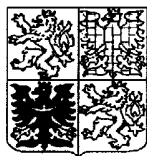


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 997

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1995 - 1649**

(22) Přihlášeno: **15.12.1993**

(30) Právo přednosti:
22.12.1992 US 1992/995465

(40) Zveřejněno: **17.01.1996**
(Věstník č. 1/1996)

(47) Uděleno: **29.01.2001**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14.03.2001**
(Věstník č. 3/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US93/12044**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 94/14999**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:
C 23 C 22/13

(73) Majitel patentu:

**HENKEL CORPORATION, Plymouth Meeting,
PA, US;**

(72) Původce vynálezu:

**Miller Robert W., Oakland, MI, US;
Petschel Michael, Rochester, MI, US;**

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS PRAHA, a.s., Jivenská 1/1273,
Praha 4, 14021;**

(54) Název vynálezu:

**Vodný kapalný zinečnatý fosfatizující
prostředek a způsob vytváření fosfátového
povlaku na povrchu kovového podkladu**

(57) Anotace:

Vodný zinečnatý fosfatizující prostředek neobsahuje více než 0,2 g/l Ni^{2+} a obsahuje 3 až 50 g/l fosforečnanových iontů, 0,45 až 2 g/l Zn^{2+} , 26 až 74 mg/l Cu^{2+} , hydroxylaminový urychlovač ve formě složky, která je schopna poskytovat hydroxylamin ve vodném roztoku v množství stechiometricky ekvivalentním 0,1 až 10 g/l hydroxylaminu, a má 5 až 40 g/l bodů celkové kyselosti a -0,5 až +0,8 g/l bodů volné kyselosti.

CZ 287997 B6

Vodný kapalný zinečnatý fosfatizující prostředek a způsob vytváření fosfátového povlaku na povrchu kovového podkladu

5 Oblast techniky

Vynález se týká prostředku a způsobu utvoření konverzního fosfátového povlaku na aktivních kovových površích, aby se tím zvýšila odolnost těchto povrchů vůči korozi, a to buď jako úprava, nebo po následujícím konvenčním nanesení konverzní povlakové vrstvy, přičemž se vytvoří
10 podkladový ochranný povlak, jako je nátěr nebo lak. Prostředek podle tohoto vynálezu je dobře použitelný pro úpravu jakéhokoli z rozmanitých kovových podkladů, včetně oceli a pozinkované oceli a hliníku a slitin, jejichž základem je hliník.

15 Dosavadní stav techniky

V dané oblasti techniky byly popsáno velmi mnoho rozmanitých konverzních fosfátových povlakových prostředků. Obecně se považují za nejkvalitnější ty, kde je v prostředku obsažen zinek, nikl a alespoň jeden jiný dvojmocný kov jako je mangan.

20 Podle některých studií byl nikl zahrnován mezi karcinogenní látky, a proto je z důvodů ochrany zdraví vhodné se mu vyhýbat při používání při konečných povrchových úpravách kovů. Nikl je také považován za vážným způsobem znečišťující látku a při koncentracích 0,5 až 1,5 gramů na jeden litr (dále se často používá zkratka „g/l“), při nichž se obvykle používá, přispívá nikl
25 významně k nákladům na zinko-fosfátové konverzní povlakové prostředky. Předmětem tohoto vynálezu je minimalizovat nebo eliminovat použití niklu, aniž by se přitom zhoršila kvalita konverzního povlaku, získaného pomocí konvenčních prostředků, obsahujících zinek, nikl a mangan.

30 Podstata vynálezu

V dále uvedeném popisu, vyjma pracovních příkladů a patentových nároků a pokud je výslovně uveden opak, se zde rozumí, že všechny číselné údaje, týkající se množství látek nebo podmínek
35 reakce nebo používání, je možné chápat přibližně v tom smyslu, že popis vystihuje širší oblast pro vynález. Obecně je výhodné takové provedení vynálezu, které leží v daných číselných limitech.

Prostředek podle tohoto vynálezu je vodný kapalný prostředek, který s výhodou sestává z vody a:

40 (A) od 3 do 50, výhodněji od 5 do 20 a ještě výhodněji od 13 do 18 g/l rozpuštěných fosforečnanových iontů;

45 (B) od 0,45 do 2,0, od 0,57 do 1,24, od 0,60 do 0,95 nebo od 0,71 do 0,87 g/l rozpuštěných zinečnatých iontů;

(C) od 24 do 74 nebo 24 do 60 miligramů na jeden litr (mg/l) rozpuštěných měďnatých iontů;

50 (D) účinného množství hydroxylaminového konvenčního urychlovače ve formě složky, která je schopna poskytovat hydroxylamin ve vodném roztoku v množství stechiometricky ekvivalentním 0,1 až 10 g/l hydroxylaminu, s vyloučením dusičnanových iontů,

(E) od 5 do 40 nebo se vzrůstající preferencí v dále uvedeném pořadí od 7 do 25, 13 do 24, 16 do 22 nebo 18 do 21 bodů celkové kyselosti a

55

- (F) od -0,5 do +0,8 nebo se vzrůstající preferencí v dále uvedeném pořadí od -0,5 do +1,5 nebo -0,5 do +1,0 bodů volné kyseliny; pro jiné podklady než hliník a pracovní teploty nad 40 °C, rozmezí od 0,0 do 0,8 nebo lépe 0,35 do 0,65 bodů volné kyseliny je ještě více výhodné; ale pokud se způsob provádí při teplotě nižší než 40 °C nebo pokud je podklad hliník, je výhodné rozmezí od -0,5 do 0,0 nebo lépe -0,5 do -0,2 bodů volné kyseliny je ještě výhodnější

a dále může obsahovat:

- (G) do 2 g/l, s výhodou od 0,1 do 0,8 g/l nebo ještě výhodněji od 0,40 do 0,65 g/l celkového množství Mn^{2+} a Co^{2+} iontů;

(H) do 2 g/l, s výhodou od 0,5 do 1,0 nebo ještě výhodněji od 0,70 do 0,80 g/l Mg^{2+} iontů; a, popřípadě,

- (J) do 5,5, s výhodou 1,0 do 4,0, ještě výhodněji od 1,5 do 2,5 g/l volného fluoridu, měřeno na elektrodě citlivé na fluoridy, a popřípadě,

- (K) ne více než 40, nebo se vzrůstající preferencí v dále uvedeném pořadí ne více než 20 nebo 11 g/l SO_4^{2-} iontů; a, popřípadě,

- (L) ne více než 4,5 nebo se vzrůstající preferencí v dále uvedeném pořadí, ne více než 3,4, 2,0, 1,8, 1,3 nebo 1,0 g/l NO_3^- iontů.

- Dále se zde rozumí, že ve specifikaci složek v iontové formě je zahrnuta i přítomnost některých protiiontů s opačným nábojem, pokud je třeba docílit neutrálního náboje v prostředku jako celku.

- Body volné kyselosti (volné kyseliny) a celkové kyselosti (celkové kyseliny) jsou definovány pro použití zde jako počet mililitrů (zde dále „ml“) 0,1N-NaOH roztoku, potřebného k titraci 10 ml vzorku prostředku, na koncový bod titrace s fenolftaleinem (pH 9,0) pro celkovou kyselost a na koncový bod titrace s bromthymolovou modří (pH 3,8) pro volnou kyselost, vyjma toho, že pokud má prostředek pH vyšší než 3,8 počáteční, body volné kyselosti se definují jako negativní počet ml 0,1N silného kyselého roztoku, potřebného k titraci 10 ml vzorku prostředku na pH 3,8.

- Způsob podle tohoto vynálezu uvádí při minimálním stupni kontaktu upravovaného kovového povrchu prostředkem podle tohoto vynálezu dobu, potřebnou k tomu, aby se na kovovém povrchu vytvořil zjištělný konverzní povlak. Pokud se to požaduje, lze předtím, než dojde ke styku mezi kovem a prostředky podle tohoto vynálezu, použít běžné způsoby čištění a/nebo aktivace kovového povrchu a obvykle je výhodné, je-li součástí tohoto způsobu podle tohoto vynálezu. Způsob podle tohoto vynálezu také může, a obvykle se to dělá, v sobě zahrnovat konvenční stupně, jež následují pro kontaktu mezi upravovaným kovovým povrchem a prostředky podle tohoto vynálezu. Tyto následné kroky mohou zahrnovat např. oplachování vodou, dále jakékoli konvenční reaktivní následné úpravy, např. s látkami, které jsou uvedeny v patentovém spisu US 4 963 596 nebo s roztoky obsahujícími chromany a používá se natírání nebo jiné způsoby ochrany povrchu pomocí vnějších nátěrů s použitím tuhých látek založených na organických sloučeninách.

- Podle jiného provedení poskytuje tento vynález koncentrovaný prostředek, z něhož se pracovní prostředek tak, jak je výše definován, může připravit pouze zředěním vodou anebo zředěním vodou a přidáním nestabilní urychlující látky jako jsou dusitanové ionty.

- Fosforečnanové ionty, požadované pro prostředky podle tohoto vynálezu, jsou s výhodou PO_4^{3-} ionty nebo jiné ionty, které jsou odvoditelné od neúplně ionizované kyseliny ortofosforečné (H_3PO_4). U jakékoli neionizované kyseliny fosforečné, která může být přítomna, je zapotřebí aby z požadované části jejich určitý objem korespondoval se stechiometricky odpovídajícím objemem PO_4^{3-} iontů. Nezbytné fosforečnanové ionty mohou být nahrazeny též jinými volnými

fosforečnými kyselinami jako je kyselina metafosforečná a kondenzované fosforečné kyseliny jako je kyselina difosforečná a všechny anionty, které od ní lze odvodit. Výhodné je, jsou-li fosforečnanové ionty odvozeny od kyseliny ortofosforečné a/nebo jejích neutrálních nebo kyselých solí kovových kationtů, jak je též specifikováno výše jako součást prostředku podle tohoto vynálezu.

Kationty zinku, které jsou požadovány jako součást prostředků, jsou s výhodou odvozeny od neutrálních nebo kyselých solí zinku a kyseliny ortofosforečné, jež se tvoří in situ rozpuštěním zinku nebo oxidu zinku v roztoku, obsahujícím kyselinu.

Kationty mědi, které jsou požadovány jako součást prostředků podle tohoto vynálezu, mohou být odvozeny od solí jako síran měďnatý a/nebo dusičnan měďnatý, nebo mohou být získány rozpuštěním oxidu mědi v části použité kyseliny fosforečné.

Urychlující složka, která je požadována jako součást prostředku podle tohoto vynálezu, může obsahovat alespoň jednu z následujících látek:

(i) od 0,01 do 0,2 dusitanových iontů,

(ii) od 0,5 do 5 g/l H_2O_2 ,

(iii) od 0,05 do 2 g/l m-nitrobenzensulfonanových iontů,

(iv) od 0,05 do 2 g/l m-nitrobenzoátových iontů,

(v) od 0,05 do 2 g/l p-nitrofenolu, zejména obsahuje

(vi) od 0,1 do 10, výhodněji od 0,5 do 6, nebo ještě výhodněji od 0,5 do 2,0 g/l, měřeno pomocí stechiometrického ekvivalentu jako hydroxylamin, sloučeniny která je schopná poskytnout hydroxylamin ve vodném roztoku. Nejvýhodnější je, je-li urychlovačem hydroxylaminosulfát (zde bude dále uváděn pod zkratkou „HAS“) nebo podobná látka, která je schopná poskytnout a uchovat hydroxylamin. Druhým nejvíce výhodným urychlovačem jsou dusitanové ionty.

Kyselost prostředků podle tohoto vynálezu je s výhodou odvozena od kyseliny fosforečné, sírové a/nebo dusičné.

Část nebo dokonce veškerý fluor může být odvozen od komplexních fluoridových iontů, jako je fluorborát (BF_4^{2-}), fluorhafnát (HfF_6^{2-}), fluorsilikát (SiF_6^{2-}), fluortitanát (TiF_6^{2-}), fluorzirkonát (ZrF_6^{2-}) a jejich směsi; výhodnější jsou z fluorborátu a fluorsilikátu a jejich směsí. Nicméně též uspokojivými zdroji volného fluoru jsou také jednoduché fluoridy jako fluoridy alkalických kovů.

Se vzrůstající preferencí podle daného pořadí a nezávisle, pokud se týká uvedených sloučenin, nemá prostředek podle tohoto vynálezu obsahovat více než 0,5, 0,2, 0,10, 0,07, 0,03, 0,01, 0,005 nebo 0,001 g/l žádného z iontů Ni^{2+} , kationtu s vazností tři nebo vyšší, chloridových iontů zahrnujících komplexní chloridové ionty a chlorečnanové ionty. Nezávisle pak, pokud jsou chloridové ionty přítomny v dostatečném množství jež lze snadno analyticky určit, je výhodné, je-li poměr koncentrace v g/l komplexních fluoridových iontů ku koncentraci v g/l chloridových iontů alespoň 8 : 1, nebo výhodněji, je-li tento poměr alespoň 14 : 1.

Při způsobu podle tohoto vynálezu se kontakt mezi kovovým povrchem určeným k úpravě a prostředkem podle tohoto vynálezu uskutečňuje pomocí rozstřikování, ponořování nebo namáčení nebo jinými obvyklými způsoby nebo jejich kombinacemi. Teplota během kontaktu mezi upraveným kovem a prostředkem podle tohoto vynálezu je výhodná se vzrůstající preferencí podle daného pořadí v rozmezí od 21 do 85, od 25 do 55, nebo od 31 do 44 °C. Celková doba kontaktu mezi prostředkem podle tohoto vynálezu a kovovým povrchem, jež má být opatřen konverzním povlakem, je se vzrůstající preferencí podle daného pořadí v rozmezí od 5 sekund do 15 minut (dále bude používána zkratka min), od 15 sekund (dále se používá zkratka s) do 10 min, od

30 s do 5 min, nebo od 90 s do 120 s. Dodávané množství látky, tvořící fosfátový povlak, je s výhodou, se vzrůstající preferencí v rozmezí od 1,1 do 5,4, od 1,6 do 4,3 nebo od 2,2 do 3,8 gramů na metr čtvereční (dále se používá zkratka g/m^2) upravovaného povrchu. Hmotnostní procenta mědi v utvořeném povlaku jsou, se vzrůstající preferencí podle daného pořadí od 0,50 do 10, od 1,0 do 8,0, od 2,0 do 6,0, od 3,0 do 4,1.

Dále budou uvedeny příklady ilustrující blíže tento vynález, přičemž jsou zde uvedeny i porovnávací příklady. Všechny následující příklady pouze blíže objasňují vynález, avšak žádným způsobem jej neomezují co do rozsahu ani obsahu.

Příklady provedení vynálezu

Příklady prostředků a porovnávací příklady skupiny I

Tyto prostředky, vyjma jednoho porovnávacího příkladu, ukazují použití urychlovače HAS. Specifické prostředky jsou uvedeny dále v tabulce 1. Tyto prostředky, kromě porovnávacího příkladu 13, kde příprava vychází z komerčně kombinovaného koncentráту, se připraví následujícím obecným způsobem:

Na počátku se použije množství vody, které se rovná třem čtvrtinám objemu požadovaného prostředku a v této vodě se rozpustí takové množství dihydrogenfosforečnanu zinečnatého, aby se získala žádaná koncentrace iontů zinku ve finálním objemu. Potom se přidá takové množství 75%ního vodného roztoku kyseliny ortofosforečné, aby se dohromady s dříve přidaným dihydrogenfosforečnanem zinečnatým získala žádaná finální koncentrace fosforečnanových iontů v konečném objemu. K takto připravenému roztoku se v jakémkoli pořadí přidává vhodné množství fluoridu sodného pro poskytnutí žádaného obsahu fluoru, dále dostatečné množství HAS pro získání žádané koncentrace hydroxylaminu a některý síran, pentahydrát síranu sodného, pro získání žádané koncentrace iontů mědi a části koncentrace síranových iontů, dusitan manganatý pro získání žádané koncentrace iontů manganu a vhodné množství hydroxidu hořečnatého nebo dusitanu hořečnatého pro získání žádané koncentrace iontů hořčíku. Nakonec se prostředek upravuje přidáváním roztoku hydroxidu sodného a dodatečné vody, aby se získal produkt se specifikovanou koncentrací volné kyseliny (volnou kyselostí) a celkové kyseliny (celkovou kyselostí).

Příklady způsobu a porovnávací příklady s prostředky skupiny I

Použijí se testovací díly studené válcované oceli, galvanizovaná ocel a/nebo běžné hliníkové slitiny, používané v automobilech a na nástroje a přístroje v továrnách, přičemž se podrobí následujícím stupňům způsobu testování:

- (1) konvenčnímu alkalickému čištění po dobu 120 s při 43 °C;
- (2) oplach vodou při 38 °C po dobu 60 s;
- (3) běžný koloidní titanfosfátový aktivátor působí při 38 °C po dobu 30 s;
- (4) kontakt s jedním z prostředků 1 až 12 z tabulky 1 po dobu 120 s při 35 °C nebo při 43 °C;
- (5) oplachování studenou vodou při 20 až 25 °C po dobu 60 s;
- (6) dodatečná úprava po dobu 30 s pomocí komerčního upravovacího prostředku obsahujícího šestimocný nebo trojmocný chrom; a
- (7) oplachování deionizovanou vodou po dobu 30 s při 20 až 25 °C.

Tabulka 1

Identifikační číslo	Body		Koncentrace v g/l								Cu ²⁺ v mg/l
	TA	FA	ACC	volné F ⁻	Zn ²⁺	PO ₄ ³⁻	Mn ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	
1	19.0	0.5	1.60	0.53	0.94	15	0	0	8.4	1.2	0
2	19.0	0.5	1.60	0.46	0.79	15	0.46	0	9.9	1.1	0
3	19.0	0.5	1.56	0.18	0.64	15	0	0	9.9	1.1	27
4	18.5	0.5	1.60	0.48	0.62	15	0.46	0	8.8	1.0	26
5	18.5	0.5	1.60	0.51	0.71	15	0	0	8.8	1.2	52
6	19.0	0.5	1.60	0.49	0.77	15	0.48	0	8.4	0.95	60
7	18.5	0.5	1.60	0.18	0.87	15	0	0.79	9.2	1.2	0
8	19.3	0.5	1.68	0.16	0.87	15	0.49	0.71	9.2	1.2	0
9	19.5	0.5	1.52	0.16	0.78	15	0	0.77	8.8	1.1	28
10	20.5	0.5	1.60	0.18	0.79	15	0.47	0.72	9.0	1.0	24
11	18.5	0.5	1.56	0.18	0.76	15	0	0.73	9.2	1.3	57
12	19.0	0.5	1.60	0.18	0.62	15	0.47	0.73	11	1.1	55
13		0.6	0.12	0.40	1.1	16	0.66	0	0	0	0

Poznámka k tabulce 1

5

„TA“ = celková kyselost; „FA“ = volná kyselost; „ACC“ = urychlovač. Urychlovačem jsou dusitanové ionty pro prostředek s identifikačním číslem 13 a HAS pro ostatní. = 13 také obsahuje 1,3 g/l Ni²⁺ a tedy je Zn–Ni–Mn fosfatační lázeň.

10 Prostředky a příklady způsobu skupiny II

Tyto prostředky se připraví stejným způsobem jako u skupiny I, kromě toho, že se použije dusitan sodný místo HAS jako urychlovač a jako zdroj mědi dusitan měďnatý s průměrem 2,5 molekuly vody na ion mědi. Prostředky mají následující složení:

15

Složka	g/l složky v:	
	Příklad 14	Příklad 15
Zn(NO ₃) ₂	4,74	3,6
75 % hmotnostních vodné H ₃ PO ₄	12,4	20,4
Cu(NO ₃) ₂ · 2 1/2 H ₂ O	0,44	0,29
NaF	1,1	1,5
NaNO ₂	0,12	0,11
Mn(NO ₃) ₂	2,3	–
Celková kyselost – body	17,0	18
Volná kyselost – body	– 0,3	0,4

V příkladu 14 se použije fosfatační rozstřikování při 33 °C v jinak uspořádaném sekvenčním způsobu než ve skupině I uvedené výše. V příkladu 15 se použije fosfatační ponořování při 57 °C v jinak uspořádaném sekvenčním způsobu než ve skupině I uvedené výše.

20

Průmyslová využitelnost

Při použití prostředků a způsobů podle tohoto vynálezu pro povrchovou úpravu kovových povrchů se dosahuje nejen snížení nákladů a snížení znečišťování, ale zvláště při výhodném provedení se zlepšuje odolnost vůči korozi, zejména v případě alkalické koroze, pracuje se při nižších teplotách než při použití konvenčních Zn–Ni–Mn fosfatačních prostředků, přičemž kvalita je několikrát lepší, rovněž je lepší přilnavost konverzních povlaků, přičemž zlepšení se projevuje jak na površích obsahujících zinek, tak na površích galvanizovaných pozinkovaných ocelí.

30

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Vodný kapalný zinečnatý fosfatizující prostředek, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že neobsahuje více než 0,2 g/l Ni^{2+} iontů a obsahuje vodu společně s:

(A) od 3 do 50 g/l rozpuštěných fosforečnanových iontů,

10 (B) od 0,45 do 2 g/l rozpuštěných Zn^{2+} iontů,

(C) od 26 do 74 mg/l rozpuštěných Cu^{2+} iontů,

(D) hydroxylaminovým urychlovačem ve formě složky, která je schopna poskytovat hydroxylamin ve vodném roztoku v množství stechiometricky ekvivalentním 0,1 až 10 g/l hydroxylaminu,

(E) od 5 do 40 g/l body celkové kyselosti a

15 (F) od -0,5 do +0,8 g/l body volné kyselosti.

2. Prostředek podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že neobsahuje přidané Ni^{2+} ionty.

3. Prostředek podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že také obsahuje

20

(G) do 2 g/l Mn^{2+} a/nebo Co^{2+} iontů v součtové celkové koncentraci.

4. Prostředek podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že celková koncentrace Mn^{2+} a Co^{2+} iontů leží uvnitř rozsahu od 0,1 do 0,8 g/l.

25

5. Prostředek podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že celková koncentrace Mn^{2+} a Co^{2+} iontů leží uvnitř rozsahu od 0,40 do 0,65 g/l.

6. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků, **v y z n a č e n ý t í m**, že také obsahuje

30

(H) až do 2 g/l Mg^{2+} iontů.

7. Prostředek podle nároku 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace Mg^{2+} iontů leží uvnitř rozsahu od 0,5 do 1,0 g/l.

35

8. Prostředek podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace Mg^{2+} iontů leží uvnitř rozsahu od 0,70 do 0,80 g/l.

9. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že také obsahuje

40

(J) až do 5,5 g/l volného fluoridu, měřeno pomocí elektrody citlivé na fluoridy.

10. Prostředek podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace volného fluoridu leží uvnitř rozsahu od 1 do 4 g/l.

45

11. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků, **v y z n a č e n ý t í m**, že také obsahuje

50

(K) SO_4^{2-} ionty v koncentraci ne více než 40 g/l.

12. Prostředek podle nároku 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace SO_4^{2-} iontů je ne více než 11 g/l.
13. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že také obsahuje NO_3^- ionty v koncentraci ne více než 3,4 g/l.
14. Prostředek podle nároku 13, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace NO_3^- iontů je ne více než 2 g/l.
15. Prostředek podle nároku 14, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace NO_3^- iontů je ne více než 1,8 g/l.
16. Prostředek podle nároku 15, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace NO_3^- iontů je ne více než 1,3 g/l.
17. Prostředek podle kteréhokoliv z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že
- (A) koncentrace rozpuštěných fosforečnanových iontů leží v rozsahu od 5 do 20 g/l; a
- (B) koncentrace rozpuštěných Zn^{2+} iontů leží v rozsahu od 0,60 do 0,95 g/l; a
- (E) body celkové kyselosti leží v rozsahu od 7 do 25.
18. Prostředek podle nároku 17, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že
- (B) koncentrace rozpuštěných Zn^{2+} iontů leží v rozsahu od 0,57 do 1,24 g/l;
- (C) koncentrace rozpuštěných Cu^{2+} iontů leží v rozsahu od 26 do 60 mg/l; a
- (E) body celkové kyselosti leží v rozsahu od 13 do 24.
19. Prostředek podle nároku 18, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že
- (D) hydroxylaminový urychlovač je přítomen v množství stechiometricky ekvivalentním 0,5 až 6 g/l hydroxylaminu,
- (E) body celkové kyselosti leží v rozsahu od 16 do 22 a
- (F) body volné kyselosti leží v rozsahu od 0,0 do 0,8.
20. Prostředek podle nároku 18 nebo 19, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že (B) koncentrace rozpuštěných Zn^{2+} iontů leží v rozsahu od 0,60 do 0,95 g/l.
21. Prostředek podle nároku 17 nebo 20, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že
- (A) koncentrace rozpuštěných fosforečnanových iontů leží v rozsahu od 13 do 18 g/l;
- (B) koncentrace rozpuštěných Zn^{2+} iontů leží v rozsahu od 0,71 do 0,87 g/l;
- (D) hydroxylaminový urychlovač je hydroxylaminsulfát, který je přítomen v množství stechiometricky ekvivalentním 0,5 až 2 g/l hydroxylaminu,
- (E) body celkové kyselosti leží v rozsahu od 18 do 21.
22. Způsob vytváření fosfátového povlaku na povrchu kovového podkladu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že povrch podkladu se kontaktuje s prostředkem podle kteréhokoliv z předchozích nároků, po dobu v rozmezí od 5 s do 15 min, při teplotě v rozmezí od 21 do 85 °C, přičemž hmotnostní množství přidávaného fosfátového prostředku je v rozmezí od 1,1 do 5,4 g/m² a hmotnostní procento mědi ve vytvořeném fosfátovém povlaku je v rozmezí od 0,50 do 10,0 %.

23. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že povrch podkladu se kontaktuje s prostředkem po dobu v rozmezí od 15 s do 10 min, při teplotě v rozmezí od 25 do 55 °C, přičemž hmotnostní procento mědi v vytvořeném fosfátovém povlaku je v rozmezí od 1,0 do 8,0 %.

24. Způsob podle nároku 22 nebo 23, **vyznačující se tím**, že se provede na povrchu kovového podkladu, který neobsahuje hliník jako součást na svém povrchu, kde povrch se kontaktuje s takovým prostředkem, že má body volné kyselosti v rozsahu od 0,0 do 0,8, po dobu v rozmezí od 30 s do 5 min, při teplotě v rozmezí od 40 do 55 °C, přičemž hmotnostní množství přidávaného fosfátového prostředku je v rozmezí od 1,6 do 4,3 g/m² a hmotnostní procento mědi v vytvořeném fosfátovém povlaku je v rozmezí od 2,0 do 6,0 %.

25. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že prostředek má body volné kyselosti v rozsahu od 0,35 do 0,65.

26. Způsob podle nároku 24 nebo 25, **vyznačující se tím**, že povrch neobsahující hliník se kontaktuje s prostředkem po dobu v rozmezí od 90 do 120 s, při teplotě v rozmezí od 40 do 44 °C, přičemž přidávané hmotnostní množství fosfátového prostředku, tvořícího povlak, je v rozmezí od 2,2 do 3,8 g/m² a hmotnostní procento mědi ve vytvořeném fosfátovém povlaku je v rozmezí od 3,0 do 4,1 %.

27. Způsob podle nároku 22 nebo 23, **vyznačující se tím**, že se provede na povrchu kovového podkladu, který obsahuje hliník jako součást svého povrchu, kde povrch se kontaktuje s takovým prostředkem, že má body volné kyselosti v rozsahu od -0,5 až 0,0 po dobu v rozmezí od 30 s do 5 min, při teplotě v rozmezí od 25 do 55 °C, přičemž hmotnostní množství přidávaného fosfátového prostředku tvořícího povlak, je v rozmezí od 1,6 do 4,3 g/m² a hmotnostní procento mědi ve vytvořeném fosfátovém povlaku je v rozmezí od 2,0 do 6,0 %.

28. Způsob podle nároku 27, **vyznačující se tím**, že uvedený prostředek má body volné kyselosti v rozsahu od -0,5 až 2,0.

29. Způsob podle nároku 27 nebo 28, **vyznačující se tím**, že povrch se kontaktuje s prostředkem po dobu v rozmezí od 90 do 120 s, při teplotě v rozmezí od 31 do 44 °C, přičemž hmotnostní množství přidávaného fosfátového prostředku tvořícího povlak, je v rozmezí od 2,2 do 3,8 g/m² a hmotnostní procento mědi ve vytvořeném fosfátovém povlaku je v rozmezí od 3,0 do 4,1 %.

30. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 29, **vyznačující se tím**, že zahrnuje přípravné kroky:

(1) čištění povrchu; a

(2) styk čištěného povrchu s aktivačním prostředkem obsahujícím koloidní titan; načež následuje

(3) vytváření fosfátového povlaku na očištěném aktivovaném povrchu způsobem podle kteréhokoliv z nároků 21 až 28

a potom se provede

(4) aplikování vnějšího povlaku, založeného na tuhé organické látce, na fosfátový povlak vytvořený v kroku (3).

Konec dokumentu
