

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 309 976

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C23C 22/07 (2006.01)  
C23C 22/78 (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-448**  
(22) Přihlášeno: **31.10.2022**  
(40) Zveřejněno: **27.03.2024**  
**(Věstník č. 13/2024)**  
(47) Uděleno: **15.02.2024**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **27.03.2024**  
**(Věstník č. 13/2024)**

(56) Relevantní dokumenty:  
ZABLOUDIL A., POKORNÝ P., KOLISKO J. Sbornik XIV. konference Pigmenty a pojiva. CHEMAGAZÍN s.r.o., 2021, p. 103, ISBN 978-80-906269-6-6.  
US 2015064445 A1; EP 1959031 A1; EP 1378586 A1; WO 0005066 A1; WO 9839498 A1; EP 3392376 A1.

(73) Majitel patentu:  
České vysoké učení technické v Praze, Praha 6,  
Dejvice, CZ  
Vysoká škola báňská – Technická univerzita  
Ostrava, Ostrava, Poruba, CZ

(72) Původce:  
Mgr. Adam Zabloudil, Humpolec, CZ  
Ing. Petr Pokorný, Ph.D., Rynholec, CZ  
Ing. Petr Tej, Ph.D., Praha 6, Dejvice, CZ  
Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D., Paed.IGIP.,  
Ostrava, Hrabůvka, CZ  
prof. Ing. Jiří Kolisko, Ph.D., Praha 6, Břevnov, CZ

(74) Zástupce:  
Ing. Václav Kratochvíl, Husnikova 2086/22, 158 00  
Praha 5, Stodůlky

(54) Název vynálezu:  
**Způsob předúpravy povrchu ocelových  
komponent**

(57) Anotace:  
Způsob předúpravy povrchu ocelových komponent spočívá v tom, že se ocelové komponenty vloží do aktivační lázně s mikrostrukturovaným dihydrátem fosforečnanu zinečnatého dispergovaným v mechanicky míchaném roztoku destilované vody o koncentraci v rozsahu 0,2 až 0,3 % hmotn., přičemž doba aktivace je 2 až 3 minuty při teplotě aktivační lázně 20 až 40 °C.

CZ 309976 B6

## Způsob předúpravy povrchu ocelových komponent

### Oblast techniky

5

Vynález se týká realizace jemnozrnných fosfátových povlaků s žádanými vlastnostmi, tedy především vyšší nasákavostí a zajištěním vyšší přídržnosti pro nátěrové hmoty, konzervační přípravky a vosky. Tyto vlastnosti je možné zajistit tzv. technologickým aktivačním oplachem. Aktivace je zcela nezbytná pro tvorbu jemnozrnných, chemicky odolnějších, tj. vyšší odolnost vůči alkalickému prostředí, a korozně odolnějších povlaků tzv. tríkationového fosfátu majoritně složených z krystalické fáze fosfofyllit ( $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

10

### Dosavadní stav techniky

15

Z celého spektra průmyslem využívaných fosfátových povlaků zaujímá tríkationové fosfátování mimořádné postavení díky uplatnění v automobilovém průmyslu jako standard v předúpravě ocelových profilů karosérií s cílem zajištění nejvyšší korozní odolnosti vůči atmosférickým podmínkám a odolnosti vůči abrazivnímu poškození. V současnosti je zajištěna průmyslová produkce povlaků z lázni tríkationového fosfátu prostřednictvím aktivačního oplachu s použitím vodné suspenze  $\alpha$  polymerní modifikace titanofosfátu ( $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), viz aplikační patent – Jernstedt 1943. Jedná se práškovou látku bělo-růžového barevného odstínu, jejíž aktivační potenciál pro následné fosfátování je zajištěn tvorbou velmi zředěné suspenze v podobě aktivační lázně. Suspenze se v průběhu vlastní aktivace intenzivně míchá, ale nezahřívá. Fyzikálně adsorbované částice polymerní modifikace titanofosfátu zajišťují následné zjemnění morfologie vyloučeného fosforečnanového povlaku, byla totiž odborně prokázána iontová výměna sodíkových kationtů z molekuly titanofosfátu za zinečnaté z fosfátovací lázně. Tríkationový fosfátový povlak vzniklý s použitím konvenčního aktivačního procesu je nejvyšším standardem při předúpravě povrchu automobilových plechů před vlastním kataforetickým lakováním, které má výborné adsorbční vlastnosti pro rozličné nátěrové systémy.

20

25

30

Použití  $\alpha$  polymerní modifikace titanofosfátu ( $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) pro aktivační fosfátovací lázně se ovšem pojí aktuálně s určitými těžkostmi. Produkce této látky s využitím fluorotitanicitanu ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ), polyfosforečnanu sodného ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), kyseliny fosforečné ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) a hydrogenfosforečnanu sodného ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) je velmi ekonomicky a ekologicky náročná. Nerostné suroviny titanu ( $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ) jsou velmi drahé a přednostně se používají na výrobu vysokopevnostních kompozitů, např. pro centropány letadel, a bioakceptovatelných slitin používaných pro kloubní protézy apod. Výrobu  $\alpha$  polymerní modifikace titanofosfátu zatěžuje i nutnost realizace a použití fosforečnanových látek, které je nutné ekologicky likvidovat – iniciace přemnožení sinic u vodních toků. Výroba je navíc recemická, a proto je nezbytné směs přečišťovat, což opět zvyšuje náklady na přípravu vhodného aktivátoru. Vhodné aktivační schopnosti má pouze  $\alpha$  polymerní modifikace a tyto souvisejí rovněž s celkovou dobou skladování. Nečistoty z výroby obsahující některé kovy a nekovy, např. Fe, As, Cu, Si, Al aj., výrazně snižují aktivační schopnost sypkých směsí. Důležitým problémem tohoto aktivačního přípravku je rovněž výrazné snížení aktivační schopnosti vlivem skladování. Problém souvisí se změnou distribuce velikosti částic, tj. konglomerace, vlivem vzdušné vlhkosti. U této látky byla rovněž prokázána mírná destabilizace struktury molekuly vlivem působení UV. S ohledem na aktuální geopolitický vývoj s výrazným dopadem na energetický a surovinový průmysl je zcela nezbytné, aby došlo k hledání alternativy se srovnatelným aktivačním účinkem.

35

40

45

50

Mezi zásadní nevýhody dosavadní aktivace oceli, tedy použití tzv.  $\alpha$  – polymerní modifikace  $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , před vlastním fosfátováním je značná ekonomická a ekologická náročnost spjatá s výrobou titanofosfátu. Do ekonomické náročnosti se promítají především nákladné vstupní suroviny pro výrobu titanofosfátu a rovněž i technologická náročnost vlastní výroby, kdy je potřeba intenzivní přečištění synteticky vyráběné polymerní modifikace od dalších

55

polymorfních modifikací a sloučenin doprovázející nerostné suroviny titanu – na bázi Fe, As, Cu, Si. Ekologická náročnost výroby titanofosfátu je spojena s nutností likvidace sloučenin bohatých na fosforečnany. Mezi další zásadní nevýhody použití této aktivace je pozvolné snižování účinku vlivem skladování, např. konglomerace částic, UV degradace, a rovněž nutnost vysoké úrovně předúpravy povrchu před aktivací, především vysoký stupeň odmašťování a moření povrchu oceli, protože přítomnost i malého množství oxo-hydroxidických nečistot, mastnoty, případně zbytkových solí může zcela zablokovat aktivační proces.

#### 10 Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky jsou do značné míry odstraněny způsobem předúpravy povrchu ocelových komponent podle tohoto vynálezu. Při tomto způsobu předúpravy povrchu se komponenty vloží do aktivační lázně s mikrostrukturovaným dihydrátem fosforečnanu zinečnatého dispergovaným v mechanicky míchaném roztoku destilované vody o koncentraci v rozsahu 0,2 až 0,3 % hmotn., přičemž doba aktivace je 2 až 3 minuty při teplotě aktivační lázně 20 až 40 °C.

Jedná se o za sucha mikronizovaný práškový dihydrát fosforečnanu zinečnatého určený k aktivaci povrchu oceli před fosfátováním. Daných rozměrů distribuce velikosti částic [ $\mu\text{m}$ ] je dosaženo specifickou metodikou mletí na tzv. tryskovém mlýnu.

Nejvýznamnější výhodou je použití tzv. mletí na suché cestě, kdy není nutné fosforečnan dispergovat do kapaliny. Dochází tak k výraznému nárůstu životnosti takto připraveného prášku. Komerčně dostupné výrobky mají omezenou trvanlivost, po které dochází k rekrystalizaci, a jsou citlivé na teploty pod 0 °C. Rovněž je to výhodné z hlediska dopravy, s ohledem na redukci hmotnosti, kdy se přepřeváží „voda“.

Velmi zajímavou možností je v tomto směru využití dostupného tzv. lakařského pigmentu ze  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Tento pigment se v různých čistotách nesrovnatelně ekonomičtěji a ekologičtěji výrobou produkuje za cílem plnění základních (především epoxidových) nátěrů v rámci realizace moderních protikorozních nátěrových systémů oceli. Dihydrát fosforečnanu zinečnatého v tomto případě zastupuje v základním nátěru, tzv. primeru, funkci korozního inhibitoru. Jeho částečná hydratace zajišťuje blokaci katodických korozních míst, tj. lokální fosfátování, a tím výrazně zpomalení korozního procesu v atmosférických podmínkách. Principiálně lze jen částečně rozpustný  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  použít jako vhodný aktivátor, neboť iontová výměna adsorbované molekuly, tj. Zn za Na v případě titanofosfátu, nebude nutná. Stabilita  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vůči UV a vzdušné vlhkosti je výrazně větší než v případě  $\alpha$  polymerní modifikace titanofosfátu ( $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Částečná rozpustnost lakařského pigmentu zároveň zajišťuje snížení konglomeračních vlastností směsi. Nečistoty v lakařském pigmentu nemohou v tomto případě ovlivnit aktivační proces.

Morfologie jednotlivých částic všech komerčně dostupných lakařských pigmentů na bázi  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  je ovšem nevhodná, kvůli značné velikosti, pro vlastní aktivační proces. Dle aktuálních literárních zdrojů je aktivační schopnost mikronizovaného pigmentu větší než u konvenčně používaného titanofosfátu ( $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), tedy je možné i uvažovat snížení obsahu těžkých kovů, primárně Co, sekundárně Ni, ve fosfátovacích lázních tříkationtového fosfátu, za tvorby srovnatelně vhodných konverzních povlaků.

Unikátnost fosfátového precipitátu z lázně tříkationtového fosfátu je zajištěn vysokým P/H indexem majoritní zastoupení fosfofyllitu oproti hopeitu- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a tedy zvýšenou odolností povlaku vůči alkalickému prostředí. Významné zvýšení alkality v blízkosti povlakovaného fosfátovaného plechu vlivem aplikace potenciálu při kataforetickém lakování v automobilových lakovnách.

55

Mezi hlavní výhody aktivace podle tohoto vynálezu patří jednoznačně ekonomičnost a ekologické parametry výroby  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , které jsou podstatně nižší než v případě výroby  $\alpha$ -titanofosfátu. Dihydrát fosforečnanu zinečnatého vzniká jako druhotná surovina při výrobě kyseliny fosforečné a rovněž také při výrobě fosforečných hnojiv. Ekologické parametry výroby jsou rovněž nižší ve srovnání s výrobou  $Na_4TiO(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  a nadprodukce této suroviny je zajištěna v rámci výroby primárních inhibitorů koroze do primerové organické báze, nátěrové systémy na ocel obvykle na epoxidové bázi. Použití mikronizovaného pigmentu je ohleduplnější k životnímu prostředí a lidskému zdraví, protože přítomnost arsenu (As) v sytkém materiálu je vyloučena. Dále není vyžadován nejvyšší stupeň předúpravy povrchu, především odmaštění a moření, před aktivací na bázi  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , protože proces vlastní aktivace neprobíhá s iontovou výměnou. Účinnost aktivace souvisí s distribucí velikosti částic mikronizovaného dihydrátu fosforečnanu zinečnatého a v navrhovaném konceptu je významně účinnější. Dle navrhovaného konceptu přípravy prášku nehrozí pokles účinnosti, tj. aktivační schopnosti, vlivem prodloužené doby skladování. UV degradace je rovněž vyloučena.

### Příklady uskutečnění vynálezu

Pro vlastní zařazení inovativní aktivace pro provozy povrchové ochrany ocelových dílců proti korozi v automobilovém průmyslu, případně v provozech lehkého strojírenství a stavebního průmyslu je stěžejní pouze vlastní popis aktivačního předoplachu, respektive aktivace. Vlastní aktivační lázeň je zařazená jako mezistupňová lázeň před vlastním fosfátováním. Po aktivaci dochází ihned k průmyslovému fosfátování bez zavedení oplachu destilovanou vodou. Podstata aktivačního procesu je založena na povrchové adsorpci mikronizovaných částic  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  na ocelový podklad s vysokým stupněm obsazení povrchu. Vlastní aktivační proces je realizován ve vanách, ve kterých je koncentrace v podobě hmotnostního zlomku mikronizovaného  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  0,25 % hmotn. při rozpouštění v destilované vodě. Vlastní aktivace probíhá při teplotě 20 až 40 °C po dobu 2 až 3 minut a lázeň je před vlastní aktivací i v průběhu ní intenzivně míchána, kdy nesmí docházet k sedimentaci částic na dně vany. Míchání je zajištěno ponorovým míchadlem s nastavením otáček tak, aby nedocházelo k turbulentnímu proudění kolem aktivované ocelové součásti, tj. nesmí docházet ke vzniku středového víru. Rozměry van pro aktivaci na této bázi jsou uzpůsobeny s ohledem na rozměry následně fosfátovaných dílců, tedy rozměry těchto van pro aktivační oplach se neliší od rozměrů van pro vlastní fosfátování. Objem aktivační lázně podléhá volbě rozměrů dílců, na který má vliv velikost fosfátovaných součástí s tím, že kolem hran dílců musí být zvolen prostor pro obtékání lázně a během aktivace nesmí docházet ke statickému a/nebo dynamickému chvění povlakovaného dílce. Před vlastní aktivací musí být zvolena vhodně předúprava povrchu dílců, aby tyto byly zbaveny mastnoty u hydrofobních částic všech druhů, okují a případně precipitátu korozních produktů vznikajících prostřednictvím elektrochemické koroze kovů. Způsoby a druhy roztoků k těmto účelům jsou voleny individuálně s ohledem na celkový linkový proces předúpravy povrchu před nanášením nátěrových hmot, případně vosků apod. Pokud nebude zajištěna dostatečná účinnost předúpravy povrchu, tj. zbavení povrchu kovu nečistot, korozního precipitátu a mastnoty, může být účinnost aktivace s ohledem na tvorbu jemnozrné a dobře přilnavé struktury následně vyloučeného fosfátového povlaku značně omezena.

### Průmyslová využitelnost

Obecné uplatnění inovované aktivační lázně bude mít dopad především pro automobilový průmysl, kde může být využita především pro zařazení konvenční linky na tříkationtový fosfát před nanášením kataforetických laků při úpravě karosérií automobilů, případně při lakování komponent automobilových tlumičů. Uplatnění této aktivační lázně může doznat rovněž lehký strojírenský průmysl pro úpravu transformátorových plechů, případně součástí, obvykle soukolí, pro snížení záběhu, případně snížení vlečného tření. V rámci stavebního průmyslu může být tato aktivační lázeň využita pro povlakování součástí určených pro aplikaci organických povlaků se

zvýšenými nároky na životnost, tj. odolnost vůči podkorodování. Z tohoto pohledu se může jednat o patky sloupů, kotvy ocelových konstrukcí, doplňkový spojovací materiál apod.

**PATENTOVÉ NÁROKY**

- 5 1. Způsob předúpravy povrchu ocelových komponent, **vyznačující se tím**, že komponenty se vloží do aktivační lázně s mikrostrukturovaným dihydrátem fosforečnanu zinečnatého dispergovaným v mechanicky míchaném roztoku destilované vody o koncentraci v rozsahu 0,2 až 0,3 % hmotn., přičemž doba aktivace je 2 až 3 minuty při teplotě aktivační lázně 20 až 40 °C.