

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

80 995

Patent dodatkowy
do patentu

MKP C23b 13/00

Zgłoszono: 10.02.1968 (P. 125182)

Pierwszeństwo:

Int. Cl.² C25D 9/02

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1976

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited,
Londyn (Wielka Brytania)

Sposób elektrolitycznego osadzania powłoki w procesie ciągłym na przedmiotach przewodzących prąd elektryczny

Przedmiotem wynalazku jest sposób elektrolitycznego osadzania powłoki w procesie ciągłym na przedmiotach przewodzących prąd elektryczny z których każdy stanowi anodę i jest przeprowadzany przez kąpiel pokrywającą z jednoczesnym przepuszczaniem prądu elektrycznego pomiędzy przedmiotem i katodą będącą w kontakcie z kąpielą.

Stwierdzono, że jeżeli przedmiot przewodzący prąd elektryczny pokrywa się materiałem powłokotwórczym przez elektrolityczne osadzanie podczas przepływu prądu elektrycznego pomiędzy pokrywany przedmiotem i drugą elektrodą poprzez wodny roztwór lub emulsję materiału powłokotwórczego, wówczas ilość produktu osadzonego w danym punkcie powierzchni przedmiotu zależy od dostępności tego punktu do drugiej elektrody.

W ten sposób np. jeżeli przedmiot posiada miejsca wgłębione lub przystłonięte i powierzchnia, która ma być pokryta jest zasłonięta przed drugą elektrodą, ilość powłoki osadzającej się na tym wycinku powierzchni będzie mniejsza od tej, która jest bardziej dostępna do drugiej elektrody. Zdolność osadzania się materiału powłokotwórczego na elementach przedmiotu, które są oddalone lub mniej dostępne do drugiej elektrody warunkuje zdolność równomiernego krycia powierzchni przedmiotu. Zdolność równomiernego krycia można określić doświadczalnie kilkoma sposobami, np. przez pomiar odległości wewnątrz metalowej rury, w której osadzona warstwa spełnia wymagane warunki ustalone normą lub wymaganiami.

Wiele przedmiotów, wymagających osadzenia warstwy materiału powłokotwórczego sposobem elektrolitycznym posiada elementy zasłonięte przed drugą elektrodą w związku z czym wymaga się, aby materiał powłokotwórczy rozpuszczony lub zemulgowany w kąpeli pokrywającej posiadał dobrą zdolność równomiernego krycia. Wiadomo, że zdolność równomiernego krycia wielu materiałów powłokotwórczych jest zależna od różnych czynników, np. stosowanego potencjału, temperatury kąpeli lub czasu trwania procesu osadzania warstwy. W celu polepszenia zdolności równomiernego krycia materiału powłokotwórczego w miejscach wgłębionych lub osłoniętych proponowano wstawianie dodatkowej elektrody w pobliżu takich miejsc lub ekranowanie uprzywilejowanych części przedmiotu, które zostają nadmiernie pokryte. Takie środki są niedogodne ponieważ wymagają dodatkowego wyposażenia i dodatkowego nakładu pracy, przy czym stosowanie ich może być często zbędne, jeśli kąpiel pokrywająca zawiera materiał powłokotwórczy o odpowiedniej zdolności równomiernego krycia.

Stwierdzono, że syntetyczne materiały powłokotwórcze o charakterze kwasowym osadzone z ulepszonej kąpeli według wynalazku na przedmiotach przewodzących prąd elektryczny, użytych jako anoda, wykazują znacznie lepszą zdolność równomiernego krycia.

Sposób według wynalazku polega na tym, że stosuje się kąpiel stanowiącą wodną dyspersję materiału błonotwórczego zawierającego, w cząsteczce grupy kwasowe, takie jak karboksylowe, sulfonowe lub fosfonowe, o liczbie kwasowej nie niższej niż 40 mg KOH/g i co najmniej częściowo zobojętnione wodorotlenkiem potasu, przy czym stosuje się kąpiel o wartości pH 7–9.

Przez dyspersję materiału powłokotwórczego należy rozumieć, że materiał ten może występować w kąpeli w postaci roztworu rzeczywistego lub pozornego np. jako roztwór koloidalny lub emulsja.

Do co najmniej częściowego zobojętnienia kwasowego materiału powłokotwórczego występującego w kąpeli pokrywającej można stosować wodorotlenek lub tlenek metalu alkalicznego, np. wodorotlenek sodowy potasowy, litowy, lub nadtlenek sodowy. Stwierdzono, że stosowanie wodorotlenku potasowego do regulacji wartości pH kąpeli jest wyjątkowo korzystne w porównaniu do wszelkich innych zasad nieorganicznych i amin, a zwłaszcza korzystnie wpływa na zdolność równomiernego krycia w procesie ciągłym. Ponadto na osadzonej powłoce pozostaje tylko nieznaczna część jonów potasu, praktycznie nie mająca znaczenia, w przeciwieństwie do amin, które przechodzą do powłoki w znacznej ilości.

Jako kwasowy materiał powłokotwórczy stosuje się kwasowe żywice syntetyczne znane już w mieszaninach wodnych do elektrolitycznego osadzania powłok na powierzchni przedmiotów przewodzących prąd elektryczny. Korzystnymi grupami kwasowymi w materiałach powłokotwórczych, są wolne grupy karboksylowe lecz mogą także występować inne grupy kwasowe, takie jak sulfonowe lub fosfonowe.

Typowymi żywicami syntetycznymi o charakterze kwasowym są sprzężone z kwasem maleinowym oleje schnące lub ich pochodne, żywice alkidowe, polimery addycyjne monomerów zawierających wiązania etylenowe, w których co najmniej jeden z monomerów zawiera grupę kwasową, estrowe żywice epoksydowe, a także żywice fenolowe zawierające grupy kwasowe. Korzystnymi żywicami do stosowania w sposobie według wynalazku są produkty polimeryzacji opisane w brytyjskim patencie nr 1 069 841. Są to żywice otrzymywane przez co najmniej częściową estryfikację alkoholi wielowodorotlenowych zawierających w cząsteczce co najmniej 3 grupy hydroksylowe, o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 500, estryfikowane z kwasami tłuszczowymi olejów schnących i dalszą estryfikację otrzymanych produktów reakcji, z kwasami tłuszczowymi oleju schnącego poddawanymi uprzednio kondensacji z kwasem maleinowym. Szczególnie korzystna do stosowania kąpeli pokrywającej jest estrowa żywica epoksydowa otrzymana przez estryfikację produktu kondensacji dwufenylopropanu i epichlorohydryny z tymi kwasami tłuszczowymi. Można stosować również mieszaniny tych żywic oraz mogą być one modyfikowane lub wypełniane innymi żywicami.

Liczba kwasowa wymienionych żywic może wynosić do 150 mg KOH/g, korzystnie 50–90 mg KOH/g.

Do kąpeli pokrywającej można stosować dodatkowo pigmenty, a także mogą występować ciecz organiczna rozpuszczalna lub nierozpuszczalna w wodzie. Korzystne jest, aby każda ciecz organiczna występująca w kąpeli była rozpuszczalna w wodzie, lecz można oczywiście pozostawić w kąpeli małą ilość cieczy organicznej pochodzącej z reakcji wytwarzania stosowanych żywic. Na ogół zawartość cieczy organicznej w kąpeli utrzymuje się na poziomie minimalnym, przy czym ciecz ta powinna być dostatecznie lotna, aby mogła być łatwo usuwana z naniesionej powłoki, np. podczas suszenia. Do takich cieczy organicznych występujących w kąpeli wodnej i w koncentratkach zalicza się niższe jednoalkilowe etery glikolu etylenowego, takie jak eter jednobutyłowy glikolu etylenowego i niższe alkohole alifatyczne np. butanol.

W kąpielach pokrywających mogą występować inne składniki, które mają być również osadzone na przedmiotach razem z materiałem powłokotwórczym, np. pigmenty, wypełniacze dodatkowe środki wiążące niekwasowe i inne dodatki normalnie stosowane w zestawach malarskich. Całkowita ilość substancji stałej w kąpeli pokrywającej korzystnie wynosi 7–15% wagowych. Aby uniknąć pogorszenia jakości powłoki, stosunek objętościowy pigmentu do całkowitej ilości substancji stałej w kąpeli pokrywającej powinien wynosić poniżej 15%, korzystnie 5–8%.

Chociaż wartość pH kąpeli pokrywającej według wynalazku może być utrzymywana na poziomie 7–9, jednak korzystnie kąpiel utrzymuje się przy wartości pH 7,5–8,5, zwłaszcza 7,8–8,2.

Stwierdzono, że bardziej zadowalające wyniki osadzania powłoki z kąpeli pokrywającej według wynalazku uzyskuje się jeśli w materiale powłokotwórczym grupy kwasowe są zobojętnione zasadą nieorganiczną w ilości 55–65%, jednak proporcja zobojętnionych grup kwasowych może wzrastać przy materiałach o niższej liczbie kwasowej, a obniżyć się przy użyciu materiałów o wyższej liczbie kwasowej.

W celu utrzymywania kąpeli pokrywającej na wymaganym poziomie wartości pH korzystnie kontakt katody z kąpielą pokrywającą utrzymuje się poprzez przepone przepuszczającą jony przyciągane do katody, lecz nie przepuszczającą materiału powłokotwórczego. Jony gromadzące się przy katodzie usuwa się przez wypłukanie wodą, ewentualnie zawierającą elektrolit. Szczególnie korzystnie jako przepone stosuje się wymiennicz jonowy o wielkości porów poniżej 20 Å, zazwyczaj 10–15 Å.

Przy zastosowaniu selektywnie przepuszczalnej przepony można łatwo regulować wartość pH kąpeli pokrywającej w wąskich granicach, co jest szczególnie korzystne dla sprawnego prowadzenia procesu osadzania powłoki.

W procesie elektrolitycznego osadzania warstwy na przedmiotach stanowiących anodę część anionowa materiału powłokotwórczego przechodzi w kąpeli do przedmiotu i osadza się na jego powierzchni, przy czym kationy metalu alkalicznego dążą do katody i pozostają w roztworze. Przy użyciu przepony przepuszczającej tylko jony metalu alkalicznego, lecz całkowicie nieprzepuszczalnej dla innych składników kąpeli, emigrujące kationy przechodzą przez przeponę do katody i dają się łatwo usuwać ze środowiska kąpeli przez wypłukiwanie, np. wodą, ewentualnie zawierającą elektrolit.

Sposób elektrolitycznego osadzania powłoki sposobem według wynalazku prowadzi się dogodnie przy napięciu elektrycznym 30–500 wolt, przy czym potencjał ten może wzrastać stopniowo w czasie pokrywania przedmiotu. Korzystnie stosuje się prąd stały, lecz można również stosować prąd zmienny.

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny w procesie ciągłym do osadzania powłoki na przedmiotach w ustalonych warunkach, stosując każdy przedmiot jako anodę. W elektrycznym kontakcie z kąpielą pokrywającą można stosować różne katody, przy czym w sposobie według wynalazku można stosować również katody o mniejszej powierzchni w stosunku do całkowitej powierzchni pokrywanych przedmiotów.

Wynalazek ma zastosowanie do osadzania powłoki na przedmiotach metalowych przewodzących prąd elektryczny, a także na przedmiotach, które uprzednio zostały pokryte cienką powłoką przewodzącą prąd elektryczny. W przypadku wymagania aby osadzona warstwa wykazywała dobrą odporność na korozję, korzystnie jest przed osadzeniem powłoki pokryć przedmioty warstwą ochronną, np. fosforanem cynku lub żelaza albo odpowiednim metalem, takim jak cynk, kadm lub cyna. Przedmioty po wyjęciu z kąpeli pokrywającej korzystnie płucze się wodą, lecz nie jest to warunkiem koniecznym.

Podczas procesu osadzania powłoki kąpiel pokrywająca ulega wyczerpaniu i z tego względu należy uzupełniać zawartość materiału powłokotwórczego w kąpeli, co ma istotne znaczenie, zwłaszcza w procesie ciągłym. W tym celu, zgodnie z wynalazkiem, podczas procesu uzupełnia się kąpiel pokrywającą koncentratem zawierającym wodę oraz 25–50% wagowych kwasowego materiału powłokotwórczego o liczbie kwasowej co najmniej 40 mg KOH/g oraz wodorotlenkiem potasu w celu zobojętniania grup kwasowych do ustalonego poziomu wartości pH.

Wodorotlenek potasu może być użyty w koncentracji, w takiej samej proporcji w stosunku do materiału powłokotwórczego jaka jest wymagana w kąpeli pokrywającej, względnie w mniejszej ilości i może być doprowadzany do kąpeli oddzielnie, według potrzeb.

Koncentrat może również zawierać pigment, wypełniacz i inne dodatki stosowane do farb i lakierów, korzystnie w takim stosunku, który kompensuje ubytek tych dodatków podczas procesu osadzania warstwy.

Wynalazek objaśniają niżej podane przykłady, przy czym podane części oznaczają części wagowe, jeśli nie podano inaczej.

Przykład I. Wytworzenie koncentratu zawierającego kwasowy materiał powłokotwórczy, szczególnie odpowiedni do stosowania i uzupełniania wodnej kąpeli pokrywającej w procesie ciągłym.

Żywicę otrzymano (według opisu patentu brytyjskiego nr 1069841), przez estryfikację w ksylenie dostępnego w handlu produktu kondensacji dwutlenylopropanu z epichlorohydryną, o średnim ciężarze cząsteczkowym 1400. Estryfikację prowadzono najpierw z kwasami tłuszczowymi odwodnionego oleju rycynowego, następnie z kwasami tłuszczowymi oleju lnianego uprzednio poddanych kondensacji z kwasem maleinowym. W wyniku reakcji otrzymano żywicę o liczbie kwasowej 84 mg KOH/g, którą rozcieńczono eterem jednobutylovym glikolu etylenowego do uzyskania roztworu o zawartości 80% substancji stałych.

84,8 części otrzymanego roztworu dokładnie zmieszano w młynku kulowym z mieszaniną 9,7 części 40% roztworu wodnego wodorotlenku potasu, 117,5 części wody, 100 części dwutlenku tytanu, 25 części czerwonego tlenku żelazowego i 2,5 części bentonitu.

Koncentrat powłokowy zawierający 32% żywicy wytworzono przez zmieszanie 236 części otrzymanej wyżej mieszaniny z 307 częściami 80% roztworu żywicy uprzednio otrzymanego, 29,3 częściami 40% wodnego roztworu wodorotlenku potasu i 520 częściami wody.

Kąpiel elektroliczną do bezpośredniego osadzania powłoki otrzymano przez rozcieńczenie koncentratu wodą do zawartości 10% wagowych suchej substancji, przy czym kąpiel wykazywała wartość pH 7,8.

Po elektrolicznym osadzeniu powłoki z powyższej kąpeli na surowe lub powleczone fosforanem cynku płytki stalowe, przy napięciu 90 wolt, w ciągu 2 minut, następnie przemyciu i wysuszeniu, otrzymano gładkie i równo kryjące powłoki, wykazujące szczególnie dobre właściwości antykorozyjne.

Zdolność równomiernego krycia mieszaniny powłokotwórczej z kąpeli pokrywającej, zobojętnionej częściowo wodorotlenkiem potasu, porównano z efektem krycia uzyskanym przez zastosowanie mieszaniny powłokotwórczej, o takim samym składzie, lecz zobojętnionej dwuetanoloaminą, zamiast wodorotlenkiem potasu. Zdolność równomiernego krycia określało w każdym przypadku metodę opisaną w J. Paint Technology, 452 (1966) stanowiąc stalową rurę o średnicy wewnętrznej 15 mm zanurzoną w kąpeli do głębokości 30 cm. W obydwóch przypadkach stosowano napięcie elektryczne 190–200 volt czas osadzania warstwy 100 sekund i temperaturę kąpeli 24°C. W tych warunkach, przy zachowaniu wszystkich zaleceń przewidzianych przepisami, uzyskano na płytkach stalowych, poddanych uprzednio obróbce fosforanem cynku, powłokę o grubości 20–21 mikronów.

Penetracja warstwy do wnętrza rury, przy użyciu mieszaniny powłokotwórczej zobojętnionej wodorotlenkiem potasu wyniosła 20 cm, natomiast przy użyciu do zobojętnienia dwuetanoloaminy – tylko 13 cm, przy czym znacznie lepszą zdolność równomiernego krycia uzyskano z mieszaniny powłokotwórczej zobojętnionej wodorotlenkiem potasu.

Przykład II. Wytworzono koncentrat mieszaniny powłokotwórczej w podobny sposób jak opisano w przykładzie I, przez zmieszanie 222 części sadzy roślinnej, 560 części 80% roztworu żywicy otrzymanego w sposób jak opisano w przykładzie I i 462 części butylocelulozy, a następnie zmieszanie otrzymanej mieszaniny z 294 częściami 80% roztworu żywicy opisanej wyżej, 26 częściami 40% roztworu wodnego wodorotlenku potasu i 63,6 częściami drugorzędowego butanolu.

Kąpiel pokrywająca o zawartości 10% wagowych substancji stałych dawała powłoki o podobnych charakterystykach jak w przykładzie I. Próby porównawcze prowadzone w podobnych warunkach wykazały lepszą zdolność równomiernego krycia przy użyciu do zobojętniania wodorotlenku potasu zamiast dwuetanoloaminy.

Przykład III. Wytworzono akrylowy kopolimer o liczbie kwasowej 46 mg KOH/g przez kopolimeryzację mieszaniny monomerów zawierających wiązania etylenowe, z których jeden zawierał grupę karboksylową, a drugi grupę hydroksyalkilową. Z otrzymanego kopolimeru przygotowano dwie mieszaniny powłokotwórcze, z których jedną częściowo zobojętniono dwuetanoloaminą, a drugą wodorotlenkiem potasu, w następujący sposób. Do 60% roztworu otrzymanego kopolimeru rozpuszczonego w izopropanolu dodano dwuetanoloaminę w takiej ilości, aby próbka po rozcieńczeniu do zawartości 10% suchej substancji wykazała wartość pH 8,0. Roztwór częściowo zobojętnionego kopolimeru zawierał 57% suchej substancji.

672 części dwutlenku tytanu, 672 części odmineralizowanej wody i 206 części wyżej otrzymanego roztworu kopolimeru częściowo zobojętnionego, mieszano w młynku kulowym w ciągu 16 godzin, po czym dodano 168 części roztworu kopolimeru i 200 części wody odmineralizowanej i mieszano jeszcze w ciągu 1 godziny. Do 196 części otrzymanej mieszaniny dodano mieszaninę 2430 części roztworu kopolimeru oraz 404 części żywicy melaminowoformaldehydowej o zawartości 30% substancji stałej. Otrzymano koncentrat mieszaniny powłokotwórczej o zawartości 53,2% substancji stałej.

Wytworzono podobny koncentrat mieszaniny powłokotwórczej stosując wodorotlenek potasu, zamiast dwuetanoloaminy.

Koncentraty rozcieńczono do zawartości 10% wagowych substancji stałych i użyto do osadzenia powłoki z kąpeli elektrolitycznej o wartości pH 8,0 na płytkach uprzednio poddanych obróbce fosforanem cynku prowadząc proces w sposób jak opisano w przykładzie I. Po przemyciu i wysuszeniu otrzymano w każdym przypadku gładkie powłoki, przy czym stwierdzono, że mieszanka powłokotwórcza zobojętniona wodorotlenkiem potasu miała lepszą zdolność równomiernego krycia i lepszą przyczepność.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrolitycznego osadzania powłoki w procesie ciągłym na przedmiotach przewodzących prąd elektryczny, z których każdy stanowi anodę i jest przeprowadzany przez kąpiel pokrywającą z jednoczesnym przepuszczaniem prądu elektrycznego pomiędzy przedmiotem i katodą będącą w kontakcie z kąpielą, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kąpiel stanowiącą wodną dyspersję materiału błonotwórczego zawierającego w cząsteczce grupy kwasowe, takie jak karboksylowe, sulfonowe lub fosfonowe, o liczbie kwasowej nie niższej niż 40 mg KOH/g i co najmniej częściowo zobojętnione wodorotlenkiem potasu, przy czym kąpiel utrzymuje się przy wartości pH 7–9.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kąpiel pokrywającą utrzymuje się przy wartości pH 7,5–8,5, korzystnie 7,8–8,2.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kwasowy materiał powłokotwórczy zobojętniony w 55–65%.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kwasowy materiał powłokotwórczy o liczbie kwasowej 50–90 mg KOH/g.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kwasowy materiał powłokotwórczy stosuje się sprzężony z kwasem maleinowym olej schnący lub jego pochodne, żywicę alkidową, polimer addycyjny monomerów zawierających wiązania etylenowe, w których co najmniej jeden z monomerów zawiera grupę kwasową, lub estrową żywicę epoksydową.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kwasowy materiał powłokotwórczy stosuje się polimer otrzymany z produktu kondensacji dwufenylopropanolu z epichlorohydryną przez poddanie go estryfikacji najpierw z kwasami tłuszczowymi oleju schnącego, a następnie z kwasami tłuszczowymi oleju schnącego, poddanymi uprzednio kondensacji z kwasem maleinowym.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do kąpeli pokrywającej stosuje się dodatkowo pigment.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kąpiel pokrywającą o zawartości 7–15% wagowych suchej substancji.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kąpiel pokrywającą o zawartości 5–8% wagowych suchej substancji.

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kontakt katody z kąpielą pokrywającą utrzymuje się poprzez przepone przepuszczającą jony przyciągane do katody, lecz nie przepuszczającą materiału powłokotwórczego.

11. Sposób według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że jony gromadzące się przy katodzie usuwa się przez płukanie wodą, ewentualnie zawierającą elektrolit.

12. Sposób według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że jako przepone stosuje się wymiennicz jonowy o wielkości porów poniżej 20 Å.

13. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że jako przepone stosuje się wymiennicz jonowy o wielkości porów 10–15 Å.

14. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że podczas procesu kąpeli pokrywającą uzupełnia się koncentratem zawierającym wodę oraz 25–50% wagowych kwasowego materiału powłokotwórczego o liczbie kwasowej co najmniej 40 mg KOH/g oraz wodorotlenkiem potasu w celu zobojętniania grup kwasowych.