



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219322
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 23 F 7/00

(22) Přihlášeno 30 08 76

(21) (PV 5638-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 29 08 75
(609016) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 07 85

(72)

Autor vynálezu

HALL WILBUR SHERIDEN, PLYMOUTH MEETING, PENNSYLVANIA
(Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

AMCHEM PRODUCTS, INC., AMBLER, PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)

(54) Způsob zachování účinnosti povlakové směsi k vytvoření organického povlaku na dalších kovových površích

1

Vynález se týká způsobu zachování účinnosti povlakové směsi k vytvoření organického povlaku na dalších kovových površích ponořením kovového povrchu do povlakové směsi, tvořené disperzí částic organického povlakotvorného materiálu v kyselé vodné fázi.

Poměrně nedávný vývoj v oboru povlaků spočívá ve vynalezení povlakových směsí na vodné bázi, kterými lze bez pomoci elektřiny vytvořit organický povlak na kovovém povrchu ponořeném do disperze těchto hmot, přičemž tyto organické povlaky nabývají na tloušťce nebo hmotnosti, čím déle jsou kovové povrchy v nich ponořeny. (Pro jednoduchost se v dalším používá pro povlak, vytvořený z takovéto směsi, výrazu „organický povlak, jehož tloušťka s časem vzrůstá“ nebo „samovolně usazený povlak“.) Obecně jsou směsi, které se takto chovají, tvořeny kyselými vodnými roztoky, z nichž povlaky vznikají, kteréžto roztoky obsahují dispergované částice organického materiálu, například částice pryskyřice. Samovolně usazené povlaky se z takovéto směsi tvoří následkem jejich schopnosti napadat kovový povrch a rozpouštět z něho ionty kovu, což způsobuje usazování částic organického materiálu na povrchu kovu takovým způso-

2

bem, že dochází k plynulému vytváření organického povlaku na kovovém povrchu.

Povlaky, vytvořené z takovéto směsi, se zřetelně liší od povlaků vytvořených ponořením kovových povrchů do obvyklých latexů, tj. směsí obsahujících tuhé částice pryskyřice dispergované ve vodě. Hmotnost, respektive tloušťka povlaku, vytvořeného ponořením kovového povrchu do obvyklého latexu, není ovlivněna délkou doby ponoření. Je ovlivňována především množstvím tuhých částic pryskyřice dispergovaných ve vodném prostředí.

Povlaky, vytvořené z uvedených, nedávno vyvinutých povlakových směsí, se rovněž zřetelně liší od povlaků, vytvořených z dosavadních známých kyselých vodných povlakových roztoků, obsahujících dispergované tuhé částice pryskyřice a poměrně velké množství vodorozpustných inhibitorů koroze, například sloučenin obsahujících šestimocný chrom. Použití poměrně velkého množství inhibitorů koroze v takovýchto roztocích zabraňuje napadání kovového povrchu v takovém rozsahu, že se nezískají pryskyřičné povlaky, jejichž tloušťka se zvětšuje s délkou doby ponoření. Pryskyřičné povlaky, vytvořené ponořením kovových povrchů do takovéto směsi, jsou podobny

povlakům, které vzniknou ponořením kovových povrchů do obvyklých latexů, tím, že jejich tloušťka se nezvětšuje s délkou doby ponoření.

Použití nedávno vyvinutých povlakových směsí, které vytvářejí povlaky, jejichž tloušťka roste s délkou doby ponoření, skýtá celou řadu výhod. Například, při zachování konstantnosti jiných parametrů, jich lze použít k nanášení tlustších organických povlaků na kovový povrch v kratší době a v jednoduchém pracovním postupu. Rovněž je možno měnit tloušťku povlaku změnou délky doby, po kterou je kovový povrch ponořen v povlakové směsi. Obecně lze získat povlaky, které mají zlepšenou odolnost vůči korozi a lepší estetický vzhled. Toto jsou jen některé z výhod, které plynou z použití zmíněných směsí.

Jeden typ směsi, schopné vytvářet samovolně usazené povlaky, zahrnuje dispergované tuhé částice pryskyřice, rozpustnou sloučeninu obsahující železitý ion (například fluorid železitý), jakož i kyselinu (například kyselinu fluorovodíkovou) a má pH v rozmezí 1,6 až asi 5. Takováto směs je předmětem jihoafrického patentu č. 72/1146. Bylo zjištěno, že při pokračujícím používání směsi k vytvoření povlaku na do ní ponořených kovových površích jsou povlaky, vytvořené z této směsi, s pokračující dobou používání směsi stále tenčí. Pokračující používání směsi může mít za následek její destabilizaci, což se projevuje sklonem dispergovaných tuhých částic k vložkování, srážení nebo gelovatění v celém objemu směsi. K tomu dochází přesto, že se jednotlivé složky této směsi během používání podle potřeby doplňují.

Vynález je zaměřen na zachování účinnosti směsi typu, který vytváří samovolně usazené povlaky na kovovém povrchu, když se této směsi používá k vytváření povlaků na dalších kovových površích.

V USA patentu č. 3 791 431 se uvádí, že povlakové směsi, schopné vytvářet samovolně usazené povlaky na kovových površích v nich ponořených, jeví náchylnost k destabilizaci následkem hromadění kovových iontů v směsi, když se jí trvale používá. V tomto patentovém spisu se dále uvádí, že stabilitu směsi je možno udržovat inhibicí nebo znesnadněním tvorby nadměrného množství kovových iontů ve směsi, které způsobují její nestabilitu. Ve spisu jsou jako příklad uvedeny metody k odstraňování nadměrného množství kovových iontů ze směsi nebo k jejich přeměně v neškodnou formu, tj. takovou, která nevyvolává destabilizaci směsi. Je uveden příklad zmíněného způsobu, spočívající v používání činidla ke srážení kovových iontů. (Viz USA patent č. 3 839 097, v němž se popisuje používání iontoměniče k odstraňování kovových iontů z povlakové směsi.) Jako příklad tohoto způsobu se uvádí směs, která obsahuje chelatující činidlo,

kteří převádí kovové ionty v komplexní sloučeniny.

Je rovněž známo, že účinnost směsi k vytvoření povlaku, která se následkem hromadění kovových iontů stává stále méně účinnou, lze prodloužit přidáním dispergačního činidla ve větším množství, než jaké by se obvykle přidávalo při doplňování složek do směsi, o něž se tato směs při používání ochuzuje.

V USA patentu č. 3 709 743 se uvádí, že hromadění kovových iontů ve směsi má na ni destabilizující účinek a způsobuje její koagulování, když se kovové ionty nahromadí v přílišném množství. V tomto patentovém spisu se dále uvádí, že hromadění kovových iontů lze ovládat použitím takových metod, jako jsou například elektrolytické ukládání, srážení, výměna iontů a ultrafiltrace.

Vynález se týká způsobu zachování účinnosti povlakové směsi k vytvoření samovolně usazeného povlaku při trvalém používání směsi, kterýžto způsob má určité výhody oproti výše popsaným metodám.

Podle vynálezu se účinnost povlakové směsi typu, který vytváří samovolně usazené povlaky na kovovém povrchu, průběžně udržuje při jejím používání přidáváním látky, okysličující kovové ionty hromadící se ve směsi a nepříznivě ovlivňující schopnost směsi vytvářet povlak nebo způsobující její destabilizaci.

Způsob podle vynálezu k zachování účinnosti povlakové směsi k vytvoření organického povlaku na dalších kovových površích ponořením kovového povrchu do této směsi, tvořené disperzí částic organického povlakotvorného materiálu v kyselé vodné fázi, spočívá tedy v podstatě v tom, že k zachování účinnosti povlakové směsi při nanášení povlaku v předem stanoveném hmotnostním množství nebo tloušťce postupně na další kovové povrchy se množství rozpuštěného kovu v nízkém valenčním stupni přítomného v povlakové směsi, udržuje na výši, vhodné k vytvoření povlaku o požadované hmotnosti nebo tloušťce během požadované doby s přihlédnutím k provozním parametrům způsobu, a pod koncentrací, při níž se povlaková směs jako celek stává nestabilní, přidáváním oxidační látky do povlakové směsi, kterážto látka je schopna oxidovat rozpuštěné ionty kovu v nízkém valenčním stupni na vyšší valenční stupeň, přičemž se oxidační látka přidává k povlakové směsi během zpracování postupně dalších kovových povrchů v množství, potřebném k udržení koncentrace rozpuštěných iontů kovu v nízkém valenčním stupni na vhodné výši.

Množství rozpuštěného kovu v nízkém valenčním stupni, přítomného v povlakové směsi, se podle vynálezu výhodně kontroluje měřením oxidačně-redukčního potenciálu povlakové směsi.

Podle vynálezu se oxidační látka přidává v množství, postačujícím ke snížení koncentrace rozpuštěného kovu v nízkém valenčním stupni, s výhodou měřené jako oxidačně-redukční potenciál povlakové směsi, na hodnotu, jakou má v nepoužité povlakové směsi před ponořením prvního kovového povrchu.

Jako oxidační látky se výhodně použije peroxidu vodíku.

Vynález bude nyní popsán ve spojení s použitím kyselé vodné směsi k vytvoření povlaku, kterážto směs je připravena z tuhých částic pryskyřice, fluoridu železitého, kyseliny fluorovodíkové a popřípadě barviva. (Například viz již uvedený jihoafrický patent č. 72/1146.) Je nutno zdůraznit, že podstaty vynálezu je možno použít i pro jiné typy směsí, které jsou schopny vytvořit samovolně usazené povlaky.

Uvedená směs obsahuje asi 5 až 550 g/litr tuhých částic pryskyřice, fluorid železitý v množství odpovídajícím asi 0,025 až asi 3,5 g/litr trojmocného železa, zejména pak 0,3 až asi 1,6 g/l trojmocného železa, a kyselinu fluorovodíkovou v množství, udělujícím směsi pH v rozmezí od asi 1,6 do asi 5,0. Ve směsi mohou být obsažena vhodná barviva (pigmenty). Příklady použitelných barviv jsou saze, ftalokyaninová modř, ftalokyaninová zeleň, chinokridonová červen, žluť Hansa a benzidinová žluť. Barvivo se má do směsi přidávat v množství, které dodává povlaku požadovanou barvu a/nebo žádoucí sytost nebo stupeň odstínu. Je samozřejmé, že množství barviva, jehož se použije, bude záviset na druhu barviva a na požadované barvě povlaku.

Výhodná směs pro praktickou aplikaci způsobu podle vynálezu má pH v rozmezí od asi 1,6 do asi 4 a k její přípravě se použije vody, fluoridu železitého v množství odpovídajícím asi 0,5 až asi 3,5 g/litr trojmocného železa, kyseliny fluorovodíkové v množství asi 0,2 až asi 5 g/litr a popřípadě barviva, například sazí, a pryskyřice v podobě tuhých částic, v množství asi 50 až asi 100 g/litr, kteréžto částice mají všechny v podstatě stejnou velikost a jsou v podstatě chemicky homogenní, tzn. každá částice sestává ze stejných monomerních složek, přítomných prakticky ve stejných podílech, tj. pryskyřice, připravené kopolymerací těchto monomerů:

1. konjugovaného dienu, majícího například 4 až asi 9 atomů uhlíku, jako je butadien nebo isopren, v hmotnostním množství od asi 25 do asi 70, s výhodou asi 40 až asi 65 %,

2. vinylového derivátu obecného vzorce $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, kde R znamená arylovou nebo kyanovou skupinu, jako je například styren nebo akrylonitril, v hmotnostním množství od asi 5 do asi 70, s výhodou asi 30 až asi 65 %,

3. vinylhalogenidu, jako je například vinylchlorid nebo vinylidenchlorid, v hmotnostním množství od 1 do asi 50, s výhodou od asi 3 do asi 15 %,

4. monoethylenicky nenasyčeného monomeru majícího funkční skupinu ze skupiny, sestávající z amidové a karboxylové skupiny, jako jsou například akrylamid, methakrylamid, monoester kyseliny maleinové s oktylalkoholem a monoethylenově nenasyčené monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny se 3 až asi 12 atomy uhlíku, s výhodou se 3 až asi 5 atomy uhlíku, jako jsou například kyselina akrylová, kyselina skořicová, kyselina methakrylová, kyselina krotonová, kyselina itakonová, kyselina maleinová, kyselina fumarová, v hmotnostním množství od asi 0,5 do asi 15, s výhodou od asi 1 do asi 4 %.

Pryskyřice se používá nejvhodněji v podobě latexu, který je možno připravit známými postupy.

Obzvláště výhodný latex obsahuje částice pryskyřice, připravené z uvedených monomerů, kteréžto částice jsou chemicky i fyzikálně homogenní. Pokud jde o chemickou homogenitu částic, je poměr monomerních složek prakticky stejný u všech částic. Pokud jde o fyzikální homogenitu, je velikost částic prakticky stejná. Například u latexů s průměrnou velikostí částic v rozmezí od asi 0,1 μm do asi 0,35 μm činí odchylka od střední velikosti maximálně asi $\pm 0,2 \mu\text{m}$. Latexy s takovýmito charakteristikami jsou popsány v USA patentu č. 3 397 165 a č. 3 472 808. Pryskyřičné částice výhodného latexu jsou připraveny ze styrenu, butadienu, vinylidenchloridu a kyseliny methakrylové. Kromě toho obsahuje výhodný latex emulgátor v hmotnostním množství od asi 1 do asi 4 %, vztaženo na hmotnostní množství tuhých částic pryskyřice, kterýžto emulgátor zahrnuje alespoň 90, výhodně však 100 proc. enaiontového emulgátoru, například sulfonátu, jako je dodecylbenzensulfonát sodný, nebo sulfosukcinátu, jako je natriumoleoylisopropanolamidsulfosukcinát, nebo jejich směs.

Při výrobě pigmentovaných černých povlaků bylo dosaženo velmi dobrých výsledků použitím směsi, v níž jsou pryskyřičné částice dispergovány aniontovým emulgátorem, například sulfonátem, a do níž se černé barvivo přidává v podobě vodné disperze s neionogenním emulgátorem, například s ethoxylovaným alkylfenolem. Velmi dobrých výsledků bylo dosaženo použitím takového vodné disperze, přidané v množství, aby výsledná směs obsahovala 0,2 až asi 3 g reortových sazí na 100 g tuhé pryskyřice.

Ačkoliv se směs k vytvoření povlaku může uvést ve styk s kovovým povrchem různými způsoby, je nejrozšířenějším způsobem pravděpodobně ten, při němž se kovový povrch máčí v povlakové směsi při teplotě

místnosti. Jak již bylo uvedeno, čím déle je kovový povrch ponořen v povlakové směsi, tím více se zvětšuje tloušťka povlaku. Pro většinu aplikací je možno dosáhnout požadované tloušťky povlaku ponořením kovového povrchu do směsi po dobu od asi 30 sekund do asi 3 minut. Je samozřejmé, že je možno použít jak delších, tak kratších dob.

Promícháváním se směs udržuje homogenní. Mícháním směsi se dosáhne zlepšení stejnorodosti vytvářených povlaků.

Jak již bylo výše uvedeno, kdy se směsi používá k vytvoření povlaku na dalších kovových površích, například na železitých površích, dochází k tomu, že vznikají stále tenčí povlaky a směs se může popřípadě destabilizovat. Toto se děje přesto, že se jednotlivé složky směsi podle potřeby během používání doplňují.

Pokud jde o doplňování, dochází během používání směsi ke snižování obsahu tuhých částic, zahrnujících pryskyřici a popřípadě barvivo, tím, že se tyto usazují v podobě povlaku na kovových plochách. Obecně je rychlost vytváření povlaku přímo úměrná koncentraci tuhých částic. Při neměnnosti ostatních parametrů je vzniklý povlak tím těžší nebo tlustší, čím vyšší je koncentrace tuhých částic. Při některých průmyslových aplikacích bude množství tuhých částic, o něž se směs při vytváření povlaku na dalším množství kovu ochudí, malé v poměru k celkovému obsahu tuhých částic ve směsi. Při takovém postupu se může obsah tuhých částic měnit v širokém rozmezí, aniž by se tloušťka vznikajících povlaků znatelněji snížila. Barvivo i pryskyřičné částice se mohou spotřebovávat ve stejném poměru, v jakém byly přítomny v čerstvě připravené směsi. V takových případech se tyto tuhé částice mohou doplňovat v podobě směsi, obsahující barvivo a pryskyřici v požadovaném poměru. Tuhé částice se do směsi mohou přidávat periodicky podle potřeby nebo plynule rychlostí, která přibližně odpovídá míře jejich ubývání. Obsah tuhých částic ve směsi je možno snadno stanovit různými způsoby. Například je možno odpipetovat daný objem použité vodné směsi k vytváření povlaku do nádoby o známé hmotnosti a vodu odpařit při zvýšené teplotě. Množství tuhých částic ve vzorku se pak stanoví zvážením a porovná s množstvím, které má být přítomno ve směsi. Směs je pak možno doplnit přidáním příslušného množství tuhých částic.

Pokud jde o kyselinu fluorovodíkovou, dochází pravděpodobně k rozpadu alespoň dílčího množství této kyseliny na vodíkový ion a fluoridový ion. Vodíkový ion napadá a rozpouští kov z povrchu výrobku, přičemž se redukuje v plynný vodík. Následkem toho se rozpadá další množství kyseliny fluorovodíkové, takže směs se ochuzuje o tuto složku. Bylo zjištěno, že při neměnnosti ostatních parametrů dochází ochuzováním směsi o kyselinu fluorovodíkovou k tvorbě

nestejněměrných povlaků o menší tloušťce, jakož i povlaků se sklonem k odprýskávání. Proto by se měla tato složka doplňovat během používání směsi. Účinné množství kyseliny fluorovodíkové je možno zjišťovat přístrojem, který přímo nebo nepřímo měří její koncentraci. Příklad takového přístroje, označeného výrobní značkou „Lineguard“ Meter 101, je uveden v USA patentu číslo 3 329 587. Podle nastaveného účinného rozmezí koncentrace kyseliny fluorovodíkové v uspokojivě pracující směsi se do ní mohou přidávat příslušná množství kyseliny fluorovodíkové, aby se koncentrace této kyseliny udržovala v nastaveném účinném rozsahu, což je řízeno podle údajů přístroje zjišťujícího koncentraci kyseliny fluorovodíkové. Obecně se doplňováním kyseliny fluorovodíkové podle potřeby bude udržovat hodnota pH směsi v požadovaném rozmezí.

Pokud jde o fluorid železitý, napomáhá právě tato složka způsobem, dosud ne zcela objasněným, buď přímo, nebo nepřímo při rozpouštění kovového povrchu nebo se přímo účastní rozpouštěcí reakce. Proto je tato složka nebo její zdroj nutná ve směsi a je třeba ji při snížení jejího obsahu doplnit. Bylo pozorováno, že při některých postupech zůstává koncentrace fluoridu železitého v podstatě konstantní během poměrně dlouhých období průběžného používání směsi. Pravděpodobně lze toto přičítat tvorbě trojmocného železa in situ. Vysvětlení spočívá v tom, že ve směsi vzniká trojmocné železo, pocházející z rozpouštění železitého povrchu. Alespoň část tohoto železa se pravděpodobně okysličuje na trojmocné železo, například kyslíkem ze vzduchu, který je ve styku s povrchem směsi. Takto se tedy tvoří trojmocné železo in situ. Jak již bylo uvedeno, vzniká fluoridový ion ve směsi následkem rozpadu kyseliny fluorovodíkové a je k dispozici pro sloučení s trojmocným železem. Ačkoliv trojmocné železo vzniká in situ, snižuje se jeho koncentrace následkem ztrát, k nimž dochází jeho odnášením odcházejícími výrobky.

Dále je třeba poznamenat, že, ačkoliv se do směsi přidává fluorid železitý, může v ní existovat v různých podobách, jako jsou komplexní fluoridy a volné železité a fluoridové ionty. Podobně i trojmocné železo, které ve směsi vzniká, může existovat v různých podobách, jako jsou komplexní fluoridy a volné železité ionty.

Takto se tedy při průběžném používání směsi k vytváření povlaků na kovových površích do ní ponořených a při doplňování jejích složek podle potřeby například výše uvedenými způsoby, uvolňuje do směsi množství trojmocného železa následkem chemického působení směsi na povrch kovu. Tím dochází k tomu, že ze směsi se vytvářejí tenčí povlaky a při průběžném používání se tuhé částice pryskyřice začínají shlukovat do větších útvarů, které se mo-

hou projevít jako krupičkovité útvary na povlečeném povrchu. Při pokračujícím používání směsi může dojít k rozrušení disperze pryskyřice. Jak již bylo uvedeno, může se určitá část dvojmocného železa zoxidovat na trojmocné železo. Avšak u aktivně používané směsi se zdá, že množství dvojmocného železa, uvolněného z povrchu kovu do směsi, je tak velké, že oxidace vzduchem nestačí k tomu, aby odstranila nahromaděná nadměrná množství dvojmocného železa, která mají nepříznivý vliv na tvorbu povlaků. (Zatímco dvojmocné železo, přítomné v jakékoliv podobě, má na směs nepříznivý vliv, není tomu tak u trojmocného železa, ať je v jakékoliv podobě.) Nadměrná množství dvojmocného železa pravděpodobně způsobují koagulaci dispergovaných částic ve velké části nebo i v celé směsi. Dvojmocné železo pravděpodobně výrazně snižuje úlohu, kterou má trojmocné železo při tvorbě povlaku. Toto je pravděpodobně příčinou zjevu, že směs při pokračujícím používání a při zvyšování koncentrace dvojmocného železa má sklon vytvářet tenčí povlaky.

Uvedené problémy lze zmírnit nebo jim zabránit tím, že se podle potřeby do směsi přidá látka, která okysličuje dvojmocné železo na trojmocné.

Vzhledem k četným proměnlivým parametrům, uplatňujícím se při postupu vytváření povlaků, je stěží proveditelné, ne-li přímo nemožné, uvést číselnou hodnotu nadbytku dvojmocného železa, při níž dochází ke vzniku problémů. Následující parametry mohou mít vliv na vznik problémů: typ povlakaného kovu, typ organického materiálu vytvářejícího povlak, který je obsažen ve směsi, druhy a množství dispergačních činidel ve směsi, délka doby setrvání kovových povrchů ve směsi, míra, v níž směs rozpouští kovový povrch, stáří směsi a stupeň, v němž se dvojmocné železo oxiduje vzdušným kyslíkem. Z tohoto důvodu bylo shledáno účelnějším, učinit určitá empirická vymezení přihlížející k provozním charakteristikám specifických postupů a použít těchto vymezení jako vodítka pro nastavení nebo regulování nadměrného množství dvojmocného železa, jehož přítomnost způsobuje uvedené problémy. Informací, získaných z těchto pokusných vymezení, je možno použít k určení, kdy se dvojmocné železo začíná hromadit v nadměrném množství a jaké množství oxidačního činidla by se mělo přidat do směsi.

Směs k vytváření povlaků se přirozeně na počátku připravuje tak, aby poskytla žádoucí povlak na kovových površích, a teprve při dalším používání směsi stoupá koncentrace dvojmocného železa na hodnotu, při níž se jakost povlaku nebo jeho tloušťka začíná zhoršovat. Je tedy lepší připravit takovou směs k nanášení povlaku, z níž bude vznikat požadovaný kvalitní povlak na alespoň prvním povrchu, určeném k nane-

sení povlaku, s přihlédnutím ke všem ostatním provozním parametrům postupu, a teprve později při nanášení povlaku na další kovové povrchy přidávat oxidační činidlo do použité směsi v množství, postačujícím k navrácení koncentrace dvojmocného železa na jeho původní hodnotu v nepoužité směsi. K tomuto účelu je žádoucí mít nějaký vhodný prostředek pro sledování koncentrace dvojmocného železa v povlakové směsi.

Jedním ze způsobů, jak sledovat vytváření nadměrného množství dvojmocného železa, je například měření oxidačně-redukčního potenciálu směsi. Ve výše popsané směsi je přítomna jedna oxidačně-redukční dvojice. Pro měření potenciálového rozdílu v milivoltech je možno použít jakéhokoliv vhodného přístroje, například potenciometru s kalomelovou nebo jinou vhodnou referenční elektrodou a s platinovou elektrodou. Elektrody se ponoří do směsi a měří se elektrický potenciál mezi oběma elektrodami. Použitím takového přístroje bylo zjištěno, že při postupném používání směsi a hromadění dvojmocného železa údaj přístroje v milivoltech klesá. Proto může být pro jakékoliv specifické použití využito údaje přístroje a stanovena tak hodnota, počínaje kterou začínají mít povlaky nevhodnou tloušťku. Je tedy možno určit rozsah potenciálu v milivoltech pro uspokojivě pracující směs a lze uskutečnit opatření, aby se přidáváním oxidačního činidla pro dvojmocné železo do směsi potenciál udržoval v žádoucím rozmezí. Když se přidá oxidační činidlo, údaj milivoltmetru stoupne.

Při postupu, při němž se použije vodné směsi k nanášení povlaku, která obsahuje 190 g/litr butadien-styrenového latexu (s obsahem přibližně 54 % tuhých částic), 3 g/litr fluoridu železitého a 2,3 g/litr kyseliny fluorovodíkové, je oxidačně-redukční potenciál čerstvě připravené směsi, měřený potenciometrem s kalomelovou referenční elektrodou a s platinovou elektrodou, v oblasti 350 mV. Bylo zjištěno, že je výhodné udržovat oxidačně-redukční potenciál této směsi během nanášení povlaku v rozmezí od 25 do 400 mV přidáváním vhodných množství oxidační látky. Je výhodné udržovat oxidačně-redukční potenciál této směsi v rozmezí od 300 do 400 mV a zejména na hodnotě přibližně 350 mV, která odpovídá počátečnímu oxidačně-redukčnímu potenciálu.

Je možno použít jakéhokoliv oxidačního činidla, které prakticky neovlivňuje nepříznivě tvoření povlaku. Zejména je výhodné používat peroxidu vodíku, který svou oxidační funkci provádí rychle a vytváří vodu, jakožto složku směsi. Množství přidaného oxidačního činidla bude ovšem záviset na množství dvojmocného železa, které se má okysličit. Toto množství je možno snadno stanovit pro každý specifický postup pro nanesení povlaku. Podle specifického po-

užití se oxidační činidlo může přidávat periodicky nebo nepřetržitě.

Po skončení styku s povlakovou směsí se kovový povrch opatřený povlakem může podrobit dalším zpracováním, která jsou dále stručně popsána.

Opláchnutím povrchu, opatřeného povlakem, vodou po jeho vyjmutí ze směsi a před jeho oschnutím se z něho účinně odstraní ulpělé zbytky, například kyseliny a jiných složek lázně, které ulpěly na povrchu opatřeném povlakem. Neodstraní-li se takovéto zbytky s povrchu opatřeného povlakem, mohou změnit nebo nepříznivě ovlivnit jakost povlaku. U specifického použití lze určit, zda zbytky mají nepříznivý účinek, který nelze tolerovat. Je-li tomu tak, měly by se odstranit, například opláchnutím vodou z vodovodu nebo deionizovanou vodou.

Je-li to žádoucí, může se odolnost povrchu opatřeného povlakem vůči korozi zlepšit tím, že se tento povrch s povlakem opláchně kyselým vodným roztokem obsahujícím šestimocný chrom. Takového oplachovací roztoku je možno připravit z kysličníku chromového nebo z vodorozpustného dvojchromanu nebo chromanu, například amonného, sodného nebo draselného. Může se rovněž použít směsi obsahující chrom, získané působením koncentrovaného vodného roztoku kyseliny chromové na formaldehyd pro redukci části šestimocného chromu. Tento typ oplachovací směsi, popsáný v USA patentu č. 3 063 877, obsahuje ve vodném roztoku šestimocný chrom, jakož i redukovaný chrom. V literatuře bylo rovněž popsáno, že odolnost slinutého pryskyřičného povlaku vůči vodnému a solnému postřiku je možno zlepšit tím, že se neslinutý povlak uvede ve styk s roztokem, zejména vodným roztokem kyseliny fosforečné [viz USA patent č. 3 647 567]. Doporučené hmotnostní množství kyseliny fosforečné v tomto roztoku je v rozmezí od asi 0,25 do asi 7 %, vztaženo na celkové hmotnostní množství roztoku.

Po opláchnutí jakéhokoliv typu, aplikovaném po vyjmutí povlakem opatřeného povrchu ze směsi, by se povlak měl osušit. Slinutím pryskyřičného povlaku se tento stává hladkým, čímž se zlepší jeho odolnost vůči korozi a jeho přilnavost ke kovovému podkladu.

Podmínky, za nichž se sušení a/nebo slinutí provádí, závisí poněkud na druhu použité pryskyřice. Obecně bude zapotřebí, pryskyřici pro slinutí zahřát. Bylo pozorováno, že odolnost povlaků, slinutých při zvýšené teplotě, vůči korozi je lepší než povlaků sušených pouze na vzduchu. Existují však případy použití, kdy povlaky sušené na vzduchu uspokojivě vyhovují. Slinutí povlaku se má provádět při teplotě, ležící pod teplotou, která způsobuje degradaci pryskyřičného povlaku. Teplotami, používanými pro slinutí povlaků vytvořených způsobem podle vynálezu, jsou například teploty v

rozmezí od asi 100 do asi 200 °C, působící po dobu od asi 10 do asi 30 minut podle hmotnosti dílu opatřeného povlakem. S úspěchem bylo použito spékání povlaku po tak dlouhou dobu, až kovový povrch dosáhl teploty okolního zahřívajícího prostředí.

Příklady

Níže uvedené příklady vynález blíže objasňují.

Základní směsi k vytvoření povlaku, použité ve všech těchto příkladech, se připraví smíšením těchto složek:

složka	hmot. množství (g)
latex obsahující přibližně	
54 % tuhých částic	190
fluorid železitý	3
kyselina fluorovodíková	2,3
disperze černého barviva	5
voda	k doplnění na 1 litr

Pryskyřice latexu, použitého ve výše uvedené směsi, obsahuje asi 62 % styrenu, asi 30 % butadienu, asi 5 % vinylidenchloridu a asi 3 % kyseliny methakrylové. Tenká vrstva, vyrobená z této pryskyřice, je rozpustná asi z 13 % v refluxujícím chlorbenzenu. Skutečnost, že pryskyřice je zesítěná, dokazuje její nerozpustnost při extrakci chlorbenzenem v Soxhletově extraktoru. Vodorozpustný obsah latexu je asi 2 %, vztaženo na hmotnostní množství suché pryskyřice, přičemž vodorozpustný obsah zahrnuje přibližně 10 % fosforečnanu sodného, přibližně 13 % natriumoleoylisopropanolamid-sulfosukcinátu a přibližně 75 % dodecylbenzensulfonátu sodného, přičemž první uvedená látka je puřem použitým při přípravě latexu a dvě posledně uvedené látky jsou emulgátory. Hodnota pH latexu je přibližně 7,8 a jeho povrchové napětí je v rozmezí 4,5 až 5,0 N/m². Průměrná velikost částic pryskyřice je přibližně 0,2 μm.

Disperzí černého barviva, použitou ve výše uvedené směsi, je vodná disperze obsahující přibližně 36 % tuhých částic. Podíl sazí činí přibližně 30 % disperze. pH disperze je v rozmezí 10 až 11,5 a měrná hmotnost činí přibližně 1,17. Disperze obsahuje neionogenní dispergační činidlo pro tuhé částice.

Kovovými povrchy, na něž se z této směsi nanáší povlaky, jsou neleštěné, za studena válcované ocelové desky (panely Q) o rozměrech 76,2 X 101,6 mm. Všechny kovové povrchy se před nanášením povlaku očistí běžným alkalickým čisticím prostředkem, načež se opláchnou vodou.

Ke sledování vzniku dvojmocného železa ve výše popsané směsi se použije potenciometru s kalomelovou elektrodou a s platínovou elektrodou. Údaj potenciometru u čerstvě připravené směsi činí přibližně 350 mV. Panely se do směsi ponoří postupně jeden

po druhém, každý na dobu přibližně 90 sekund. V tabulce je uvedena tloušťka povlaků vytvořených na panelech při různých údajích potenciometru:

údaje v mV	tloušťka povlaku v mm
219	0,032 — 0,036
107	0,0254
64	0,019 — 0,020

Jak je patrné z této tabulky, vznikají z dále používané směsi, kdy se snižuje oxidačně-redukční potenciál směsi (dokazující hromadění dvojmocného železa ve směsi), tenčí povlaky.

V jiné řadě pokusů se periodicky stanoví množství kovu rozpuštěného z panelu při vytváření povlaku na panelech ve směsi. Když údaj potenciometru se pohybuje v rozmezí od asi 300 do asi 400 mV, rozpouští se při nanášení povlaků ve směsi prakticky stejné množství kovu z různých panelů. (Množství rozpuštěného kovu činí asi 139 až 167 mg/m²/s.) Když se však z uvedené směsi nanáší povlaky na další panely, přičemž potenciometr ukazuje potenciál přibližně 200 mV, klesne rychlost rozpouštění kovu pod 111,5 mg/m²/s. Při nanášení povlaků v této směsi na ještě další panely klesne údaj potenciometru na asi 67 mV, při kteréžto hodnotě činí množství kovu rozpuštěného z panelu 75,8 mg/m²/s. Toto dokládá, jak hromadění dvojmocného železa snižuje rychlost, jakou se kov rozpouští v použité směsi.

Při jiné řadě zkoušek se nanáší povlaky na panely z uvedené směsi a při údajích potenciometru 47 mV se pozoruje, že na povrchu směsi se nacházejí krupičkovité útvary. Takovéto částice jsou přítomny i na povrchu panelu opatřeného povlakem. Další používá-

ní směsi má za následek snížení potenciálu na asi 12 mV, při kteréžto hodnotě se rozruší disperze pryskyřice ve směsi.

Při ještě jiné řadě pokusů se ukazuje, že lze vytvořit povlaky velmi dobré jakosti a stejnoměrné tloušťky, jestliže potenciál směsi činí přibližně 300 mV nebo více. Když oxidačně-redukční potenciál klesne pod asi 300 mV, začnou se ze směsi vytvářet tenčí povlaky. Proto se k nanášení povlaků na panely používají čerstvě připravené směsi. Když se oxidačně-redukční potenciál směsi přiblíží hodnotě 300 mV, přidá se ke směsi 30% vodný roztok peroxidu vodíku v množství asi 0,004 ml. Tím se zvýší oxidačně-redukční potenciál směsi na přibližně 350 mV. Když se pokračuje v nanášení povlaku ve směsi na další panely, získají se povlaky velmi dobré jakosti a stejnoměrné tloušťky.

Z výše uvedeného popisu vyplývá, že výsledek je obzvláště vhodný k použití při nanášení povlaků ze soustavy níže uvedeného typu. Směs obsahuje nebo je připravena ze soli kovu, jejíž kation se může vyskytovat v nižším valenčním stupni. Směs obsahuje také kyselinu, která spolu s uvedenou solí kovu je schopna rozpouštět kov z kovového povrchu ponořeného v uvedené směsi v množství, postačujícím k tomu, aby se částice pryskyřice, dispergované ve směsi, ukládaly na povrchu kovu takovým způsobem, že vznikne povlak, jehož tloušťka se s pokračující dobou zvyšuje. Během vytváření povlaku se kation soli kovu redukuje na svůj nižší valenční stupeň. Z kovového povrchu při oxidaci chemickým působením kyseliny a soli vznikají kovové ionty, které mohou být oxidací převedeny na vyšší valenční stupeň a do podoby, který neovlivňuje nepříznivě tvorbu povlaku. Ionty kovu se takto oxidují látkou přidávanou do směsi, kterážto látka je schopna ionty kovu oxidovat.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zachování účinnosti povlakové směsi k vytvoření organického povlaku na dalších kovových površích ponořením kovového povrchu do povlakové směsi, tvořené dispersí částic organického povlakotvorného materiálu v kyselé vodné fázi, vyznačující se tím, že k zachování účinnosti povlakové směsi při nanášení povlaku v předem stanoveném hmotnostním množství nebo tloušťce postupně na další kovové povrchy se množství rozpuštěného kovu v nízkém valenčním stupni přítomného v povlakové směsi, udržuje na výši, vhodné k vytvoření povlaku o požadované hmotnosti nebo tloušťce během požadované doby s přihlédnutím k provozním parametrům způsobu, a pod koncentrací, při níž se povlaková směs jako celek stává nestabilní, přidáváním oxidační látky do povlakové směsi, kterážto látka je schopna oxidovat rozpuštěné ionty kovu v nízkém valenčním stupni na vyšší valenční stupeň, přičemž se oxidační látka přidává k povlakové

směsi během zpracování postupně dalších kovových povrchů v množství, potřebném k udržení koncentrace rozpuštěných iontů kovu v nízkém valenčním stupni na vhodné výši.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se množství rozpuštěného kovu v nízkém valenčním stupni přítomného v povlakové směsi, kontroluje měřením oxidačně-redukčního potenciálu povlakové směsi.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že se oxidační látka přidává v množství, postačujícím ke snížení koncentrace rozpuštěného kovu v nízkém valenčním stupni, s výhodou měřené jako oxidačně-redukční potenciál povlakové směsi, na hodnotu, jakou má v nepoužité povlakové směsi před ponořením prvního kovového povrchu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že jako oxidační látky se použije peroxidu vodíku.