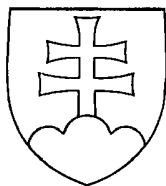


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 18.01.96
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 9501287.8
(32) Dátum priority: 24.01.95
(33) Krajina priority: GB
(40) Dátum zverejnenia: 05.11.97
(86) Číslo PCT: PCT/GB96/00093, 18.01.96

(21) Číslo dokumentu:

1006-97

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 09J 5/02

(71) Prihlasovateľ: CIBA Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH;

(72) Pôvodca vynálezu: Sauer Jochem, Rheinfelden, CH;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob úpravy povrchu kovu**

(57) Anotácia:

Spôsob úpravy povrchu kovu, najmä hliníka alebo zliatiny hliníka, aby sa zlepšili jeho adhézne vlastnosti. Na čistý povrch kovu sa pôsobí organosilánom a potom sa tento povrch vystaví účinku laseru, ktorý vyvolá na povrchu kovu zvýšenú teplotu.

Spôsob úpravy povrchu kovu

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu úpravy povrchu kovu, najmä hliníka, určeného na zlepšenie jeho adhézne vlastnosti.

Doterajší stav techniky

Sú známe rôzne metódy predbežnej úpravy povrchu hliníka, určené na prípravu základ pre adhézne spojenie.

V prípade hliníka sú dobre známe niektoré predbežné úpravy povrchu, ako je morenie a leptanie alebo fosfátová anodizácia, ktoré poskytujú adhézne lepené spoje vo výbornom vyhotovení a používajú sa napríklad v leteckom priemysle. Predbežná úprava, ako je morenie a leptanie alebo fosfátová anodizácia, obvykle zahrňuje najprv odmasťovací proces, ktorý sa bežne uskutočňuje s použitím rozpúšťadiel alebo vodných alkalických odmasťovacích kvapalín. Potom môžu byť potrebné oplachovacie procesy, väčšinou s vodou a prípadne sušiaci proces. Všeobecne sa teda moriace alebo anodizačné procesy uskutočňujú s kvapalnými kyselinami. Ďalej môžu nasledovať oplachovacie a sušiace stupne a v niektorých prípadoch tiež operácie so základným náterom. Pretože tieto predbežné úpravy zahrňujú používanie mnohých kvapalín, sú tu označované ako "mokrú predbežnú úpravu".

"Mokrú predbežnú úpravu" majú mnoho závažných nevýhod. Väčšina nevýhod je ekologickej povahy, tzn. charakter a množstvá činidiel a problémy, ako dosiahnuť krátke trvanie cyklu, keď sa predbežne upravujú väčšie komponenty. Napríklad dôsledkom dlhého trvania predbežnej úpravy v kyslých alebo oplachovacích kúpeľoch, pri porovnaní s krátkymi časmi cyklov pri automatickej výrobe, je nutné inštalovať mimoriadne veľké kúpele s kyselinami. Sú potrebné značné náklady na investície a na bežnú prevádzku a uvedené typy mokrých predbežných úprav

sa nemôžu považovať za dobré ekologické riešenie. Ďalšou nevýhodou "mokrých predbežných úprav" je všeobecne to, že pre geometricky komplexné komponenty procesy ich máčania nedovoľujú selektívne predbežné úpravy len lepenej oblasti, pretože pri ponorení komponentu do kúpeľa rezultuje celková predbežná úprava ponoreného povrchu, čo má nepriaznivý dopad na prevádzkové náklady.

Alternatívne metódy "mokrých predbežných úprav" boli vyvinuté a opísané napríklad v patentových spisoch EP 0326097, EP 0444701, US 5024711 a DD 294472.

Jedna metóda pracuje s plameňom a má pomerne nízku rýchlosť predbežnej úpravy. Na dobré uskutočnenie zlepenia vyžaduje táto metóda čistý povrch kovu pred použitím plameňa. Tento čistý povrch kovu sa môže získať pieskovaním. Po predbežnej úprave plameňom sa má aplikovať štandardný základný náter silánom.

Iná metóda, známa ako metóda SACO, je založená na pieskovaní špeciálne poťahovanými časticami a na nasledujúcom základnom nátere roztokom na báze silánu. Dosiahnuté zlepenie uskutočnené touto metódou, napríklad v kombinácii s dvojzložkovou epoxidovou živicom alebo s dvojzložkovými lepidlami PUR, je vynikajúce.

Predbežná úprava metódou SACO prekonáva hlavné nevýhody "mokrých predbežných úprav", má ale tiež niekoľko slabých bodov. Najzávažnejší slabý bod predbežnej úpravy SACO spočíva v pomerne vysokých prevádzkových nákladoch (spotreba poťahovaného piesku), znečisťovanie okolia (piesočný prach), potreba vetrania; existuje aj nebezpečie deformácie chýlostivých tenkých komponentov vplyvom pieskovania.

Teraz sa vyvinul spôsob, ktorý prekonáva nevýhody známych postupov a ktorý zároveň zaručuje výborné zlepenie a trvanlivosť uskutočnenia.

Podstata vynálezu

Tento vynález sa týka spôsobu úpravy povrchu kovu, najmä hliníka alebo hliníkovej zliatiny, aby sa zlepšili jeho adhézne vlastnosti.

Vynález sa vyznačuje tým, že sa na čistý povrch kovu pôsobí organosilánom a potom sa povrch vystaví účinku laseru, ktorý vyvolá na povrchu kovu zvýšenie teploty.

Povrch kovu sa môže upravovať organosilánom alebo vystaviť pôsobeniu laseru v ľubovoľnom poradí. S výhodou sa ale najskôr aplikuje na povrch kovu organosilán a potiahnutý povrch sa vystaví pôsobeniu laseru.

Pokiaľ je to žiadúce, povrch sa čistí odmasťovaním organickým rozpúšťadlom, napríklad otieraním organickým rozpúšťadlom, ako je acetón, odmasťovaním parou, máčaním s pomocou alebo bez pomoci ultrazvuku alebo s použitím alkalických odmasťovacích činidiel.

Organosilánom môže byť zlúčenina všeobecného vzorca I



v ktorom

R je organická skupina, ktorá môže alebo nemusí byť reaktívna, R^1 je alkylová skupina, alkoxylová skupina alebo acylová skupina,

n znamená 1 alebo 2 a

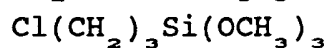
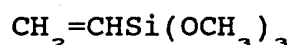
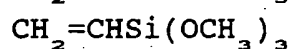
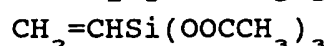
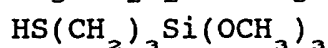
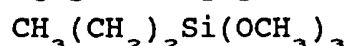
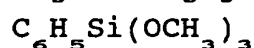
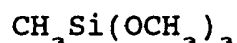
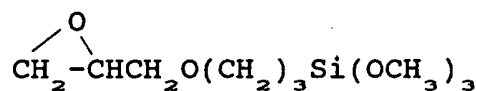
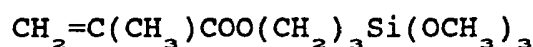
m znamená 2 alebo 3 tak, aby $n + m = 4$.

S výhodou n znamená 1 a m znamená 3.

Príklad organických skupín R zahrňuje alkylovú skupinu, fenylovú skupinu, vinylovú skupinu, akrylátoalkylovú skupinu, glycidyloxyalkylovú skupinu a pod., kde "alkylové" skupiny majú 1 až 4 atómy uhlíka.

Ak R^1 znamená alkylovú skupinu, je to s výhodou nižšia alkylová skupina s 1 až 4 atómami uhlíka a najvýhodnejšie metylová skupina alebo etylová skupina. Ak R^1 znamená alkoxylovú skupinu, má každá alkylová časť s výhodou 1 až 4 atómy uhlíka. Najvýhodnejšie je alkoxyalkylová skupina R^1 metoxylová skupina. Ak R^1 znamená acylovú skupinu, tak má s výhodou 2 až 4 atómy uhlíka, najvýhodnejšie je to acetoxyskupina.

Zvláštne príklady vhodných silánov sú tieto:



Tieto silány sa môžu používať v podobe roztokov vo vode alebo v organickom rozpúšťadle.

Ak sa ako rozpúšťadlo použije voda a silán sa zle rozpúšťa, môže sa do vody dať malé množstvo neionogénneho zmáčadla pred tým, ako sa pridá silán.

Alternatívne sa môže silán použiť v podobe emulzie.

Vhodné organické rozpúšťadla sú alkoholy, estery, étery, ketóny a chlórované uhľovodíky. Alkoholy, ktorým sa dáva prednosť, sú alkoholy s 1 až 10 atómami uhlíka, ako je metanol, etanol propanol, hexanol a dekanol. Výhodné estery sú alkylestery s 1 až 4 atómami uhlíka v alkylovej časti s ali-

fatickými karboxylovými kyselinami s 1 až 4 atómami uhlíka, ako je metylacetát, etylacetát, butylacetát a metylpropionát. Výhodné étery sú dialkylétery, ako je dietyléter, butoxyetanol a cyklické étery, ako je tetrahydrofurán. Výhodné chlórované uhľovodíky sú dichlórmétán, 1,2-dichlóretán a trichlóretán.

Výhodné ketóny sú nižšie alifatické ketóny, ako je acetón a metyletylketón. Ak je to žiadúce, môžu sa používať zmesi uvedených rozpúšťadiel. Najvýhodnejšie rozpúšťadla sú polárne rozpúšťadla, napríklad ketóny, predovšetkým acetón. K vhodným organickým rozpúšťadlám sa môže pridávať voda a/alebo kyselina karboxylová ako súčasť roztoku.

Roztok môže obsahovať akúkoľvek koncentráciu silánu, s výhodou od 1 do 10 % hmotn. silánu, vzťahnuté na celkovú hmotnosť roztoku.

Roztok organosilánu sa môže aplikovať akoukoľvek metódou, napríklad otieraním, nanosením kefou alebo postrekom plôch, ktoré majú byť upravené.

Ako odmasťovanie, tak aj aplikácia roztoku organosilánu sa môže uskutočňovať s pomocou automatických zariadení, napríklad robotov.

Upotrebiteľný je akýkoľvek laser, ktorý dokáže zvýšiť teplotu na povrchu kovu, napríklad pri 400 mJ/pulz. Vhodné lasery sú plynové lasery, excimer lasery, CO₂-lasery, lasery Nd:YAG a prepínacie lasery Q Nd:YAG. Ďalšie lasery sú dobre známe z literatúry.

Na úpravy vysokou rýchlosťou, bez poškodenia povrchu kovu neprijateľne vysokou koncentráciou energie, sa dosiahnu najlepšie výsledky pri použití laseru bez fókusu.

Účinná veľkosť sily, ktorá je potrebná na to, aby sa predišlo poškodeniu povrchu kovu, závisí na danom stave

povrchu, ktorý sa má upravovať a na povahe použitého laseru. To sa môže ľahko stanoviť jednoduchým pokusom.

Po úprave laserom je povrch pripravený na lepenie, aj keď upravený povrch je stály počas najmenej troch dní. Lepenie na iný povrch sa uskutočňuje pomocou lepidla alebo aplikáciou potahu na povrch. Ak sa lepí na iný povrch, môže byť tento povrch kovový alebo nekovový. Ak je povrch kovový, môže sa vopred upraviť, ak je to žiadúce, rovnakým procesom ako je to uvedené vyššie.

Ak sa upravený povrch lepí na iný povrch, môže sa to realizovať s použitím rôznych lepidiel, ako sú jednozložkové alebo dvojzložkové epoxidové lepidlá a dvojzložkové polyuretánové lepidlá. S výhodou sa použije také lepidlo, ktoré reaguje s organosilánom, ktorý sa použil pri spôsobe podľa vynálezu.

Spôsob podľa vynálezu poskytuje dokonalé uskutočnenie spojenia, rýchlu úpravu, čistý proces, ekologické výhody pri porovnaní s "mokrými" procesmi a pieskovacími procesmi, nízke prevádzkové náklady, dovoľuje použitie veľkých radov lepidiel a umožňuje lokálnu úpravu plochy, ktorá sa má lepiť.

Vynález je ilustrovaný nasledujúcimi príkladmi uskutočnenia.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Hliníková zliatina (Al 6063) sa podrobí jednej alebo viacerým kombináciám predbežnej úpravy:

- a) odmastenie povrchu otieraním acetónom;
- b) základná úprava aplikáciou roztoku, ktorý obsahuje 81,5

hmotn. dielov etanolu, 2,8 hmotn. dielov ľadovej kyseliny octovej, 9,4 hmotn. dielov deionizovanej vody a 6,3 hmotn. dielov gama-glycidoxypropyltrimetoxysilánu;

c) laser pôsobiaci pri 240 mJ/pulz;

d) laser pôsobiaci pri 400 mJ/pulz.

Dva kusy upravenej hliníkovej zliatiny sa zlepia s použitím dvojzložkovej epoxidovej živice tvrdnúcej za studena. Živicovú zložku tvorí plnená pasta na báze bisfenolovej epoxidovej živice A. Tvrdiacu zložku tvorí plnená pasta na báze zmesi alifatického amínu ako tvrdiva s butadién-akrylonitrilovým polymérom s terminálnou aminoskupinou.

Pevnosť lepenej škáry v šmyku sa meria ihneď po vytvrdení lepidla a po 14 dňoch starnutia spojov v kataplazme. Výsledky sú uvedené v tabuľke.

Predbežná úprava	Pevnosť v šmyku pri 23 °C v MPa			
	počiatočná		14 dní v kataplazme	
a	13,1	A/C	10,7	A
a + b	16,6	C	13,7	A
a + c	18	C	14,3	A
a + b + c	17,5	C	16,5	A
a + b + d	19,8	C	19,6	C

Pri porovnaní s odmasťovaním sa zvýši len počiatočná pevnosť lepeného spoja v šmyku asi o 50 %, ak sa použije spôsob podľa vynálezu. Najväčší rozdiel je jasný po 14 dňoch v kataplazme, kedy sa dosiahne takmer o 100 % vyššia pevnosť a forma poškodenia sa mení od poškodenia adhézie (A) až k poškodeniu kohézie (C).

Príklad 2

Príklad 1 sa opakuje s použitím iného lepidla.

V tomto prípade sa vzorky zlepia s použitím jednozložkovej epoxidovej živice. Je to plnená pasta na báze bisfenolovej epoxidovej živice A a obsahuje reakčný produkt bisfenolovej epoxidovej živice F s butadién-akrylonitrilovým polymérom s terminálnou karboxylovou skupinou. Tvrdivo obsahuje dikyán-diamid a jemne zrnitý urýchľovač.

Získané výsledky sú tieto:

Predbežná úprava	Pevnosť v šmyku pri 23 °C v MPa			
	počiatočná		14 dní v kataplazme	
a	24,7	C	16,7	A/C
a + b + d	25,8	C	21,7	C

Údaje vykazujú dobré výsledky dosiahnuté pri použití spôsobu podľa vynálezu v kombinácii s jednozložkovým epoxidovým lepidlom tvrdnúcim v teple.

Príklad 3

Hliníková zliatina (Al 5251) sa podrobí predbežnej úprave ako je uvedené v príklade 1 a zlepiť sa s použitím lepidla opísaného v príklade 2. Zlepené spoje sa podrobia testu namáhania za vlhka s namáhaním 5 N/mm² a s expozíciou od 42 °C do 48 °C až do 100% vlhkosti. Výsledky sú uvedené nižšie.

Predbežná úprava	Dni životnosti	Forma poškodenia
a	90	A/C
a + b + c	550	nepoškodené
a + b + d	550	nepoškodené

Účinnosť spôsobu podľa vynálezu, ktorý podporuje adhéziu, je z uvedených výsledkov zrejímavá.

Príklad 4

Príklad 2 sa opakuje s použitím excimer laseru, ktorý je plnený argón-fluoridom a ktorý poskytuje vlnovú dĺžku 193 nm. V tomto prípade boli niektoré vzorky hliníka najskôr natreté základným náterom a potom ožiarené laserom a iné naopak boli najskôr ožiarené laserom a potom natreté základným náterom. Výsledky sú uvedené nižšie.

	Použitá energia (J/mm ²)	Stredná pevnosť (MPa)	Poškodenie
základný náter, potom laser	0,005	31,3	C
"-	0,01	32,0	C
"-	0,015	30,8	C
laser, potom základný náter	0,01	26,7	A
"-	0,013	27,6	A
"-	0,015	29,0	A
kontrola	-	19,9	A

Je zrejmé, že aj keď je úprava so základným náterom a laserom v každom prípade účinná, získajú sa najlepšie výsledky vtedy, ak sa najprv použije základný náter a potom laser.

Priemyselná využiteľnosť

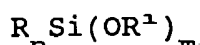
Vynález je využiteľný v tých priemyselných odboroch, kde je žiadúce zlepovať plochy kovu, najmä hliníka alebo jeho zliatin, pokiaľ možno rýchlo, čisto a bez veľkých nárokov na prevádzkové hmoty a prevádzkové náklady, napríklad v leteckom priemysle.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob úpravy povrchu kovu, najmä hliníka alebo hliníkovej zliatiny, aby sa zlepšili jeho adhézne vlastnosti, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa na čistý povrch kovu pôsobí organosilánom a potom sa povrch vystaví účinku laseru, ktorý vyvolá na povrchu kovu zvýšenie teploty.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa organosilán aplikuje na povrch kovu a potiahnutý povrch sa potom vystaví účinku laseru.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že organosilán má všeobecný vzorec



v ktorom R znamená organickú skupinu, ktorá môže byť reaktívna alebo nereaktívna, R^1 je alkylová skupina, alkoxylová skupina alebo acylová skupina, n znamená 1 alebo 2 a m znamená 2 alebo 3 tak, aby $n + m = 4$.

4. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa povrch kovu čistí odmasťovaním pomocou organického rozpúšťadla.

5. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa silán používa v podobe roztoku vo vode a/alebo v organickom rozpúšťadle.

6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedený roztok obsahuje organosilán v množstve od 1 až do 10 % hmotn.

7. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y-
z n a ě u j ú c i s a t ý m, že použitý laser nie je
ohniskový laser.

8. Spôsob spájania povrchu kovu, najmä hliníka alebo hliní-
kovej zliatiny s iným povrchom, v y z n a ě u j ú c i s a
t ý m, že sa povrch upraví spôsobom chráneným v niektorom z
predchádzajúcich nárokov a potom sa spojí s iným povrchom
pomocou lepidla.