(19) Országkód:

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

214 282 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 02465
(22) A bejelentés napja: 1994. 02. 23.
(30) Elsőbbségi adatok:
031 508 1993. 03. 15. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 94/01980
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 94/21842

(40) A közzététel napja: 1996. 03. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1998. 03. 02.

(51) Int. Cl.[6]
C 23 C 22/34
C 23 C 22/07

(72) Feltalálók:
Baldy, Christopher J., Warrendale, Pennsylvania (US)
Gray, Ralph C., Butler, Pennsylvania (US)
Pawlik, Michael J., Glenshaw, Pennsylvania (US)
Prucnal, Paul J., Pittsburgh, Pennsylvania (US)

(73) Szabadalmas:
PPG Industries Inc., Pittsburg, Pennsylvania (US)

(74) Képviselő:
S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) **Fém szubsztrátoknak krómmentes passziválására szolgáló oldat és krómmentes passziválás**

(57) KIVONAT

A találmány fémfelületek kezelésére szolgáló savasvizes oldatra, valamint a fémfelületek kezelésére szolgáló eljárásra vonatkozik.

Az oldatot az jellemzi, hogy

a) egy, a szerves foszfátok, éspedig a foszforsav epoxi-észterei, vagy a szerves foszfonátok, éspedig foszfonsav epoxi-észterei csoportjába tartozó vegyületet vagy ilyen vegyületek keverékét 0,5–10 t% mennyiségben, és

b) egy fluorid- vagy kloridiont

tartalmaz, melynél az oldat pH-ja 6,0-nál kisebb, és az a) összetevőnek a fluorid- vagy kloridionhoz viszonyított tömegaránya (10 : 1)–(55 : 1).

A találmány szerinti eljárás során a fémfelületet az oldattal érintkezésbe hozzák.

HU 214 282 B

A találmány tárgya savas kezelő-készítmény vizes oldatban és eljárás fémes anyagok, különösen cink, alumínium és ötvözeteik passziválására. A találmány tárgya közelebbről krómmentes savas kezelő-készítmény vizes oldatban, és annak felhasználása fémes anyagok passziválására.

Ismert eljárás fémes anyagok, különösen cink, alumínium és ötvözeteik kezelése krómtartalmú készítményekkel a korrózió gátlására és a következő műveletként felvitt bevonatok adhéziójának növelésére (például HU 201 811 és HU 204 902). Ezek a kezelések hatásosak ugyan, de többféle hátrányuk is van.

Először: a krómos kezelés hatására az anyag sárgára vagy kékre színeződhet. Ezenkívül a krómos kezelés után sok esetben észlelhető az anyag megsötétedése, mikor megmunkálás vagy kenés céljából utólag olajozzák. Továbbá: a krómmal kezelt fémes anyagon semmiféle utókezelés – például cink foszfatálása – nem hajtható végre. Ezáltal a krómmal kezelt fémek hengerléssel végzett bevonásra vagy motoros járművekben történő felhasználására alkalmatlanná válnak. Végül a króm alkalmazása mérgező hatása és a hulladékkezeléssel járó problémák miatt sem kívánatos.

A találmány tárgya tehát fémfelületek kezelésére szolgáló savas vizes oldatok, valamint fémfelületek és fémes anyagok kezelésére szolgáló eljárás. A „fém" kifejezés a leírásban cinket, alumíniumot vagy ötvözeteiket jelenti.

A találmány tárgya tehát egyrészt fémfelületek kezelésére szolgáló savas, krómmentes, vizes passziváló oldat, mely

a) egy, a szerves foszfátok, éspedig a foszforsav epoxi-észterei, vagy a szerves foszfonátok, éspedig foszfonsav epoxi-észterei csoportjába tartozó vegyületet vagy ilyen vegyületek keverékét 0,5–10 t% mennyiségben, és

b) egy fluorid- vagy kloridiont

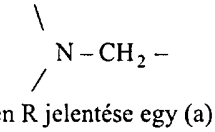
tartalmaz, továbbá az oldat pH-ja 6,0-nál kisebb, és az a) összetevőnek a fluorid- vagy kloridionhoz viszonyított tömegaránya (10 : 1)–(55 : 1).

A találmány tárgya továbbá eljárás fémfelületek kezelésére, melynek során a fémfelületet – ahol a fém cink, alumínium vagy ezek ötvözete – egy, az előzőkben ismertetett savas, króm-mentes, vizes passziváló oldattal hozzuk érintkezésbe.

A vizes kezelőoldatban alkalmazott szerves foszfátok a foszforsav észterei, amelyeket egy foszforsav és egy epoxid reakciójával állítunk elő. A találmány céljára alkalmazhatók az olyan 1,2-epoxidok, amelyeknek epoxi-egyenértéke legalább 1, nevezetesen olyan monoepoxidok, amelyeknek 1,2-epoxi-egyenértéke legalább 1, vagy poliepoxidok, amelyeknek 1,2-epoxi-egyenértéke 2 vagy több.

Ilyen monoepoxidok például az egyértékű alkoholok vagy fenolok monoglicidil-éterei, így például a fenil-glicidil-éter és a butil-glicidil-éter. Poliepoxidként előnyösen használhatók a többértékű fenolok – például a 2,2-bisz(4-hidroxi-fenil)-propán (biszfenol A) és az 1,1-bisz(4-hidroxi-fenil)-izobután poliglicidil-éterei. Emellett használhatunk többértékű fenolokat, egyéb ciklusos poliolokat, különösen cikloalifás poliolokat, amilyen például a hidrogénezett biszfenol A. Használhatók továbbá többértékű alkoholok – így etilénglikol, 1,2-propilénglikol vagy 1,4-butilénglikol – poliglicidil-éterei. Monoepoxidok és poliepoxidok keverékeit is alkalmazhatjuk.

A szerves foszfonátok foszfonsavészterek, amelyeket úgy állítunk elő, hogy valamilyen foszfonsavat egy 1,2-epoxiddal, például a fenti mono- vagy poliepoxidok valamelyikével reagáltatunk. Erre alkalmasak az olyan foszfonsavak, amelyek legalább egy $-R-PO(OH)_2$ általános képletű csoportot tartalmaznak, amelyben R jelentése $-C(H)-$, előnyösen $-CH_2-$, még előnyösebben $HO-CO-(CH_2)_2-$csoport. Foszfonsavként alkalmazhatunk például 1-hidroxi-etilidén-1,1-difoszfonsavat, karboxi-etil-foszfonsavat vagy α-amino-metilénfoszfonsavat – tehát olyan vegyületet,



(a)

amelyben R jelentése egy (a) képletű csoport –, például (2-hidroxi-etil)-amino-bisz(metilénfoszfonsav)-at vagy izopropil-amino-bisz(metilénfoszfonsav)-at. Az amino-metilénfoszfonsavak leírása megtalálható az 5,034,556 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalom leírásának a 43. oldal 3. hasábjától az 52. oldal 2. hasábjáig terjedő szövegrészében.

További alkalmas szerves foszfonátok a butil-diglicidil-éternek, a ciklohexil-diglicidil-éternek, a fenil-glicidil-éternek és a biszfenol A diglicidil-éternek a karboxi-etil-foszfonsavval képzett észterei valamint ezek keverékei.

A szerves foszfátok és foszfonátok vizes közegben mért oldhatóságának 25 °C-on el kell érnie a legalább 0,03 g/100 g víz értéket. A vizes közeg jelenthet vizet vagy víz és egy másik oldószer (koszolvens) elegyét. A koszolvens lehet a glikolnak egy alkil-étere, például 1-metoxi-2-propanol, továbbá dimetil-formamid, xilol, vagy valamilyen bázis, például olyan amin, amely adott esetben részlegesen vagy teljesen semlegesíti a szerves foszfátot vagy foszfonátot, ezáltal megnöveli ezeknek a vegyületeknek az oldhatóságát. Erre a célra alkalmas aminok például a diizopropanol-amin, trietil-amin, dimetil-etanol-amin és a 2-amino-2-metil-propanol, amelyek közül előnyösen alkalmazható a diizopropanol-amin. A szerves foszfátok és foszfonátok a kezelőoldatban annak tömegére vonatkoztatva 0,5 és 10 tömeg% közötti, előnyösen 1,0 és 5,0 tömeg% közötti koncentrációban vannak jelen.

A vizes kezelőoldat tartalmaz továbbá fluorid- vagy kloridionokat. Ezeknek a forrása lehet hidrogén-fluorid, sósav, fluoro-kovasav (hidrogén-[hexafluoro-szilikát]), nátrium-hidrogén-fluorid vagy kálium-hidrogén-fluorid. Használhatunk továbbá fluoridionokat tartalmazó komplex vegyületeket, mint például fluor-titánsav, fluor-cirkóniumsav, kálium-hexafluoro-titanát vagy ká-

lium-hexafluoro-cirkonát. Előnyösen alkalmazható a hidrogén-fluorid és a sósav. A savas fluorid- vagy kloridvegyületek a vizes kezelőoldatban általában 300 és 3500 milliomodrész (ppm), előnyösen 800 és 1200 ppm közötti koncentrációban vannak jelen.

A savas kezelőoldatban a szerves foszfátok és foszfonátok a fluorid- vagy kloridionokhoz viszonyítva 10:1 és 55:1 közötti tömegarányban vannak jelen. Az oldat pH-ja 6,0-nál kisebb, előnyösen 2,0 és 5,0, még előnyösebben 2,7 és 3,5 közé esik. A pH beállítható egy bázis, például nátrium-hidroxid-oldat hozzáadásával. 2,0-nél alacsonyabb pH nem előnyös, mert csökkenti a kezelőoldat hatásosságát (vagyis növekszik a korrózió), továbbá a vastól eltérő fémanyagokat „megégeti" vagyis megfeketíti. 5,0 feletti pH-érték a korrózióvédelem szempontjából kevésbé hatásos.

A savas kezelőoldattal érintkezésbe hozott fémes anyagok közé tartozik a cink, az alumínium és ötvözeteik, ezek vasat általában nem tartalmaznak. Egy tipikus tisztítási eljárás magába foglalja a fémes anyagnak fizikai vagy kémiai módszerekkel végzett megtisztítását is, amit végezhetünk például a felület mechanikai lecsiszolásával vagy kereskedelmi forgalomban kapható bázisos/lúgos tisztítószerekkel. A tisztítást általában vizes öblítés követi, majd az anyagot érintkezésbe hozzuk a savas kezelőoldattal.

Ennek a módszere lehet bemerítés, permetezés vagy hengerlés. Ez megoldható darabonkénti, vagyis szakaszos eljárással vagy folyamatos eljárással, például úgy, hogy egy anyagot, például egy feltekercselt szalagot folyamatosan hozunk érintkezésbe a kezelőoldattal. A kezelőoldat hőmérséklete általában körülbelül 15 és 85 °C, előnyösen 20 és 60 °C közötti. Az érintkezési időtartam rendszerint 0,1 és 300 másodperc, előnyösen 0,5 és 180 másodperc közé esik.

A folyamatos eljárást tipikusan tekercsek bevonásához valamint festetlen szalagoknak hengerszéken végzett passziválásához használjuk. A tekercsgyártás során az anyagot megtisztítjuk, leöblítjük, és a kezelőoldattal rendszerint úgy hozzuk érintkezésbe, hogy egy kémiai bevonószerrel hengerlés útján bevonjuk. A kezelt szalagot melegítéssel megszárítjuk, majd a tekercsek bevonására szokásosan alkalmazott módszerekkel lefestjük és szárítjuk.

A hengerszéki passziválást végezhetjük a frissen gyártott fémszalag bemerítésével, permetezésével vagy hengerlésével. A kezelőoldat feleslegét azután rendszerint facsaróhengerekkel, adott esetben vizes öblítéssel távolítjuk el, majd az anyagot száradni hagyjuk. Ha az anyag az olvasztási művelettől már eleve forró, akkor a kezelt anyagot a szárítás elősegítésére nem kell utólag melegíteni. Ellenkező esetben a kezelt anyagot 2–30 másodpercnyi időtartamra körülbelül 65 és 125 °C közötti hőmérsékletre melegíthetjük.

A kezelt anyagot adott esetben utólag leöblíthetjük egy alkáliföldfémsó, például egy alkáliföldfém-nitrát vizes oldatával. E célra alkalmazható alkáliföldfém-nitrátok például a kalcium-nitrát, magnézium-nitrát és stroncium-nitrát, ezek közül előnyösen alkalmazható a kalcium-nitrát. Az alkáliföldfém-nitrátok alkalmazása feltehetően növeli a vasmentes fémes anyagok korrózióvédelmét azáltal, hogy ezek a vegyületek a fluorid- és kloridionok feleslegével komplexeket képeznek. Ezután az anyagot a szállítás vagy tárolás előtt kenőolajjal utóolajozhatjuk.

A találmány szerinti eljárás előnyei közé tartozik, hogy a kezelt anyag nedves körülmények között is tárolható és szállítható, úgy, hogy a vastól eltérő fémes anyagoknál észlelt fehérrozsdás korrózió minimális mértékűre csökken. További előnyt jelent, hogy a találmány szerinti kezelőoldattal elkerüljük a krómos kezelőoldatok problémáit, amelyek nemcsak hulladékkezelési problémák, hanem a krómmal kezelt anyag utókezelését és festését is lehetetlenné teszik. A krómos passziválást általában nehéz eltávolítani, és ha nem távolítjuk el teljesen, az az utókezelési és bevonási műveleteknél rontja a tapadást. A találmány szerinti kezelőoldat utókezelhető például cink-foszfáttal vagy hasonló vegyületekkel, és azután a hagyományosan alkalmazott kikészítőszerekkel bevonható.

Az alábbi példák a találmány részletesebb ismertetésére szolgálnak.

Példák

Az alábbi példákban bemutatjuk szerves foszfátok és szerves foszfonátok előállítását foszforsav, illetve egy foszfonsav és egy epoxid reagáltatásával, valamint egy kalcium-nitrátos utóöblítő oldat előállítását. A kezelőoldatokat azután a különböző epoxidok szerves foszfátjaiból vagy foszfonátjaiból valamint hidrogén-fluoridból, sósavból vagy fluoro-kovasavból állítottuk össze. A kezelőoldatokkal galvanizált acéllemezeket kezeltünk, és vizsgáltuk a nedvességgel és korrózióval szembeni ellenállásukat.

A Példa

EPON 828 organofoszfát előállítása

A (biszfenol A)-diglicidil-éter (EPON 828, forgalmazza a Shell Chemical Company) foszforsav-észterének diizopropil-amin-sóját úgy állítjuk elő, hogy egy 2 literes lombikba a reakció teljes lefolyása alatt fenntartott nitrogénatmoszférában először bemérünk 67,6 g 85 tömeg%-os foszforsavat, majd 67,6 g 1-metoxi-2-propanolt adunk hozzá. A keveréket 120 °C-ra melegítjük, majd hozzáadunk 332,4 g, 1-metoxi-2-propanollal 85 : 15 tömegarányban 30 percen át előkevert EPON 828-at. A reakcióhőmérsékletet 120 °C-on tartjuk. Az adagolás befejeztével a hőmérsékletet további 30 percen át 120 °C-on tartjuk, majd 5 perc alatt hozzáadunk 63,4 g ionmentesített vizet. A víz hozzáadása után a reakcióelegyet 2 órán át visszafolyató hűtő alatt (106 °C-on) forraljuk, majd 70 °C-ra hűtjük. Ezután 70 °C-on hozzáadunk 100,6 g előzetesen megolvasztott diizopropanolamint, és a reakcióelegyet 15 percig keverjük, majd a pH-ját beállítjuk 6,0-ra oly módon, hogy kis részletekben diizopropanol-amint adunk hozzá. Ezután a reakcióelegyet további 309,7 g ionmentesített víz hozzáadásával hígítjuk.

B Példa

Fenil-glicidil-éter-organofoszfonát előállítása

A fenil-glicidil-éter organofoszfonátjának előállítására egy 3 literes, hőmérővel, rozsdamentes acélkeverővel,

nitrogén-bevezetéssel, fűtőköpennyel és visszafolyató hűtővel felszerelt négynyakú gömblombikba betöltünk 154 g karboxi-etil-foszfonsavat és 100 g dimetil--formamidot. Mikor 50 °C-on az oldat kitisztult, 1,5 óra alatt 300 g fenil-glicidil-étert adunk hozzá, miközben az exoterm reakció hőmérsékletét jégfürdővel szabályozva 55 és 60 °C között tartjuk. Ezután az oldatot 100 °C-ra melegítjük, és 3,5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk. Ekkor egy mintán a mért epoxi-ekvivalens tömeg 1882, a savszám pedig a minta 1 g-jára számítva 164 mg kálium-hidroxid. A reakcióelegyet további 4 órán át 100 °C-ra melegítve az epoxi-ekvivalens értéke 1937-re növekszik.

C Példa

EPON 828 organofoszfonát előállítása

Az EPON 828 organofoszfonátjának előállítására 154 g 1-metoxi-2-propanolt betöltünk egy 3 literes, hőmérővel, rozsdamentes acélkeverővel, nitrogén-bevezetéssel, fűtőköpennyel és visszafolyató hűtővel felszerelt négynyakú gömblombikba. Mikor 50 °C-on az oldat kitisztult, 30 perc alatt hozzáadjuk 378 g EPON 828 és 50 g 1-metoxi-2-propanol keverékét, miközben a hőmérsékletet jégfürdővel 50 és 60 °C között tartjuk. Az EPON 828 keverék utolsó részletének hozzáadása után az oldat melegítését még 1,5 órán át folytatjuk. Ezután az oldatot 100 °C-ra melegítjük, 1,5 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd a viszkozitás beállítására további 100 g 1-metoxi-2-propanolt adunk hozzá. Az oldatot további 2,5 órán át melegítjük, ekkor az epoxi-ekvivalens tömeg 18 000, a kálium-hidroxiddal mért savszám pedig a minta 1 g-jára számítva 98,3 mg lesz.

D Példa

Kalcium-nitrátos utóoblító oldat előállítása

1 liter ionmentesített vízhez 4,7 g kalcium-nitrát--hidrátot adunk. Az így kapott oldat 1000 ppm kalciumot tartalmaz, pH-ja 5,7.

1. Példa

EPON 828 organofoszfát és hidrogén-fluoridos kezelőoldat előállítása

Az A példában kapott organofoszfát vizes oldatát állítjuk elő oly módon, hogy az A példa reakciótermékéből 101,5 g-ot keverés közben 1 liter ionmentesített vízben oldunk. Az organofoszfát koncentrációja az oldat tömegére vonatkoztatva 5 tömeg% lesz. Ezután a savas kezelőoldatot úgy állítjuk elő, hogy az organofoszfát-oldathoz 1,95 g 49 tömeg%-os hidrogén-fluorid-oldatot adunk. Az így kapott fürdő 900 ppm fluoridiont tartalmaz, pH-ja 3,0.

2. Példa

EPON 828 organofoszfát és sósavas kezelőoldat előállítása

Az 1. példában leírtakat ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy a hidrogén-fluorid-oldat helyett 2,7 g 37 tömeg%-os sósav-oldatot adunk az 5 tömeg%-os organofoszfát-oldat 1 literéhez. Az így kapott oldat 950 ppm kloridiont tartalmaz, pH-ja 2,9.

3. Példa

EPON 828 organofoszfát és fluoro-kovasavas kezelőoldat előállítása

Az 1. példában leírtakat ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy egy 3 tömeg%-os organofoszfát-oldat 1 literéhez a hidrogén-fluorid-oldat helyett 2,6 g 23 tömeg%-os fluoro-kovasav-oldatot adunk. Az így kapott oldat 950 ppm fluoridiont tartalmaz, pH-ja 4,2.

4. Példa

EPON 1031 organofoszfát és fluoro-kovasavas kezelőoldat előállítása

Az A példában leírtakat ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy az EPON 828 foszforsav-észtere helyett az EPON 1031 (egy tetraglicidil-éter, forgalmazza a Shell Chemical Company) foszforsav-észterét használjuk. Ezután előállítjuk az organofoszfát vizes oldatát oly módon, hogy 1 liter ionmentesített vízhez keverés közben 40,3 g-ot (oldott tömeg) adunk az EPON 1031 foszforsav-észteréből. Az organofoszfát koncentrációja az oldat tömegére vonatkoztatva 2 tömeg% lesz. Ezután a savas kezelőoldatot úgy állítjuk elő, hogy az organofoszfát-oldathoz 2,6 g 23 tömeg%-os fluoro-kovasav-oldatot adunk. Az így kapott oldat 950 ppm fluoridiont tartalmaz, pH-ja 2,9.

5. Példa

EPIREZ 5022 organofoszfát és fluoro-kovasavas kezelőoldat előállítása

Az A példában leírtakat ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy az EPON 828 foszforsav-észtere helyett az EPIREZ 5022 (az 1,4-butándiol diglicidil-étere, forgalmazza a Shell Chemical Company) foszforsav-észterét és 99,1 g foszforsavat alkalmazunk. Ezután előállítjuk az organofoszfát vizes oldatát oly módon, hogy 1 liter ionmentesített vízhez keverés közben 64,7 g-ot (oldott tömeg) adunk az EPIREZ 5022 reakciótermékből. Az organofoszfát koncentrációja az oldat tömegére vonatkoztatva 3 tömeg% lesz. Ezután a savas kezelőoldatot úgy állítjuk elő, hogy az organofoszfát-oldathoz 2,6 g 23 tömeg%-os fluoro-kovasav-oldatot adunk. Az így kapott oldat 950 ppm fluoridiont tartalmaz, pH-ja 4,9.

6. Példa

EPONEX 1511 organofoszfát és hidrogén-fluoridos kezelőoldat előállítása

Az A példában leírtakat ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy az EPON 828 foszforsav-észtere helyett az EPONEX 1511 (a biszfenol A hidrogénezett diglicidil-étere, forgalmazza a Shell Chemical Company) diglicidil-étert alkalmazunk. Ezután előállítjuk az organofoszfát vizes oldatát oly módon, hogy 1 liter ionmentesített vízhez keverés közben 105,7 g-ot (oldott tömeg) adunk az EPONEX 1511 reakciótermékből. Az organofoszfát koncentrációja az oldat tömegére vonatkoztatva 5 tömeg% lesz. Ezután a savas kezelőoldatot úgy állítjuk elő, hogy az organofoszfát-oldathoz 3,3 g 49 tömeg%-os hidrogén-fluorid-oldatot adunk. Az így kapott oldat 3300 ppm fluoridiont tartalmaz, pH-ja 2,9.

7. Példa

EPON 828 organofoszfonát és fluoro-kovasavas kezelőoldat előállítása

Elkészítjük a C példa szerinti organofoszfonát vizes oldatát oly módon, hogy 1 liter ionmentesített vízhez keverés közben 20,9 g-ot (oldott tömeg) adunk a B példa reakciótermékéből. Az organofoszfát koncentrációja az

oldat tömegére vonatkoztatva 1,5 tömeg% lesz. Ezután a savas kezelőoldatot úgy állítjuk elő, hogy az organofoszfát-oldathoz 2,6 g fluoro-kovasavat és 5,0 g diizopropanol-amint adunk. Az így kapott oldat 950 ppm fluoridiont tartalmaz, pH-ja 3,6.

8. Példa

Fenil-gicidil-éter-organofoszfonát és fluoro-kovasavas kezelőoldat előállítása

A B példa szerinti organofoszfonátból vizes oldatot készítünk oly módon, hogy 1 liter ionmentesített vízhez keverés közben 18,3 g (oldott tömeg) fenil-gicidil-éter reakcióterméket és 5,0 g diizopropanol-amint adunk. Az organofoszfát koncentrációja az oldat tömegére vonatkoztatva 1,5 tömeg% lesz. Ezután a savas kezelőoldatot úgy állítjuk elő, hogy az organofoszfát-oldathoz 2,6 g 23 tömeg%-os fluoro-kovasavat adunk. Az így kapott oldat 950 ppm fluoridiont tartalmaz, pH-ja 4,0.

9. Példa

EPON 1031 organofoszfonát és fluoro-kovasavas kezelőoldat előállítása

A C példában leírtakat ismételjük meg azzal a különbséggel, hogy az EPON 828 és a dimetil-formamid helyett 176 g EPON 1031-et és 154 g 1-metoxi-2--propanolt alkalmazunk. Ezután előállítjuk az organofoszfonát vizes oldatát oly módon, hogy 1 liter ionmentesített vízhez keverés közben 30 g (oldott tömeg) EPON 1031 reakcióterméket és 7,25 g diizopropanol-amint adunk. Az organofoszfát koncentrációja az oldat tömegére vonatkoztatva 1,5 tömeg% lesz. Ezután a savas kezelőfürdőt úgy állítjuk elő, hogy az organofoszfát-oldathoz 3,25 g 23 tömeg%-os fluoro--kovasavat adunk. Az így kapott fürdő 1190 ppm fluoridiont tartalmaz, pH-ja 4,1.

A nedvességgel szembeni ellenállás vizsgálati eredményei

Tűzi horganyozású lemezeket 60 °C-on 5 másodpercre bemerítettünk a fenti példákban leírt savas kezelőoldatokba. Ezután kiemeltük a fürdőből, és az oldat feleslegének eltávolítására facsaróhengerek között átvezettük a lemezeket. Az így kezelt lemezeken egy QCT kamrában elvégeztük a nedvesítési vizsgálatot. A nedvességgel szembeni ellenállás meghatározásához a kezelt lemezeket a nedvesítő kamra mennyezeteként, kezelt felükkel befelé fordítva helyeztük el. A kezelt lemez alatt, tőle 7,6–12,7 cm (3–5 hüvelyk) távolságra 5,08 cm (2 hüvelyk) mélységű vizet helyeztünk el. A QCT vizsgálatot 54 °C-on, 100 légnedvesség mellett, a lemezeket a függőleges síkhoz képest 30°-os szögben elfordítva végeztük. A nedvességgel szembeni ellenállást a kezelt lemezen az (órákban) megadott vizsgálati idő után mért fehér korróziós bevonat %-os értékével adtuk meg az alábbi táblázatban.

Példa	Leírás	Vizsgálati idő	Rozsdafolt %
1	EPON 828 organofoszfát és HF	24	2
2	EPON 828 organofoszfát és HFl	24	30
3	EPON 828 organofoszfát és H_2SiF_6	24	2
4	EPON 1031 organofoszfát és H_2SiF_6	4	2
5	EPIREZ 5022 organofoszfát és H_2SiF_6	4	95
6	EPONEX 1511 organofoszfát és HF	24	1
7	EPON 828 organofoszfonát és H_2SiF_6	24	30
8	Fenil-glicildil-éter organofoszfát és H_2SiF_6	24	65
9	EPON 1031 organofoszfonát és H_2SiF_6	4	5
10	A 3. példa kalcium -nitrátos utóöblítéssel[1]	24	1
11	Az 1. példa utóolajozással[2]	48	0
	Kontroll[3]	2	100
	Kontroll[4]	24	3

[1] Egy tűzi horganyozású lemezt 140 °C-on 5 másodpercre bemerítettünk a 3. példában leírt savas kezelőoldatba. Ezután kiemeltük a fürdőből, és a C példában leírt kalcium-nitrátos utóöblítő oldattal 70 °C-on végzett permetezéssel leöblítettük. A kalcium-nitrátos utóöblítés után a lemezt az oldat feleslegének eltávolítására facsaróhengerek között vezettük át, majd megszárítottuk, és mértük a nedvességgel szembeni ellenállását.

[2] Egy tűzi horganyozású lemezt 140 °C-on 5 másodpercre bemerítettünk az 1. példában leírt kezelőoldatba. Ezután kiemeltük a fürdőből, az oldat feleslegének eltávolítására facsaróhengerek között vezettük át, majd megszárítottuk. Ezután a lemezt egy papírtörölköző segítségével Rustillo DW924HF kenőolajjal (beszerezhető a Burmah-Castrol, Inc.-től) beolajoztuk.

[3] Tűzi horganyozású lemez passziválás nélkül.

[4] Egy tűzi horganyozású lemezt a Chemfil Corp. által forgalmazott JME 100 krómos kezelőoldattal passziváltunk. A tűzi horganyozású lemezt 25 és 90 °C közötti hőmérsékleten 0,5–5 másodpercre bemerítettünk egy 2,5–3 térfogat% JME 100-at tartalmazó oldatba. A lemezt az oldat feleslegének eltávolítására facsaróhengerek között vezettük át, majd mértük a nedvességgel szembeni ellenállását.

A szobahőmérsékleten feltornyozott állapotban végzett nedvesítési vizsgálatok eredményei

Tűzi horganyozású lemezeket 60 °C-on 5 másodpercre bemerítettünk a fenti példákban leírt savas kezelőoldatokba. Ezután kiemeltük a fürdőből, és az oldat feleslegének eltávolítására facsaróhengerek között átvezettük a lemezeket. Az így kezelt lemezeken végeztük el a nedvesítési vizsgálatot feltornyozott állapotban, ami abból állt, hogy a lemez egyik oldalát finoman porlasztott ionmentesített vízzel bepermeteztük, és az így megnedvesített lemezre rátettünk egy másik, ugyanolyan lemezt. Ezután ezt a felső lemezt permeteztük be, és az eljárást addig ismételtük, míg egy tíz lemezből álló oszlopot nem kaptunk. Erre az oszlopra azután ráhelyeztünk egy 4,5 kg-os (10 font) súlyt, és egy hétig 70 °C-on állni hagytuk.

Egy hét elteltével egy adott oszlop minden egyes lemezére meghatároztuk a felület fehérrozsdás korróziójának %-os értékét, a lemezeket újból lepermeteztük, oszlopokba raktuk, és a vizsgálatot a fenti módon megismételtük. A vizsgálatot hetenként ismételtük mindaddig, míg az egyes oszlopokban tíz lemez közül ötnél a felület több mint 10%-át borította be a fehér rozsda.

LEÍRÁS	VIZSGÁLATI IDŐ (hét)	ROZSDAFOLT %
1. példa: EPON 828 organofoszfát és HF	1	35
1. példa kalcium-nitrátos utóoblítéssel[1]	4	10
1. példa utóolajozással[2]	6	3
1. példa ionmentesített vizes utóoblítéssel[5]	1	20
Kontroll[3]	1	100
Kontroll[4]	2	15
Kontroll[6]	1	5
Kontroll[7]	1	100
Galvanizálással horganyzott fém[8]	1	10
Galfan fém[9]	5	10
Galvanneal fém[10]	4	10
Galvalume fém[11]	8	2

[5] Egy tűzi horganyozású lemezt 140 °C-on 5 másodpercre bemerítettünk az 1. példában leírt savas kezelőoldatba. Ezután 4a lemezt kiemeltük a fürdőből, ionmentesített vízzel permetezve leöblítettük, az oldat feleslegének eltávolítására facsaróhengerek között vezettük át, majd megszárítottuk.

[6] Egy tűzi horganyozású lemez, amelyet papírtörölköző segítségével Rustillo Dw924HF kenőolajjal beolajoztunk.

[7] Egy tűzi horganyozású lemez, amelyet a C példában leírt kalcium-nitrát-oldattal 70 °C-on permetezve leöblítettünk, majd megszárítottunk.

[8] A Weirton Steel cégtől beszerezhető cink-alumínium-ötvözet, amely sófürdőből elektrolitikus úton kiválasztott cinkbevonattal van ellátva.

[9] Nagy cink-alumínium-tartalmú ötvözet, beszerezhető a Weirton Steel cégtől.

[10] Cink-vas ötvözet, beszerezhető a Weirton Steel cégtől.

[11] Cink-alumínium-ötvözet, beszerezhető a USX Steel cégtől.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fémfelületek kezelésére szolgáló savas, krómmentes, vizes passziváló oldat, *azzal jellemezve*, hogy

a) egy, a szerves foszfátok, éspedig a foszforsav epoxi-észterei, vagy a szerves foszfonátok, éspedig foszfonsav epoxi-észterei csoportjába tartozó vegyületet vagy ilyen vegyületek keverékét 0,5–10 t% mennyiségben, és

b) egy fluorid- vagy kloridiont tartalmaz, melynél az oldat pH-ja 6,0-nál kisebb, és az a) összetevőnek a fluorid- vagy kloridionhoz viszonyított tömegaránya (10 : 1)–(55 : 1).

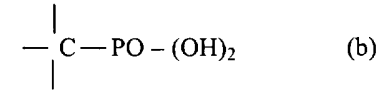
2. Az 1. igénypont szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy olyan epoxi-észtert tartalmaz, amelynek az előállításához vagy több epoxicsoportot tartalmazó 1,2-epoxi-vegyületet használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy olyan epoxi-észtert tartalmaz, amelynek az előállításához legalább egy epoxicsoportot tartalmazó 1,2-epoxi-vegyületet használunk.

4. Az 1. igénypont szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy olyan epoxi-észtert tartalmaz, amelynek az előállításához használt epoxivegyület egy aromás csoportot tartalmaz.

5. Az 1–3. igénypont szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy olyan epoxi-észtert tartalmaz, amelynek az előállításához használt epoxivegyület egy cikloalifás csoportot tartalmaz.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy foszfonsavként olyan α-karboxi-etilén-foszfonsavat tartalmaz, amely legalább egy (b) képletű



(b)

csoportot tartalmaz.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy b) összetevőként fluoridiont tartalmaz.

8. A 7. igénypont szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy a fluoridionok forrásaként fluoro-kovasavat tartalmaz.

9. A 7. igénypont szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy a fluoridionok forrásaként hidrogén-fluoridot tartalmaz.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy pH-ja 2,0 és 5,0 közötti.

11. Az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti oldat, *azzal jellemezve*, hogy olyan epoxi-észtereket tartalmaz, amelyek valamilyen aminnal legalább részben semlegesítve vannak.

12. Eljárás fémfelületek kezelésére, *azzal jellemezve*, hogy a fémfelületet – ahol a fém cink, alumínium vagy ezek ötvözete – egy, az 1–11. igénypontok bármelyike szerinti savas, krómmentes, vizes passziváló oldattal hozzuk érintkezésbe.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a vastól eltérő fémfelületet kezelünk.

14. A 12 vagy 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a 12. igénypont szerinti eljárással kezelt felületet valamilyen vizes közeggel leöblítjük.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy vizes közegként egy alkáliföldfémsó vizes oldatát használjuk.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*,

hogy alkáliföldfémsóként egy alkáliföldfém-nitrátot használunk.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkáliföldfém-nitrátként kalcium-nitrátot használunk.

18. A 12–17. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az 1. igénypont szerinti oldattal érintkezésbe hozott fémfelületet a továbbiakban egy kenőolajjal kezeljük.

19. A 12–18. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kezelendő felület egy folytonos fémszalag, amit a kezelőoldatból álló fürdővel folyamatosan hozunk érintkezésbe.