

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 31.10.2000
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 02.11.1999 13.10.2000
(31) Číslo prioritní přihlášky: 1999/163103 2000/687807
(33) Země priority: US US
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 11.09.2002
(Věstník č. 9/2002)
(86) PCT číslo: PCT/US00/30056
(87) PCT číslo zveřejnění: WO01/32954

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 1147

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

C 23 C 22/66

(71) Přihlašovatel:

THE BOEING COMPANY, Seattle, WA, US;

(72) Původce:

Schriever Matthias, S. E. Kent, WA, US;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

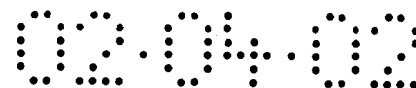
(54) Název přihlášky vynálezu:

Oxidový povlak pro hliníkové substráty

(57) Anotace:

Kobaltový konverzní roztok neobsahující triethanolamin, vyrobitelný reakcí následujících látek: (1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $X = Cl, Br, NO_3, CN, SCN, 1/3PO_4, 1/2SO_4, 1/2CO_3$, formiát nebo acetát; (2) ve vodě rozpustná komplexotvorná látka, zvolená ze skupiny $MeNO_2, MeAc, MeFm, NH_4Ac$ a NH_4Fm , kde Me je Na, K nebo Li ; Ac je acetát; Fm je formiát; (3) urychlovač zvolený ze skupiny $NaClO_3, NaBrO_3$ a $NaIO_3$; (4) voda; je určen pro vytvoření kobaltového konverzního povlaku oxidového filmu na hliníkovém substrátu nebo substrátu z hliníkové slitiny.

CZ 2002 - 1147 A3



Oxidový povlak pro hliníkové substráty

Oblast techniky

Předkládaný vynález spadá do oboru chemických konverzních povlaků vytvořených na hliníkových substrátech a substrátech z hliníkových slitin. Jedno provedení vynálezu se týká vytvoření oxidového povlaku nazývaného jako „kobaltový konverzní povlak“ (cobalt conversion coating), který je chemicky vytvořen oxidací povrchu hliníkového substrátu nebo substrátu z hliníkové slitiny. Vynález přispívá ke zlepšení životního prostředí člověka tím, že umožňuje zachování kvality vzduchu a vody. Termín „hliník“, jak se zde používá, zahrnuje hliník i slitiny hliníku.

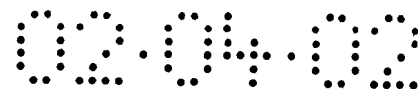
Dosavadní stav techniky

Tato přihláška je založena na přihlášce typu provisional application 60/163,103 podané 2. 11. 1999, nazvané „Nechromátovaný oxidový povlak pro hliníkové substráty“.

Následující patenty jsou zařazeny odkazem: US patent 5 298 092, udělený 29. 3. 1994; US patent 5 415 687, udělený 16. 5. 1995; US patent 5 472 524, udělený 5. 12. 1995; US patent 5 487 949, udělený 30. 1. 1996; US patent 5 378 293, udělený 3. 1. 1995; US patent 5 411 606, udělený 2. 5. 1995; US patent 5 551 994, udělený 3. 9. 1996; a US patent 5 873 953, udělený 23. 2. 1999.

Autor vynálezu provedl v poslední době podstatná zlepšení této technologie s cílem zlepšit životnost lázně a její stabilitu stejně jako vlastnosti povlaku. Podrobnosti vynálezu budou popsány dále.

Předpisy týkající se životního prostředí ve Spojených státech nařizují drastická omezení přípustného množství sloučenin chromu v



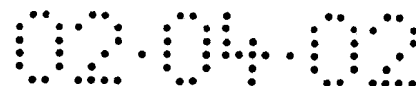
odpadních vodách stejně jako v emisích do vzduchu, které se vytvářejí při způsobech povrchové úpravy kovů. Autor vynálezu věnoval značné úsilí vývoji nechromátovaných povrchových povlaků jako náhrady dosud používaných chromátových procesů, které se podrobně popisují v MIL-C-5514 a firemní specifikaci procesu firmy Boeing BAC 5719.

Konverzní povlaky s obsahem chromu se používají ve firmě Boeing, u jejích dodavatelů a obecně v celém průmyslu. Roztoky používané pro výrobu těchto konverzních povlaků obsahují karcinogenní šestimocný chrom, fluoridy a kyanidy, přičemž všechny tyto látky představují významný zdravotní a bezpečnostní problém a problém z hlediska životního prostředí. Složky typické lázně pro přípravu chromátových konverzních povlaků jsou následující: CrO_3 „kyselina chromová“ (šestimocný); NaF fluorid sodný; KF_4B tetrafluoroboritan draselný; K_2ZrF_6 hexafluorozirkoničitan draselný; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ferrikyanid draselný; a HNO_3 kyselina dusičná.

Běžné v současnosti používané konverzní filmy na bázi chromu se ukládají ponořováním a splňují požadavek korozní rezistence po dobu 168 hodin při testování podle ASTM B117, ale slouží také jako povrchový substrát pro zlepšení adheze barev. Typické povrchové hmotnosti těchto chromových filmů se pohybují od 431 do 1292 mg/m^2 a nezpůsobují omezení životnosti hliníkového substrátu.

Podstata vynálezu

Jedno provedení vynálezu se týká zlepšeného způsobu, který je komerčně použitelný pro vytváření kobaltového konverzního povlaku založeného na oxidovém filmu, který poskytuje odolnost proti korozi a zlepšení adheze barev na substrátu, jestliže substrátem je hliník nebo hliníková slitina, kde tento způsob zahrnuje následující kroky:



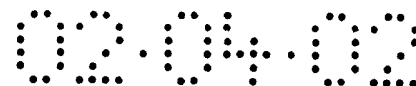
(a) poskytne se kobaltový konverzní roztok vytvářející oxidový film, který obsahuje vodný reakční roztok neobsahující triethanolamin TEA, připravený reakcí následujících výchozích látek:

- 5 (1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- (2) ve vodě rozpustná komplexotvorná látka zvolená ze skupiny $\text{MeNO}_2, \text{MeAc}, \text{MeFm}, \text{NH}_4\text{Ac}$, a NH_4Fm , kde Me je Na, K nebo Li; Ac je acetát; a Fm je formát;
- 10 (3) urychlovač zvolený ze skupiny $\text{NaClO}_3, \text{NaBrO}_3$ a NaIO_3 ;
- (4) voda, a

(b) substrát se uvede do styku s vodným reakčním roztokem po dostatečně dlouhou dobu pro oxidaci povrchu substrátu, čímž se vytvoří kobaltový konverzní povlak oxidového filmu, a tím se
15 substrátu propůjčí odolnost proti korozi a adhezní vlastnosti vůči barvám.

V dalším provedení se vynález týká roztoku pro chemický konverzní povlak, který je komerčně vhodný pro vytvoření kobaltového konverzního povlaku oxidového filmu na hliníkovém substrátu nebo
20 substrátu z hliníkové slitiny, kde uvedený roztok obsahuje vodný reakční roztok neobsahující triethanolamin (TEA), připravený reakcí následujících výchozích látek:

- 25 (1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- (2) ve vodě rozpustná komplexotvorná látka zvolená ze skupiny $\text{MeNO}_2, \text{MeAc}, \text{MeFm}, \text{NH}_4\text{Ac}$, a NH_4Fm , kde Me je Na, K nebo Li; Ac je acetát; a Fm je formát;
- (3) urychlovač zvolený ze skupiny $\text{NaClO}_3, \text{NaBrO}_3$ a NaIO_3 ;



(4) voda.

Ještě další provedení vynálezu se týká zlepšeného způsobu, který je komerčně použitelný pro vytváření kobaltového konverzního povlaku založeného na oxidovém filmu, který poskytuje odolnost proti
5 korozi a zlepšení adheze barev na substrátu, jestliže substrátem je hliník nebo hliníková slitina, kde tento způsob zahrnuje následující kroky:

(a) poskytne se kobaltový konverzní roztok vytvářející oxidový film, který obsahuje vodný reakční roztok neobsahující triethanolamin
10 (TEA), připravený reakcí následujících výchozích látek:

(1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;

(2) amonná sůl NH_4X , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
15

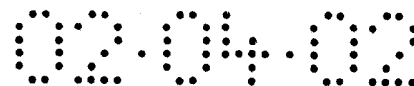
(3) hydroxid amonný (amoniak);

(4) urychlovač zvolený ze skupiny $\text{NaClO}_3, \text{NaBrO}_3$ a NaIO_3 ;

(5) voda, a

(b) substrát se uvede do styku s vodným reakčním roztokem po
20 dostatečně dlouhou dobu pro oxidaci povrchu substrátu, čímž se vytvoří kobaltový konverzní povlak oxidového filmu, a tím se substrátu propůjčí odolnost proti korozi a adhezní vlastnosti vůči barvám.

V dalším provedení se vynález týká roztoku pro chemický
25 konverzní povlak, který je komerčně vhodný pro vytvoření kobaltového konverzního povlaku oxidového filmu na hliníkovém substrátu, nebo substrátu z hliníkové slitiny, kde uvedený roztok obsahuje vodný reakční roztok neobsahující triethanolamin (TEA), připravený reakcí následujících výchozích látek:

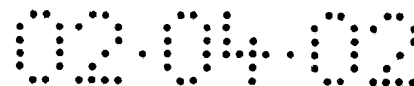


- (1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- (2) amonná sůl NH_4X , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- (3) hydroxid amonný (amoniak);
- (4) urychlovač zvolený ze skupiny $\text{NaClO}_3, \text{NaBrO}_3$ a NaIO_3 ;
- (5) voda.

10 Přehled obrázků na výkresech

Na obrázcích jsou mikrofotografie vytvořené skanovacím elektronovým mikroskopem zlepšených kobaltových konverzních povlaků vyrobených podle předkládaného vynálezu na testovacích panelech z hliníkové slitiny. Například obr. 1 je mikrofotografie (při provozním napětí skanovacího elektronového mikroskopu 15 kV) testovacího panelu z hliníkové slitiny 2024-T3 opatřeného kobaltovým konverzním povlakem podle předkládaného vynálezu bez utěsnění (bez dodatečné úpravy po konverzi v roztoku obsahujícím oxid vanadičný a wolframan sodný (popsáno dále v příkladu 4). Kobaltové konverzní povlaky vytvořené předkládaným zlepšeným způsobem jsou tvořeny směsnými strukturami oxidů kobaltu a oxidu hlinitého vytvořenými oxidací povrchu substrátu z hliníkové slitiny.

Obr. 1 je mikrofotografie při zvětšení 1000 x testovacího panelu, která ukazuje neutěsněný kobaltový konverzní povlak podle vynálezu. Mikrofotografie je pohled shora na horní povrch oxidového povlaku. Tento testovací panel byl ponořen do roztoku pro kobaltový konverzní povlak podle předkládaného vynálezu při teplotě 60 °C na 30 min (výhodná teplota lázni pro dosažení delší životnosti lázně a její stability je 49 °C). Bílý proužek ukazuje délku 10 μm.



Obr. 2 je mikrofotografie při zvětšení 1000 x testovacího panelu, která ukazuje utěsněný kobaltový konverzní povlak podle vynálezu. Kobaltový konverzní povlak byl utěsněn dodatečným ošetřením v roztoku obsahujícím oxid vanadičný a wolfram sodný (popis dále
5 v příkladu 4). Mikrofotografie je pohled shora na horní povrch utěsněného oxidového povlaku. Bílý proužek ukazuje délku 10 μm .

Obr. 3 je mikrofotografie při zvětšení 10 000 x testovacího panelu, ukazující neutěsněný kobaltový konverzní povlak podle vynálezu. Mikrofotografie je pohled shora na horní povrch
10 neutěsněného oxidového povlaku. Bílý proužek ukazuje délku 1 μm .

Obr. 4 je mikrofotografie při zvětšení 10 000 x testovacího panelu, ukazující utěsněný kobaltový konverzní povlak podle vynálezu. Kobaltový konverzní povlak byl utěsněn dodatečným ošetřením v roztoku obsahujícím oxid vanadičný a wolfram sodný (popsáno
15 dále v příkladu 4). Mikrofotografie je pohled shora na horní povrch utěsněného oxidového povlaku. Bílý proužek ukazuje délku 1 μm .

Obr. 5 je mikrofotografie při zvětšení 25 000 x testovacího panelu, ukazující neutěsněný kobaltový konverzní povlak podle vynálezu. Mikrofotografie je pohled shora na horní povrch
20 neutěsněného oxidového povlaku. Bílý proužek ukazuje délku 1 μm .

Obr. 6 je mikrofotografie při zvětšení 25 000 x testovacího panelu, ukazující utěsněný kobaltový konverzní povlak podle vynálezu. Kobaltový konverzní povlak byl utěsněn dodatečným ošetřením v roztoku obsahujícím oxid vanadičný a wolfram sodný (popsáno
25 dále v příkladu 4). Mikrofotografie je pohled shora na horní povrch utěsněného oxidového povlaku. Bílý proužek ukazuje délku 1 μm .

Obr. 7 je mikrofotografie při zvětšení 50 000 x testovacího panelu, ukazující neutěsněný kobaltový konverzní povlak podle vynálezu. Mikrofotografie je pohled shora na horní povrch
30 neutěsněného oxidového povlaku. Bílý proužek ukazuje délku 100 nm.



Obr. 8 je mikrofotografie při zvětšení 50 000 x testovacího panelu, ukazující utěsněný kobaltový konverzní povlak podle vynálezu. Kobaltový konverzní povlak byl utěsněn dodatečným ošetřením v roztoku obsahujícím oxid vanadičný a wolframan sodný (popsáno dále v příkladu 4). Mikrofotografie je pohled shora na horní povrch utěsněného oxidového povlaku. Bílý proužek ukazuje délku 100 nm.

Obr. 9 je mikrofotografie při zvětšení 10 000 x testovacího panelu, ukazující boční pohled zlomeného průřezu neutěsněného kobaltového konverzního povlaku podle vynálezu. Pro vytvoření mikrofotografií na obr. 9 až 14 byly testovací panely ohnuty a odlomeny, aby se ukázal průřez oxidovým povlakem. Bílý proužek ukazuje délku 1 μm .

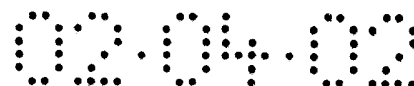
Obr. 10 je mikrofotografie při zvětšení 10 000 x testovacího panelu, která ukazuje boční pohled na zlomený průřez utěsněného kobaltového konverzního povlaku podle vynálezu. Bílá čára ukazuje délku 1 μm .

Obr. 11 je mikrofotografie při zvětšení 25 000 x testovacího panelu, která ukazuje boční pohled na zlomený průřez neutěsněného kobaltového konverzního povlaku podle vynálezu. Bílá čára ukazuje délku 1 μm .

Obr. 12 je mikrofotografie při zvětšení 25 000 x testovacího panelu, která ukazuje boční pohled na zlomený průřez utěsněného kobaltového konverzního povlaku podle vynálezu. Bílá čára ukazuje délku 1 μm .

Obr. 13 je mikrofotografie při zvětšení 50 000 x testovacího panelu, která ukazuje boční pohled na zlomený průřez neutěsněného kobaltového konverzního povlaku podle vynálezu. Bílá čára ukazuje délku 100 nm.

Obr. 14 je mikrofotografie při zvětšení 50 000 x testovacího panelu, která ukazuje boční pohled na zlomený průřez utěsněného



kobaltového konverzního povlaku podle vynálezu. Bílá čára ukazuje délku 100 nm.

Popis výhodných provedení

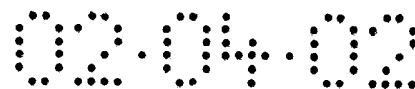
5 Dosavadní výzkumná práce popisovaná ve výše uvedených patentech se týkala tvorby kobaltových komplexů a přidávání dalších chemických látek s cílem urychlit reakci těchto kobaltových komplexů na hliníkovém substrátu za vytvoření požadovaných konverzních povlaků (bez těchto urychlovačů se žádný povlak nevytvoří). I když
10 tyto formulace všechny poskytovaly použitelné povlaky, neumožňovaly požadovanou spolehlivost odolnosti proti korozi nezbytnou pro každodenní výrobu. Navíc byly nízké praktické životnosti lázně. S amoniovými kobaltovými komplexy vždy fungoval jako urychlovač v lázni nadbytek hydroxidu amonného (amoniaku). V případě, že jako
15 urychlovače byly použity dusitanové komplexy, jodidy jako je NaI, nebo triethanolamin, a s acetátovými/formátovými komplexy, fungovaly jako urychlovače buď fluoridy nebo amonné ionty. Nyní byl objeven univerzální a mnohem účinnější urychlovač pro lázně, který byl použit se všemi dosud známými komplexačními roztoky kobaltu.
20 Nejvýhodnější urychlovač lázně je chlorečnan sodný, NaClO₃. Chlorečnan sodný je účinný, jestliže se používá ve spojení s kladně nabitými ligandovými komplexy kobaltu, a abylo zjištěno, že je zvláště účinný ve spojení se záporně nabitými ligandovými komplexy kobaltu, tj.:

25 $Me_3[Co(NO_2)_6]$, kde NO₂ je dusitan a Me = Na, K, Li, nebo

$Me_3[Co(Ac)_6]$, kde Ac je acetát, nebo

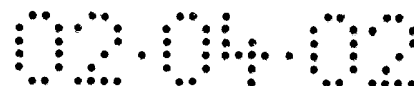
$Me_3[Co(Fm)_6]$, kde Fm je formát.

Použití chlorečnanu sodného, NaClO₃, jako urychlovače lázně, vedlo k následujícím významným zlepšením procesu:



1. Praktická životnost lázně převyšuje 6 měsíců (nyní je použitelná pro komerční výrobu).
2. Zvýšená stabilita lázně a spolehlivost provozu.
3. Spolehlivé výsledky při odolnosti proti korozi rozstříkovanou solí.
4. Zjednodušená kontrola lázně, tj. není již nezbytná denní analýza pH.
5. Dodatečné ošetření po konverzi použitím roztoku V_2O_5/Na_2WO_4 je účinné při laboratorní teplotě a není již nezbytné zahřívání, jestliže se přidá urychlovač.

Urychlovač na bázi chlorečnanu sodného byl úspěšně použit se všemi dosud popsanými kobaltovými komplexy použitými pro tvorbu konverzních povlaků. Pro výrobu je však výhodné použití dusitanových komplexů kobaltu popsaných v US patentu 5 472 524, který je zařazen odkazem, z důvodů jednoduchosti lázně a účinnosti při dosažení odolnosti kobaltového konverzního povlaku proti korozi.



Příklady provedení vynálezu

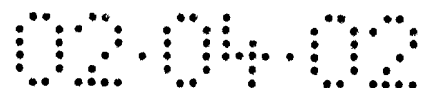
Příprava lázně a její udržování

Příklad 1

Použitý kobaltový konverzní roztok se připravuje a udržuje
5 následujícím způsobem:

Složka (viz pozn. níže)	Množství na 1 l při přípravě lázně	Rozmezí udržované v 1 l roztoku
Dusičnan kobaltnatý, hexahydrát $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26 g	24 - 29 g
Dusitan sodný NaNO_2	26 g	24 - 29 g
Chlorečnan sodný NaClO_3	13 g	12 - 16 g
Voda (deionizovaná)	k doplnění do 1 l	k doplnění do 1 l
Teplota	laboratorní	49 - 60 °C (výhodné 49 °C)

Poznámka: Výše uvedená množství pro přípravu lázně představují množství poskytující optimální výsledky při zpracování; tvorba povlaků však není na tyto parametry omezena.

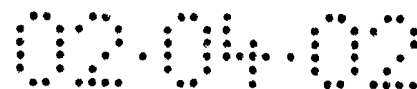


Příklad 2

Složka (viz pozn. níže)	Množství na 1 l při přípravě lázně	Rozmezí udržované v 1 l roztoku
Dusičnan kobaltnatý, hexahydrát $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26 g	24 - 29 g
Octan sodný CH_3COONa nebo Octan amonný $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	26 g 35 g	24 - 29 g 32 - 36 g
Chlorečnan sodný NaClO_3	13 g	12 - 14 g
Voda (deionizovaná)	k doplnění do 1 l	k doplnění do 1 l
Teplota	laboratorní	49 - 60 °C (výhodné 49 °C)

5

Poznámka: Výše uvedená množství pro přípravu lázně představují množství poskytující optimální výsledky při zpracování; tvorba povlaků však není na tyto parametry omezena.



Příklad 3

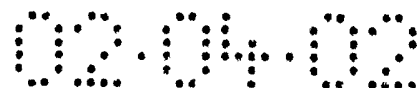
Složka (viz pozn. níže)	Množství na 1 l při přípravě lázně	Rozmezí udržované v 1 l roztoku
Dusičnan kobaltnatý, hexahydrát $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26 g	24 - 29 g
Formát sodný HCOONa nebo Formát amonný HCOONH_4	26 g 35 g	24 - 29 g 32 - 36 g
Chlorečnan sodný NaClO_3	13 g	12 - 14 g
Voda (deionizovaná)	k doplnění do 1 l	k doplnění do 1 l
Teplota	laboratorní	49 - 60 °C (výhodné 49 °C)

Poznámka: Výše uvedená množství pro přípravu lázně představují množství poskytující optimální výsledky při zpracování; tvorba povlaků však není na tyto parametry omezena.

5

Povlaky se potom ošetřují nebo utěsňují roztokem pro dodatečné ošetření popsáním v US patentu 5 873 953, který je tímto zařazen odkazem, použitím roztoku $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{WO}_4$. Jestliže se při tomto dodatečném ošetření přidá NaClO_3 , roztok se stane účinným při laboratorní teplotě.

10



Příklad 4

Množství pro přípravu a množství udržovaná při dodatečném ošetření nebo utěšňování jsou následující:

Složka	Množství na 1 l při přípravě lázně	Rozmezí udržované v 1 l roztoku
Oxid vanadičný V_2O_5	1,6 g	1,5 - 2,0 g
Wolframan sodný Na_2WO_4	6,4 g	6,0 - 6,5 g
Chlorečnan sodný $NaClO_3$	4,8 g	4,5 - 5,0 g
Voda (deionizovaná)	k doplnění do 1 l	k doplnění do 1 l
Teplota	laboratorní	laboratorní

5 Parametry procesu a lázně

Kobaltový konverzní roztok

Byl vytvořen následující postup při přípravě lázně a bylo zjištěno, že je důležitý při dosažení konzistentních, reprodukovatelných produktů reakce.

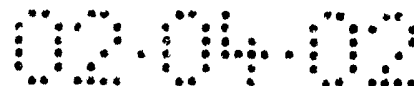
- 10 1. Naplní se nádrž (s vyložením z inertního materiálu jako je neopren nebo s výhodou nádrž z nerezové oceli) do dvou třetin deionizovanou vodou. Začne se probublávat vzduchem pro mírné míchání.

- 15 2. V následujícím pořadí se přidají a rozpustí následující požadované chemikálie:

dusičnan kobaltnatý

dusitan sodný

chllorečnan sodný



3. Nádrž se naplní k dosažení požadované hladiny vodou a roztok se nechá reagovat minimálně 8 hod.

4. Nádrž se zahřeje na 49 až 60 °C (49 °C je výhodné pro delší životnost lázně a její stabilitu) a teplota se dále udržuje. Roztok je nyní
5 připraven pro provoz.

Roztok pro dodatečné ošetření

Byl vytvořen následující postup při přípravě lázně. Je také důležité přidávat nezbytné chemikálie v následujícím pořadí:

10 1. Naplní se nádrž (s vyložení z inertního materiálu jako je neopren nebo s výhodou nádrž z nerezové oceli) do dvou třetin deionizovanou vodou. Začne se probublávat vzduchem pro mírné míchání.

15 2. Nyní se přidají a rozpustí požadovaná množství oxidu vanadičného a wolframanu sodného. Oxid vanadičný se pomalu rozpouští, a proto se nádrž zahřívá, aby se rozpouštění usnadnilo.

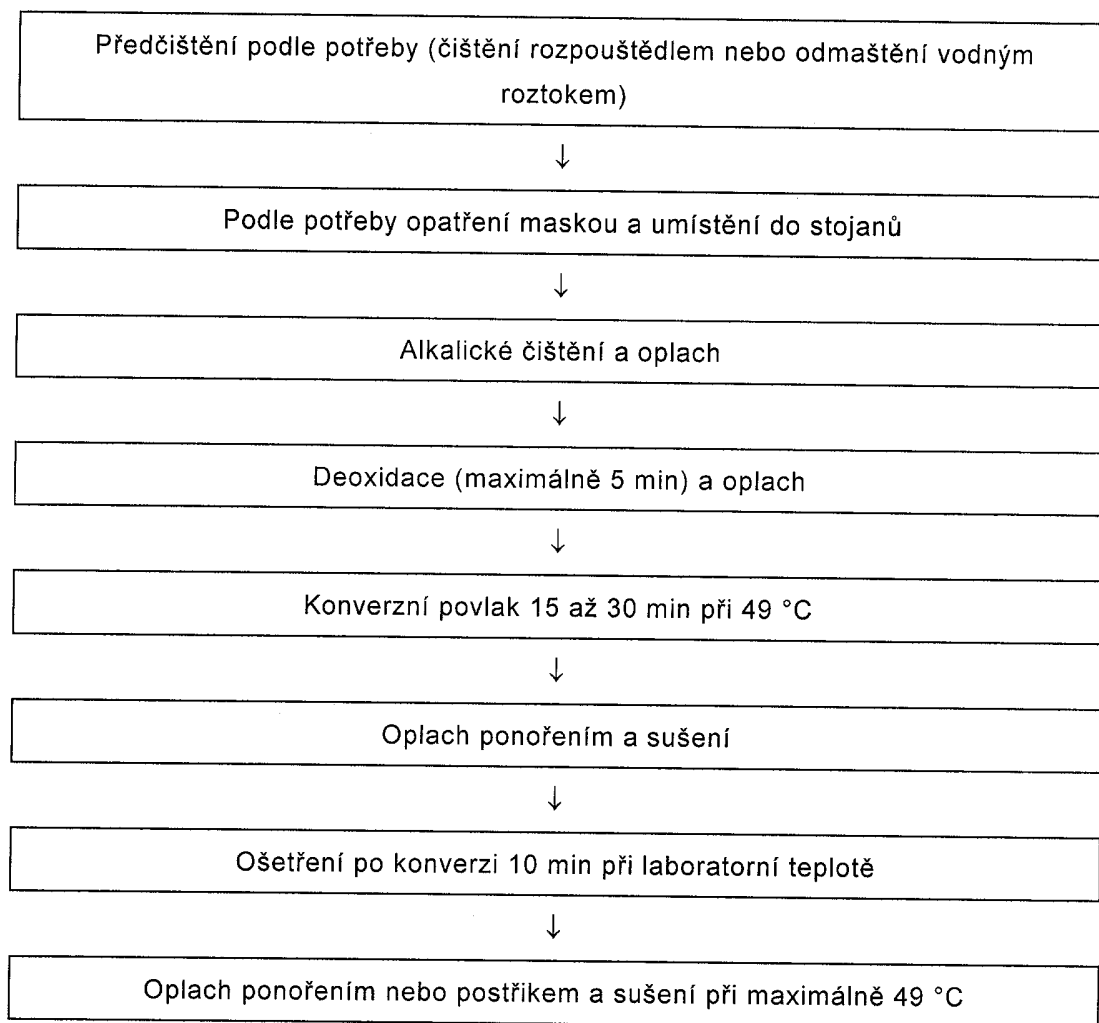
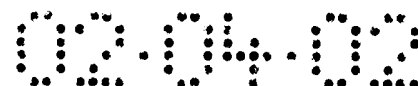
3. Přidá se požadované množství chlorečnanu sodného a nádrž se zahřeje na 60 °C.

20 4. Nádrž se naplní na požadovanou hladinu zbytkem vody. Po rozpuštění všech chemikálií se roztok ponechá ochladit na laboratorní teplotu. Roztok je nyní připraven pro provoz.

Pořadí kroků při provozu

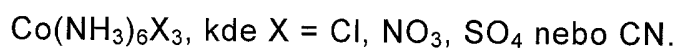
25 Pro získání konverzních povlaků, které splňují požadavky na odolnost proti korozi a adhezi barev, by mělo být použito následujícího pořadí

kroků:



Účinnost

Účinnost urychlovače NaClO_3 byla vyhodnocována s použitím potahovacích lázní jiných než podle příkladů 1, 2 a 3, s použitím kladně nabitých ligandových komplexů, tj.



Ukázalo se, že použití záporně nabitých ligandů je jednodušší a vyžaduje méně chemické kontroly s ohledem na pH, a není také nutné používat amoniak pro doplňování. Bylo zjištěno, že pro vytvoření komplexu může být spolu s urychlovačem chlorečnanem sodným použita v podstatě jakákoli sůl kobaltu rozpustná ve vodě. S různým



stupněm účinnosti jsou použitelné chlorid, octan, síran, formát a dusičnan kobaltnatý, přičemž množství urychlovače NaClO_3 se při použití těchto formulací mění. Pro kladné ligandy, jestliže se pro převedení kobaltu do komplexu používá amonný iont, je stále důležité používat asociovanou amonnou sůl spolu se solí kobaltu, hydroxidem amonným (amoniakem) jako komplexotvornou látkou a urychlovačem. Jak se popisuje v US patentu 5 487 949, který je zařazen odkazem, toto uspořádání je důležité pro zabránění vysrážení čerstvě vytvořeného komplexu kobaltu tím, že se sníží koncentrace hydroxylových iontů.

Co se týče použití chlorečnanu sodného, byly identifikovány další sloučeniny s urychlovacím účinkem, které patří do stejné chemické skupiny. Těmito sloučeninami jsou NaClO_2 , NaClO_4 , NaBrO_3 a NaIO_3 .

Bylo zjištěno, že NaClO_2 je příliš agresivní, což vede k vytváření otvorů v hliníkovém substrátu při tvorbě povlaku. NaClO_4 nebyl používán pro nadměrnou reaktivitu a nebezpečí exploze. NaBrO_3 a NaIO_3 byly zjištěny jako použitelné, ale se sníženou účinností. Draselné soli těchto sloučenin nebyly použity, protože draselné sloučeniny mají sklon vytlačovat kobalt z roztoku.

Další způsoby použití

Výše uvedené roztoky ilustrují tvorbu kobaltových konverzních povlaků ručním nanášením a postřikem.

Patenty, přihlášky a jiné publikace uvedené výše se zařazují odkazem.

Pokud není uvedeno jinak, při uvádění číselných rozmezí pro sloučeninu nebo teplotu nebo čas nebo jiné složky nebo vlastnosti postupu, má takové rozmezí konkrétně označovat minimum a maximum pro uvedené rozmezí a každé číslo, včetně každého

zlomku a/nebo desetinného čísla mezi uvedeným minimem a maximem pro toto rozmezí. Například rozmezí 1 až 10 znamená 1,0, 1,1, 1,2 ... 2,0, 2,1, 2,2 ... atd. až do 10,0. Podobně rozmezí 500 až 1000 označuje 500, 501, 502, ... atd. až do 1000, včetně každého
5 čísla a zlomku nebo desetinného čísla mezi těmito hodnotami. Výraz „až do x“ znamená „x“ a každé číslo menší než „x“, například „až do 5“ znamená 0,1, 0,2, 0,3, ... atd. až do 5,0.

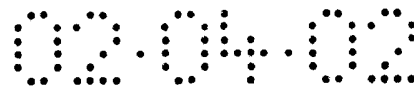
Jak bude zřejmé odborníkům v oboru, kterým je předkládaný vynález určen, jsou možná i jiná provedení vynálezu, než jsou
10 provedení konkrétně popsaná v této přihlášce, aniž by došlo k odchýlení od podstaty nebo nezbytných zanků vynálezu. Konkrétní provedení vynálezu popisovaná výše a jednotlivé detaily popisovaného způsobu mají být proto ve všech ohledech považovány za ilustrativní a neomezující. Rozsah předkládaného vynálezu vyplývá z přiložených
15 nároků a není omezen na příklady uváděné v předcházejícím popisu. Nároky také mají zahrnovat všechny možné ekvivalenty.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Zlepšený způsob, který je komerčně použitelný pro vytváření kobaltového konverzního povlaku oxidového filmu, který poskytuje odolnost proti korozi a zlepšení adheze barev na substrátu, kde substrátem je hliník nebo hliníková slitina, vyznačující se tím, že zahrnuje následující kroky:
- (a) poskytně se kobaltový konverzní roztok vytvářející oxidový film, který obsahuje vodný reakční roztok neobsahující triethanolamin TEA, připravený reakcí následujících výchozích látek:
- (1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- (2) ve vodě rozpustná komplexotvorná látka zvolená ze skupiny $\text{MeNO}_2, \text{MeAc}, \text{MeFm}, \text{NH}_4\text{Ac}$, a NH_4Fm , kde Me je Na, K nebo Li ; Ac je acetát; a Fm je formát;
- (3) urychlovač zvolený ze skupiny $\text{NaClO}_3, \text{NaBrO}_3$ a NaIO_3 ;
- (4) voda, a
- (b) substrát se uvede do styku s vodným reakčním roztokem po dostatečně dlouhou dobu pro oxidaci povrchu substrátu, čímž se vytvoří kobaltový konverzní povlak oxidového filmu, a tím se substrátu propůjčí odolnost proti korozi a adhezní vlastnosti vůči barvám.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že ve vodě rozpustnou solí dvojmocného kobaltu je dusičnan kobaltnatý.
- 5 3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že urychlovačem je NaClO_3 .
4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že zahrnuje další krok, při kterém se substrát opatřený
10 povlakem přivede do styku s vodným roztokem pro ošetření po konverzi obsahujícím oxid vanadičný a wolframan sodný.
5. Roztok pro chemický konverzní povlak, který je komerčně vhodný pro vytvoření kobaltového konverzního povlaku oxidového filmu
15 na hliníkovém substrátu nebo substrátu z hliníkové slitiny, vyznačující se tím, že uvedený roztok obsahuje vodný reakční roztok neobsahující triethanolamin TEA, připravený reakcí následujících výchozích látek:
 - 20 (1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
 - (2) ve vodě rozpustná komplexotvorná látka zvolená ze skupiny $\text{MeNO}_2, \text{MeAc}, \text{MeFm}, \text{NH}_4\text{Ac}$, a NH_4Fm , kde Me je Na, K nebo Li; Ac je acetát; a Fm je formát;
 - 25 (3) urychlovač zvolený ze skupiny $\text{NaClO}_3, \text{NaBrO}_3$ a NaIO_3 ;
 - (4) voda.



6. Roztok pro chemický konverzní povlak podle nároku 5, vyznačující se tím, že ve vodě rozpustnou solí dvojmocného kobaltu je dusičnan kobaltnatý.
- 5 7. Roztok pro chemický konverzní povlak podle nároku 5, vyznačující se tím, že urychlovačem je NaClO_3 .
8. Zlepšený způsob, který je komerčně použitelný pro vytváření kobaltového konverzního povlaku oxidového filmu, který poskytuje odolnost proti korozi a adhezi barev na substrátu, kde substrátem je hliník nebo hliníková slitina, vyznačující se tím, že zahrnuje následující kroky:
- 10
- (a) poskytně se kobaltový konverzní roztok vytvářející oxidový film, který obsahuje vodný reakční roztok neobsahující triethanolamin TEA, připravený reakcí následujících výchozích látek:
- 15
- (1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- 20
- (2) amonná sůl NH_4X , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- (3) hydroxid amonný (amoniak);
- (4) urychlovač zvolený ze skupiny $\text{NaClO}_3, \text{NaBrO}_3$ a NaIO_3 ;
- 25
- (5) voda, a
- (b) substrát se uvede do styku s vodným reakčním roztokem po dostatečně dlouhou dobu pro oxidaci povrchu substrátu, čímž se vytvoří kobaltový konverzní povlak oxidového filmu,



a tím se substrátu propůjčí odolnost proti korozi a adhezni vlastnosti vůči barvám.

- 5 9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e ve vodě rozpustnou solí dvojmocného kobaltu je dusičnan kobaltnatý.
- 10 10. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e urychlovačem je NaClO_3 .
- 15 11. Roztok pro chemický konverzní povlak, který je komerčně vhodný pro vytvoření kobaltového konverzního povlaku oxidového filmu na hliníkovém substrátu, nebo substrátu z hliníkové slitiny, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e uvedený roztok obsahuje vodný reakční roztok neobsahující triethanolamin TEA, připravený reakcí následujících výchozích látek:
- 20 (1) ve vodě rozpustná sůl dvojmocného kobaltu CoX_2 , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- (2) amonná sůl NH_4X , kde $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{CN}, \text{SCN}, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{SO}_4, 1/2\text{CO}_3$, formát nebo acetát;
- (3) hydroxid amonný (amoniak);
- (4) urychlovač zvolený ze skupiny $\text{NaClO}_3, \text{NaBrO}_3$ a NaIO_3 ;
- (5) voda.

12. Roztok pro chemický konverzní povlak podle nároku 11, vyznačující se tím, že ve vodě rozpustnou solí dvojmocného kobaltu je dusičnan kobaltnatý.
- 5 13. Roztok pro chemický konverzní povlak podle nároku 11, vyznačující se tím, že urychlovačem je NaClO_3 .

Zastupuje:

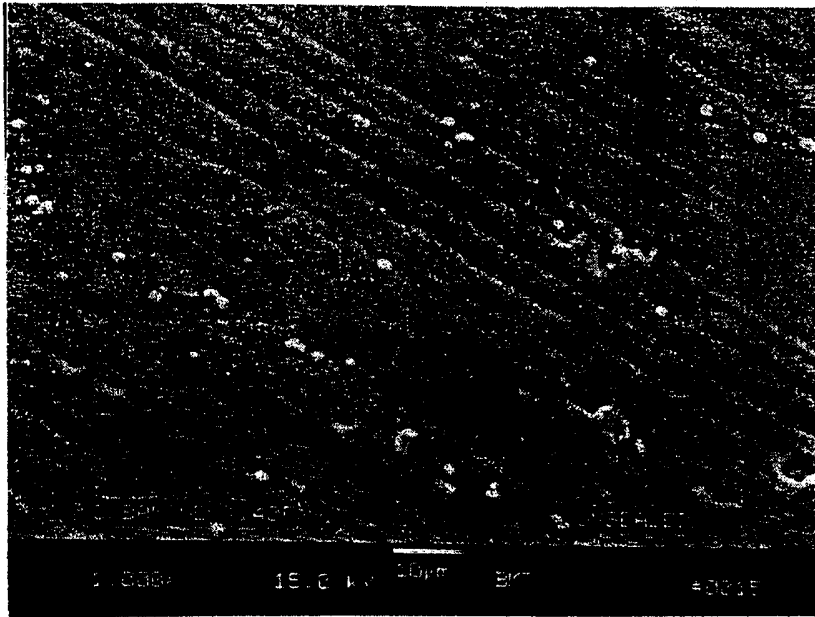


FIG. 1

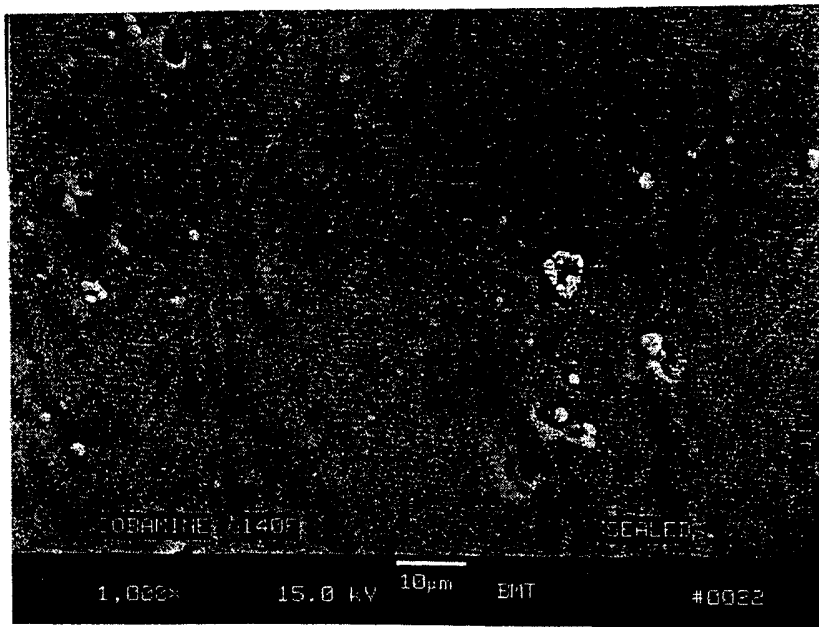


FIG. 2

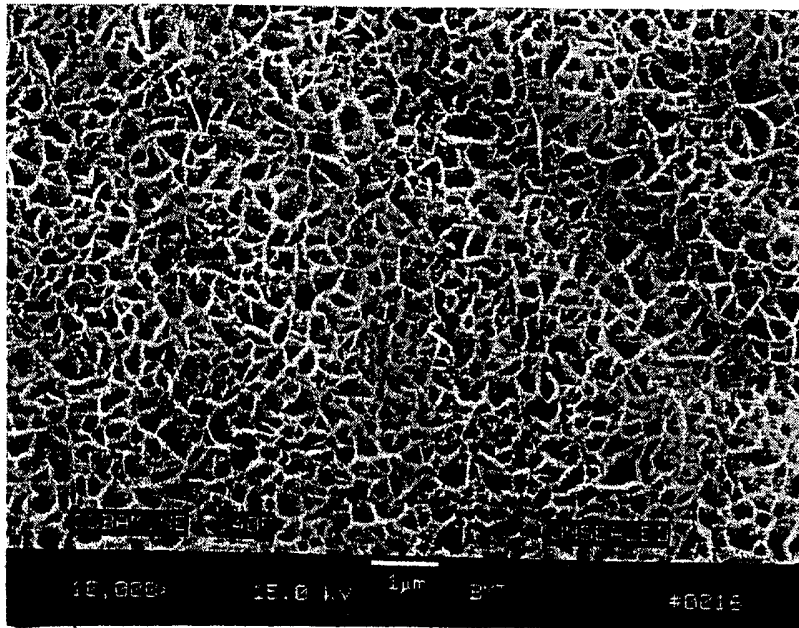


FIG. 3

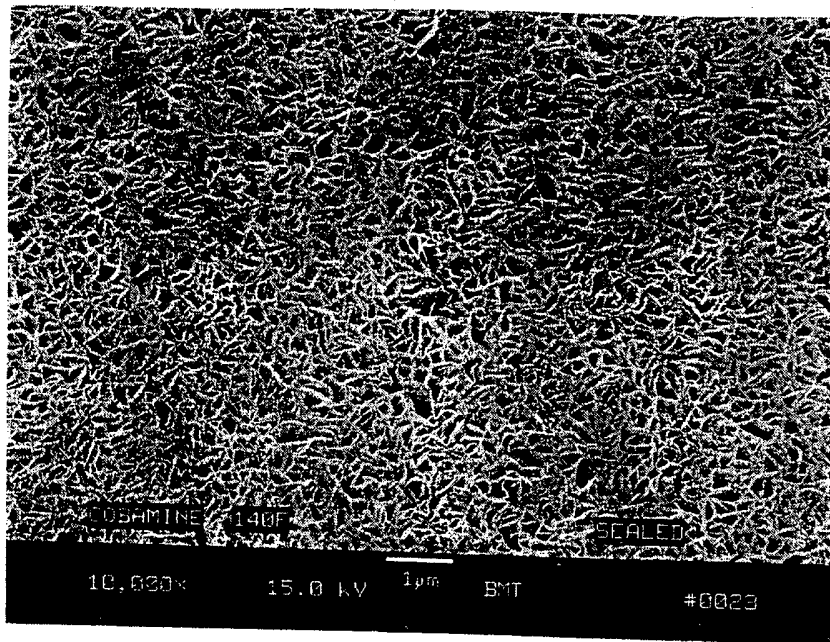


FIG. 4

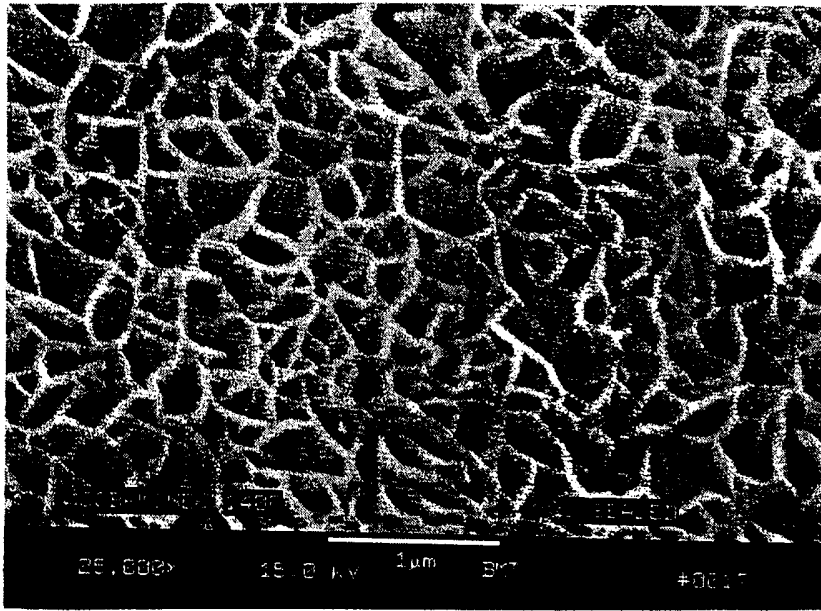


FIG.5

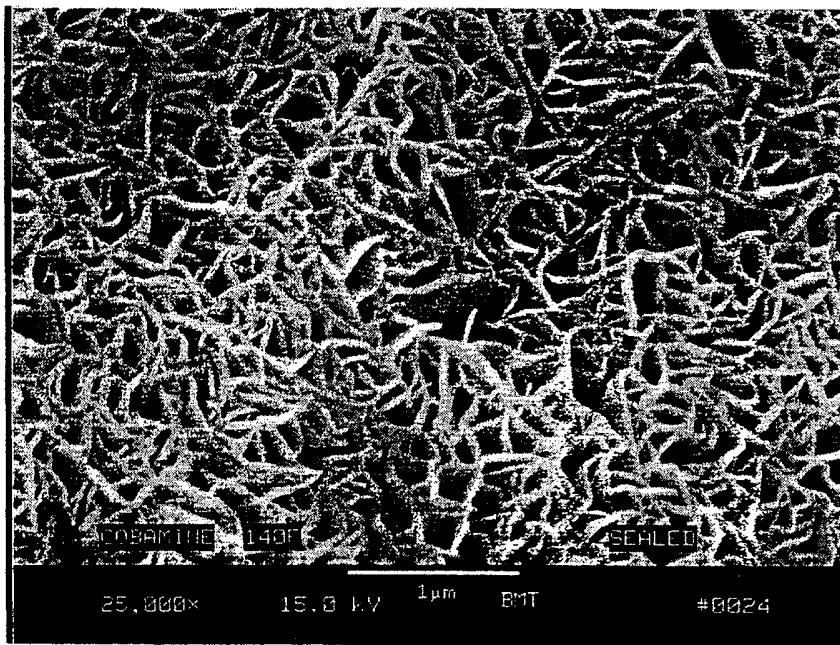


FIG.6

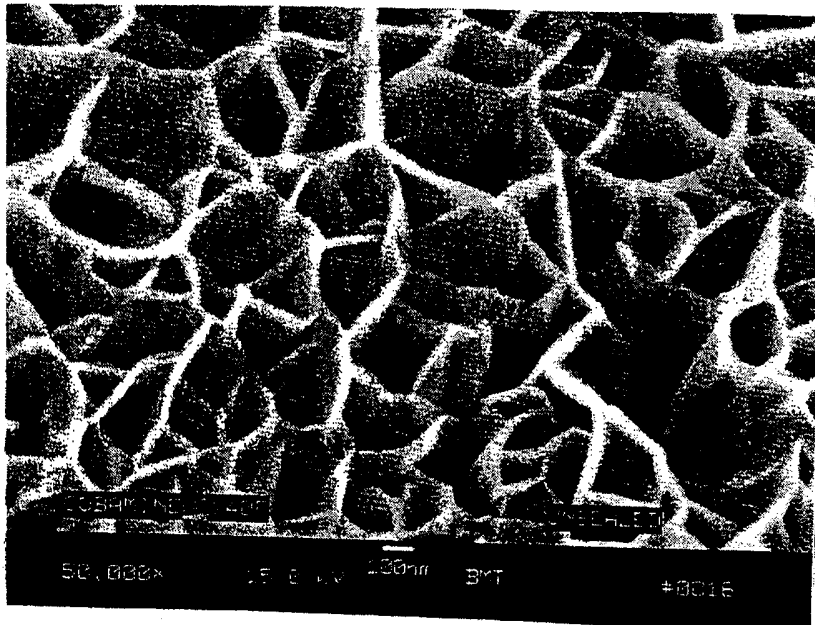


FIG. 7

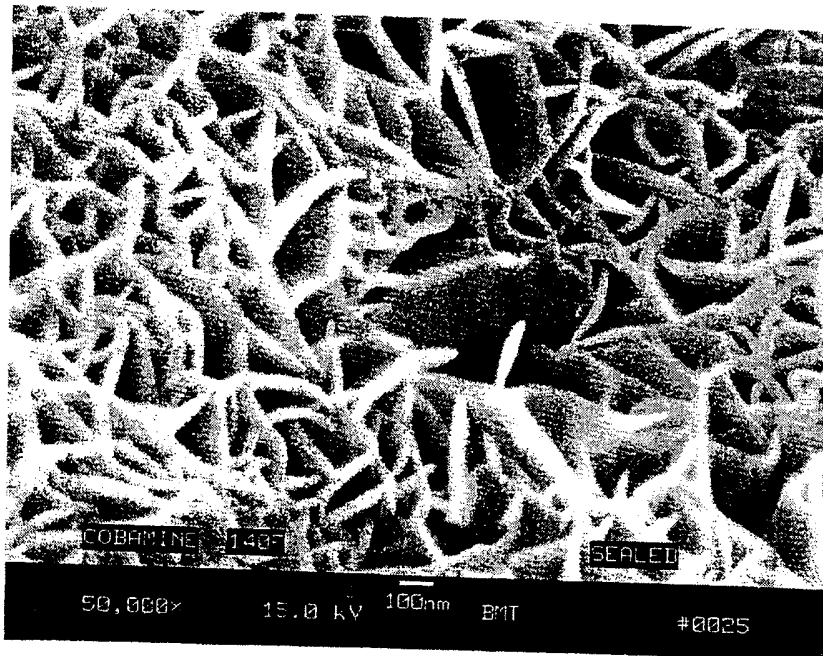


FIG. 8

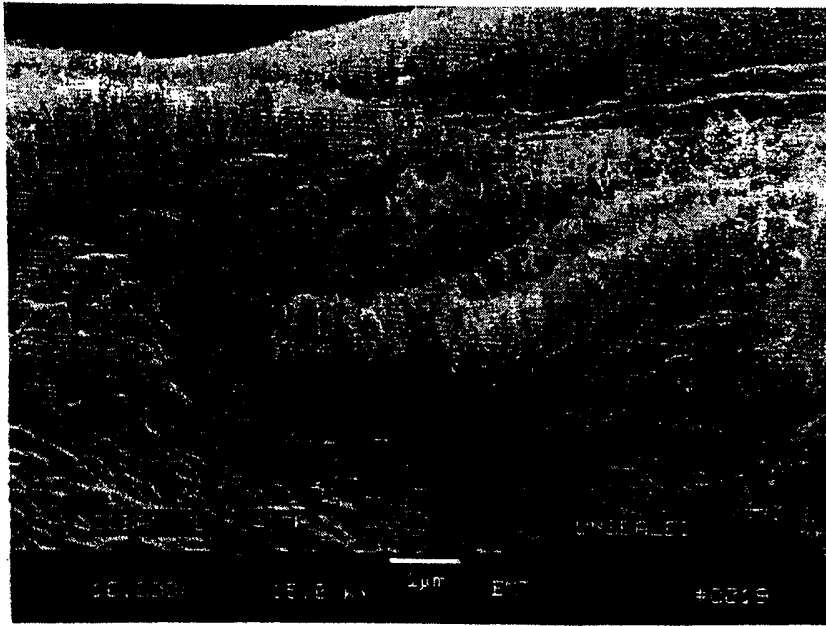


FIG. 9

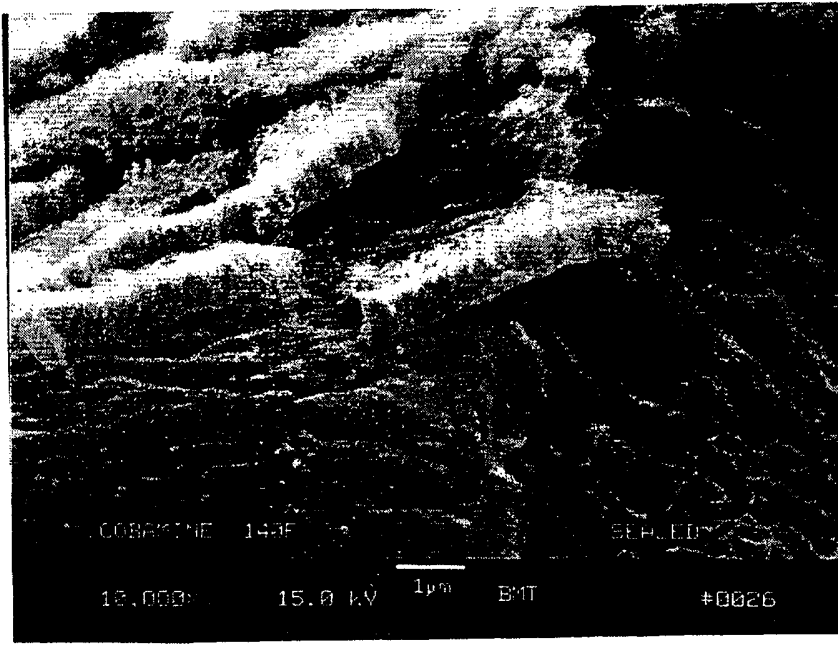


FIG. 10

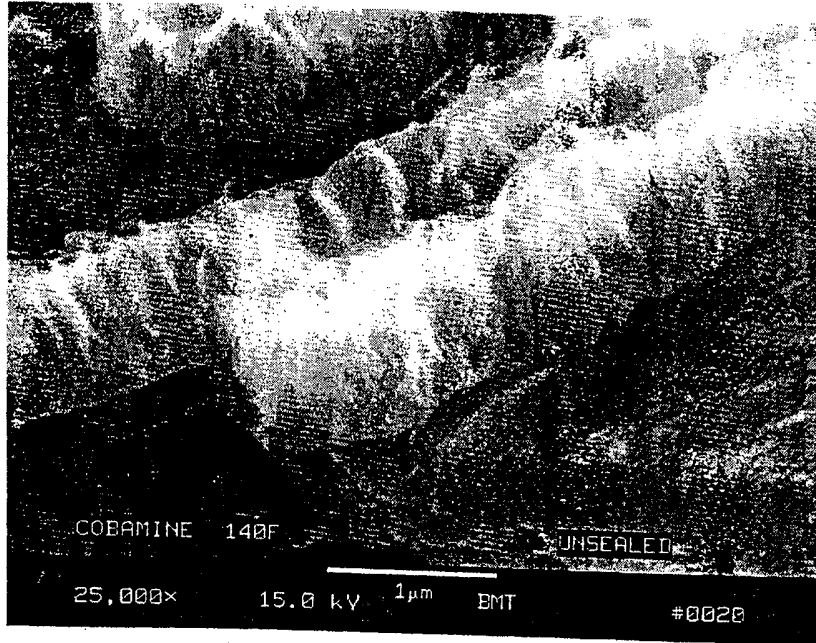


FIG. 11

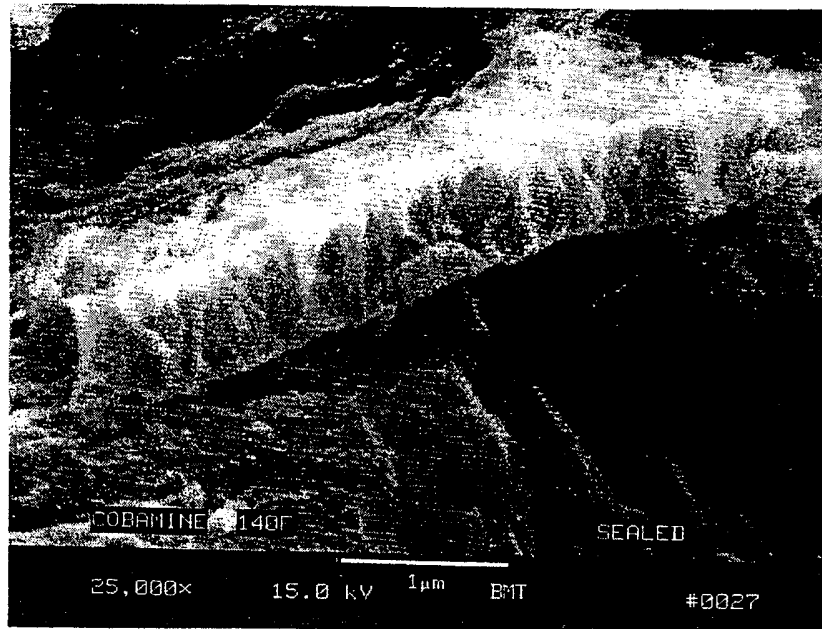


FIG. 12

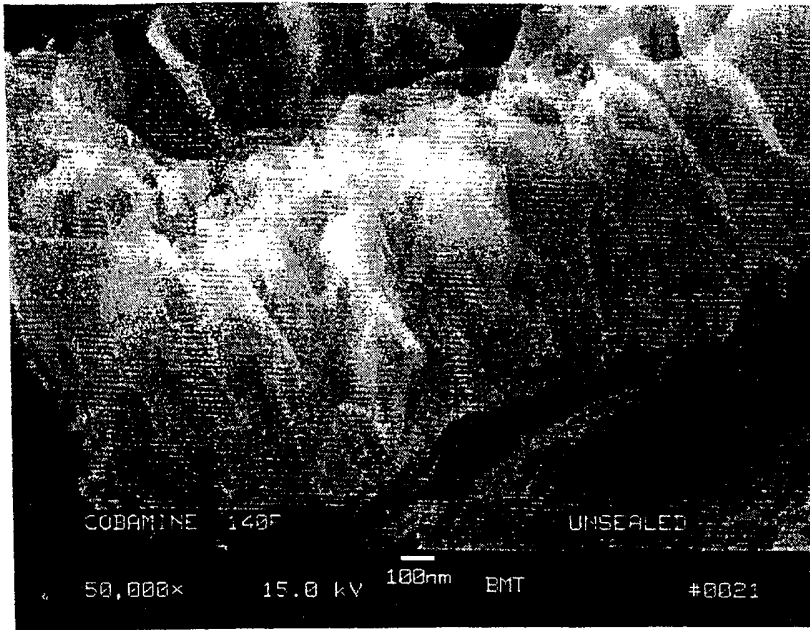


FIG. 13

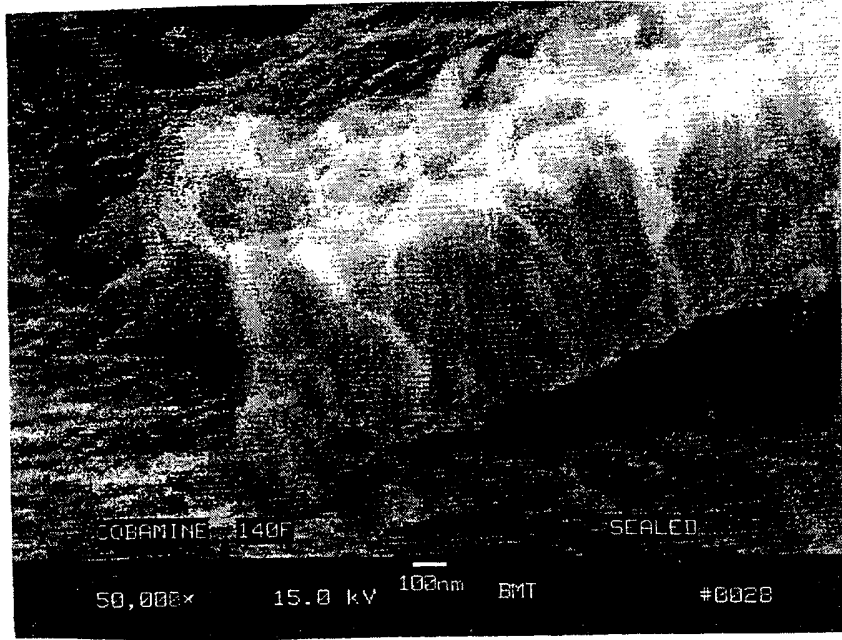


FIG. 14