodě nejeví stopy koroze podkladu, a to ani na části nekryté práškovou nátěrovou hmotou.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob antikoroziční úpravy kovových podkladů pod práškovou nátěrovou hmotou s možností dosažení zvýšené kryvosti hran, vyznačující se tím, že se na upravovaný podklad nejprve nanese směs připravená humogenizací 20 až 60%ní vodné emulze 45 až 80%ního xylenového nebo xylenbutanolového roztoku epoxysterové pryskyřice na bázi dianu a nenasyčených mastných kyselin o počtu uhlíkových atomů 16 až 18 s 5 až 30 % obj., vztaženo na objem emulze, 10 až 30%ního vodného roztoku dvojjchromanu sodného, draselného nebo amonného či jejich směsí a nanesený povlak se pak vysuší a vytvrdí při teplotách 18 až 500 °C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že epoxysterová pryskyřice se kombinuje s 20 až 40 hmot. % melaminformaldehydové pryskyřice.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že směs se zhomogenizuje až se 40 % obj., vztaženo na objem pryskyřičných složek, pigmentů a/nebo plniv.
4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že jako pigmenty se použijí zmagnetizované kysličníky železa v množství nejvýše 20 % obj. a/nebo zásadité chromany zinečnaté v množství nejvýše 40 % obj.