ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 01.06.94

(32) 15.06.93

(31) 93/077473

(33) US

(40) 12.06.96

(21) 3298-95

(13) A3

6(51)

C 23 C 22/78

C 23 C 22/05

(71) HENKEL CORPORATION, Plymouth Meeting, PA, US;

(72) Cormier Gerald J., Troy, MI, US;

(54) Rychle se rozpouštějící a při skladování stabilní aktivační prostředek obsahující fosforečnan titaničitý

(57) Aktivační prostředek pro aktivaci kovového povrchu před fosfátováním sestává z dispergovaného fosforečnanu titaničitého, sodné soli, draselné soli, zahušťujícího činidla, alkalického čistícího prostředku a vody, přičemž hmotnostní poměr draslíku k titanu je 8 : 1 až 40 : 1 a hmotnostní poměr draslíku k sodíku je 0,9 : 1 až 2,5 : 1.

PV 3298-95

Rychle se rozpouštějící a při skladování stabilní aktivační prostředek obsahující fosforečnan titaničitý —

Oblast techniky

Tento vynález se týká známého postupu "aktivace" kovového povrchu před aplikací fosfátového konverzního povlaku na kovový povrch a přípravků pro tento aktivační postup výhodných. Stykem kovového povrchu s vodným kapalným přípravkem, který obsahuje koloidní disperzi fosforečnanu titaničitého, se podstatně zlepší jakost následně ukládaných fosfátových konverzních povlaků na takto aktivovaném povrchu, jinými slovy, vzniklý konverzní povlak je jemněji zrnitý, hladší a podporuje lepší přilnavost následně nanášených nátěrových hmot nebo podobných ochranných, organické pojivo obsahujících, povlakových materiálů.

Dosavadní stav techniky

Výrobu a používání titanový úpravárenských přípravků poprvé ukázal Jernstedt v roce 1943 a titan obsahující fosforečnany, výhodné pro tento účel, jsou často dosud v technice nazývány "Jernstedtovými solemi". V současné komerční praxi dodává obvykle výrobce aktivační chemikálie, které dávají nejlepší aktivační efekt, jako prášky, které uživatel musí dispergovat do vody velmi krátce před jejich použitím. Jak je obecně známo, dispergační proces je v praxi pomalý a vede k častým obtížím co do reprodukovatelnosti a/nebo hospodárnosti operací.

Pro překonání obtíží spojených s malou rychlostí dispergace konvenčních aktivačních prášků byly podniknuty četné pokusy dodáváním kritické formy fosforečnanu titaničitého jako formy předdispergované. Avšak všechny dříve známé formy kapalných koncentrátů aktivačních přípravků trpí jedním nebo více nedostatky, mezi nimiž

nejvýznačnějším je nestabilita při skladování. Jedním z hlavních cílů tohoto vynálezu je poskytnout kapalný koncentrát s dobrou stabilitou při skladování. Jiným cílem je poskytnout práškovitý tuhý koncentrát s velkou dispergační/rozpouštěcí rychlostí ve vodě. Jiné cíle budou zřejmé z dalšího popisu.

Podstata vynálezu

Jinak než v příkladech provedení a v nárocích nebo kde je jinak výslovně označeno, je při popisu nejširších aspektů vynálezu nutno chápat všechny číselné výrazy podmínek použití nebo množství přísad zde použitých jako by byly ve všech případech modifikované termínem "asi". Všeobecně je však výhodný obvyklý způsob a to udávání veličin uvnitř číselných mezí. Rovněž, pokud to není výslovně uvedeno jinak: procenta a poměry jsou udávána jako hmotnostní; popis skupin nebo tříd materiálů, míněných jako vhodné nebo výhodné pro daný účel v souvislosti s vynálezem předpokládá jako samozřejmé, že směsi jakýchkoliv dvou nebo více členů skupiny nebo třídy jsou stejně vhodné nebo výhodné; popis složek v chemických výrazech se vztahuje na složky v době přidání ke kterékoliv v popisu specifikované sloučenině a předem nutně nevylučuje chemickou interakci složek směsi po jejich smíchání; specifikace materiálů v iontové formě předpokládá jako samozřejmost přítomnost dostatečného počtu iontů s opačným znaménkem, aby přípravek jako celek byl elektricky neutrální; a jakékoliv ionty s opačným znaménkem, takto implicitně specifikované, by měly být, v možném rozsahu, výhodně voleny z ostatních složek výslovně specifikovaných v iontové formě; jinak takovéto ionty s opačným znaménkem mohou být volně zvoleny s výjimkou takových, kterých se je nutno vystříhat pro jejich nepříznivé působení vzhledem k proklamovanému cíli vynálezu.

Bylo zjištěno, že kombinace konvenčních fosforečnano titaničitých Jernstedtových solí v kombinaci se solemi sodnými a draselnými ve správně zvolených množstvích dávají směsi, které se rozpouštějí a dispergují asi třikrát rychleji než dříve známé práškovité aktivační koncentráty a že tatáž kombinace látek ve vodných roztocích nebo disperzích dává snadno ředitelné kapalné koncentráty, které jsou při optimálním provedení při skladování stabilní nejméně šest měsíců.

Proto jedno z hlavních provedení tohoto vynálezu je práškovitá tuhá směs, skládající se s výhodou v podstatě z, nebo skládající ještě výhodněji z:

(A) složky Jernstedtovy fosforečnano titaničité soli nebo solí;

(B) složky ve vodě rozpustné sodné soli nebo solí; a

(C) složky ve vodě rozpustné draselné soli nebo solí; a, volitelně, jedné nebo více z následujících;

(D) složky zahušťujícího činidla; a

(E) konvenčního alkalického čisticího prostředku nebo prostředků (pro kovy) jiného než takového, které byly uvedeny shora, výhodně vybraného ze skupiny povrchově aktivního činidla nebo činidel a uhličitanu nebo uhličitanů, křemičitanu nebo křemičitanů a/nebo hydroxidu nebo hydroxydů sodného a/nebo draselného,

kde v celé směsi poměr draslíku k titanu v Jernstedtových solích je v mezích 8,0:1,0 do 24:1,0 a poměr draslíku k sodíku je v mezích od 1,0:1,0 do 2,5:1,0. Pro účely tohoto popisu se za sůl rozpustnou ve vodě považuje taková sůl,

která je rozpustná nejméně v množství 10 gramů na litr (níže často zkracováno "g/L) ve vodě při 25°C.

Jiným hlavním provedením tohoto vynálezu je kapalný aktivační koncentrát, výhodně se skládající v podstatě z, nebo ještě výhodněji se skládající z, vody a z:

(A) složky Jernstedtovy fosforečnano titaničité soli nebo solí dispergované (dispergovaných) v kapalném koncentrátu;

(B) složky v koncentrátu rozpuštěné sodné soli nebo solí; a

(C) složky v koncentrátu rozpuštěné draselné soli nebo solí rozpuštěné; a, volitelně, z jedné nebo z více z následujících:

(D) složky zahušťujícího činidla; a

(E) konvenčního alkalického čisticího prostředku nebo prostředků (pro kovy) jiného než takového, které byly uvedeny shora, výhodně vybraného ze skupiny povrchově aktivního činidla nebo činidel a uhličitanu nebo uhličitanů, křemičitanu nebo křemičitanů a/nebo hydroxidu nebo hydroxidů sodného a/nebo draselného, rozpuštěných nebo dispergovaných v koncentrátu.

kde v celkovém koncentrátu poměr celkového obsahu draslíku k celkovému obsahu titanu v Jernstedtových solích v přípravku je v mezích od 8,0:1,0 do 40:1,0 a ještě výhodněji nepřekračuje 24:0,0 a poměr draslíku k sodíku je v mezích od 0,9:1,0 do 2,5:1,0 a ještě výhodněji je nejméně 1,0:1,0.

Příprava Jernstedtových solí, které se mají v tomto vynálezu použít buď v suché práškovité formě, nebo v koncentrované vodné disperzi, je v technice známá. Neomezující příklady takové přípravy jsou dány v US patentu 4,539,051 z 3. září 1985 podle Haciase, jehož úplný popis, co do rozsahu nikoliv neslučitelný s kterýmkoliv zdejším výslovným údajem, je tímto zde začleněn odkazy a v jiných zde uváděných patentech. Výhodný způsob přípravy je popsán jako část příkladů provedení.

Jiná provedení tohoto vynálezu zahrnují pustupy aktivace povrchů vodnými roztoky/disperzemi koncentrátu jak bylo popsáno shora a rozšířené postupy, kombinující takovéto aktivování s následným fosfátovým konverzním povlakem a, volitelně, s jinými procesními kroky, které jsou jako takové konvenční, jako jsou například předaktivační čištění, oplachování a finální svrchní povlékání organické pojivo obsahujícím ochranným povlakem, jakým je například nátěrová hmota.

Popis výhodných provedení

Jak sodné soli ze složky (B), tak draselné soli ze složky (C) jsou výhodně voleny ze skupiny obsahující soli fosforečnanů, pyrofosforečnanů a tripolyfosforečnanů, s posledními dvěma jmenovanými označovanými zde jako "níže kondenzované fosforečnanové" soli, obecně výhodnější než jednoduché fosforečnany. (Výše kondenzované fosfáty, jako je hexamatafosfát a jemu podobné jsou na počátku stejně uspokojující jako tyto níže kondenzované fosforečnany, ale výše kondenzované fosfáty se časem ve vodném roztoku pomalu hydrolyzují a proto jsou technicky poněkud méně uspokojující. V současnosti jsou výše kondenzované fosfáty také dražší než níže kondenzované fosforečnany.) Rovněž mohou být uspokojivě použity částečně kyselé soli, jakož i zcela neutrální soli, ale zcela neutrální soli jsou nejvýhodnější, a po nich následující výhodné jsou ty, které

obsahují jenom jeden atom vodíku na aniont. Samotná nejvýhodnější sůl pro složku (B) je tripolyfosforečnan sodný (často zde dále zkracovaný jako "STPP") a pro složku (C) je to pyrofosforečnan tetradraselný (často zde dále zkracovaný jako "TKPP"), ačkoliv ve velmi tvrdé vodě může být použití části tripolyfosforečnanu draselného (často zde dále zkracovaného jako "KTPP") přídavkem k pyrofosforečnanu tertradraselnému mnohem výhodnější než použití jedné z těchto dvou solí samotných.

Při použití kondenzovaných fosforečnanů je poměr aniontů kondenzovaného fosforečnanu k obsahu titanu v Jernstedtových solích v přípravku s výhodou v mezích od 10:1,0 do 40:1,0 a ještě výhodněji nepřekročí 30:1,0.

Ačkoliv to není nutné, tak je použití zahušťovače v kapalných přípravcích obecně výhodné pro zpomalení náběhu nestability, plynoucí z usazování se koloidně dispergované fosforečnano titaničité Jernstedtovy soli. Jako uspokojující zahušťovače byly nalezeny xanthanové pryskyřice a jsou výhodné, se vzrůstající výhodností v uvedeném pořadí, jsou-li použité v množství v mezích od 0,02 do 1 % hmotnostního, od 0,1 do 0,8 % hmotnostního, od 01, do 0,5 % hmotnostního, nebo od 0,24 do 0,36 % hmotnostního.

Jestliže je použita tvrdá voda, zvláště voda s více než 205.8 mval/l (600°US = 600 grains) tvrdosti, pro rozpouštění a/nebo přípravu koncentrátů podle tohoto vynálezu, tak je výhodné použít tripolyfosforečnan sodný nebo draselný nebo oba, aby se zvýšila stabilita přípravku v tvrdé vodě. V kapalných koncentrátových přípravcích je výhodné celkové množství těchto tripolyfosforečnanových. solí od 1 do 3 % hmotnostních. V protikladu k tomu, řada známých chelátových činidel, často používaných pro zlepšení stability přípravků, má ve tvrdé vodě na koncentráty podle tohoto vynálezu nepříznivý vliv a je lépe se jich vystříhat. Tyto zahrnují kyseliny fosfoniové a jejich soli, citrany, glukonáty,

glukoheptonáty, kyselinu etylendiamintetraoctovou a její soli a polykarboxyláty, jako jsou konvenční polyakrylátová latexová zahušťovadla a polyakrylátové detergenty. Pro každou z těchto složek je výhodné, nezávisle na každé ze složek a se vzrůstající výhodností v daném pořadí, aby směs obsahovala ne více než 1,0, 0,5, 0,25, 0,10, 0,03, 0,009, 0,003, 0,0005, nebo 0,0001 % hmotnostních složky.

V kapalném koncentrátu podle tohoto vynálezu je výhodné, se vzrůstající předností v daném pořadí, aby koncentrace titanu z Jernstedtovy soli byla v mezích od 0, 02 do 5 % hmotnostních, od 0,05 do 2,0 % hmotnostních, od 0,07 do 1,0 % hmotnostního, od 0,10 do 0,70, od 0,15 do 0,50, od 0,20 do 0,37. V pracovních roztocích je výhodná, se vzrůstající předností v daném pořadí, koncentrace titanu z Jernstedtovy soli v mezích od 0,0001 do 0,2 % hmotnostního, od 0,0003 do 0,004 % hmotnostního, od 0,00060 do 0,0025 % hmotnostního, od 0,00084 do 0,0014 % hmotnostního, nebo od 0,00099 do 0,00132 % hmotnostního.

S pracovními koncentráty podle tohoto vynálezu, tak jako s jinými v technice známými aktivačními přípravky, není pro dosažení výsledků nejvyšší jakosti obecně výhodné kombinovat aktivaci s čistěním. Místo toho je pro komplexní postup podle tohoto vynálezu výhodný samostatný krok čistění, následovaný přímo (možnou výjimkou je oplach) aktivačním ošetřením, které je bezprostředně vystřídáno (s možnou výjimkou oplachu) nanášením fosfátového konverzního povlaku.

Pracovní postup podle vynálezu může být dále oceněna podle následujících nelimitujících příkladů porovnávacích příkladů. V těchto příkladech byly konvenční tuhé fosforečnano titaničité Jernstedtovy soli, které obsahovaly něco tripolyfosforečnanu sodného, připraveny se třemi různými koncentračními hladinami titanu. Obecný způsob přípravy a množství materiálů, které byly použity pro

dosažení 2,8 % hmotnostních titanu v soli byl následující (díly jsou udávány jako hmotnostní):

Pracovní reaktor tvoří mixer kapaliny s tuhou látkou. Mixer má obecný tvar dutého válce, na stěně opatřeného mísicími lopatkami a je vybaven lopatkovou vrtulí, násypkou pro uložení práškových tuhých chemikálií před jejich přidáním do prostoru reaktoru, dávkovacím čerpadlem pro přidávání kapaliny, zařízením na odstraňování vypuzené páry a zařízením ochrany proti rozprašování. Do tohoto reaktoru se vsadí 132 dílů hmotnostních vody a 47 dílů hmotnostních anatasu (dioxid titaničitý) a společně se míchá, následně se přidá 101 dílů hmotnostních STPP. Po důkladném zamíchání se přidá z násypky do mixeru za chodu lopatkové vrtule 326 dílů hmotnostních perličkového hydroxidu sodného. Po důkladném promísení se přidává pomalu celkem 282 dílů hmotnostních 75 % vodné kyseliny orthofosforečné až do úplného přidání celého množství a do opadnutí tvorby páry z tepelné reakce hydroxidu sodného s kyselinou fosforečnou. Potom se pokračuje v mísení obsahu po dobu 15-20 minut. Konečně se přidá 125 dílů hmotnostních lehkého bezvodého uhličitanu sodného a dále 15 minut promíchává s ostatními přísadami. Během reakce je následkem vývoje tepla vypuzeno 361 dílů hmotnostních vody.

Pro Jernstedtovy soli s jinými koncentracemi titanu se množství anatasu příslušně mění, přičemž ostatní látky jsou udržovány ve stejném vzájemném poměru.

Z komerčních zdrojů byly použity soli TKPP, STPP a fosforečnan disodný ("DSP"), všechny bezvodé. Jako zahušťovače byly s malými rozdíly v jejich efektivitě použity xanthanové pryskyřice KELZAN^{TM}, KELZAN^{TM}S nebo KELZAN^{TM}AR, všechny komerčně dostupné u firmy Kelco Corp. Pro přípravu koncentrátů byla použita deionizovaná voda.

Pro přípravu pracovních roztoků byly koncentráty rozpouštěny ve vodě tak, aby koncentrace pracovních aktivačních složek byla 4 gramy koncentrátu na litr pracovního přípravku. Substráty za studena válcované pásové uhlíkaté oceli, elektrogalvanizované oceli a hliníku byly potom uvedeny do styku s pracovními přípravky podle konvenčních aktivačních postupů, opláchnuty a fosfátově konverzně povlečeny fosfatizačním přípravkem (BONDERITE(R)950 nebo 952, komerčně dostupným u firmy Parker Amchem Div. of Henkel Corp., Madison Heights, Michigan, USA), obsahujícím zinek, mangan a nikl. Složení pracovních roztoků a některé výsledky jsou uvedeny v tab.1.

Výsledky v tab.1 naznačují, že přípravky 4-8 byly uspokojující, přičemž všechny s výjimkou přípravku 6 byly velmi uspokojující, protože byly při skladování stabilní 6 měsíců a poskytovaly dobrou jakost aktivace po této skladovací době. Přípavek 6 byl poněkud méně uspokojující, protože nebyl stabilní po celých šest měsíců a po této době poskytoval jen přijatelnou aktivaci. Nicméně byl zcela stabilní po dva měsíce a po tu dobu dával dobrou aktivaci. Pro mnoho komerčních uživatelů s dobře řízeným skladovým hospodářstvím by takováto skladovací stabilita zcela odpovídala praxi. Dokonce i přípravky 1-3 byly uspokojující, když byly použity čerstvé a měly dostatečně dlouhou skladovací stabilitu, aby byly použitelné v některých aplikacích, ale jsou považovány za méně výhodné něž ostatní přípravky v této tabulce.

Tab. 1

složky přípravku	procenta hmotnostní složek v přípravku číslo:							
	1	2	3	4	5	6	7	8
JS-1.3	10	10	10					
JS-2.9				10	13	10		
JS-3.9							7	7
TKPP	10	13	7	10	13	7	10	13
STPP	1	1	1	1	1	1	1	1
DSP							2	2
zahušťovač	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
voda	dovažek do 100 % hmotnostních pro všechny přípravky							
poměr K:Ti	35:1	47:1	25:1	17:1	22:1	12:1	17:1	23:1
poměr P:Ti	46:1	58:1	34:1	21:1	27:1	16:1	22:1	28:1
poměr K:Na	1,4 : 1,0	1,9 : 1,0	1,0 : 1,0	1,4 : 1,0	1,9 : 1,0	1,3 : 1,0	1,3 : 1,0	1,7 : 1,0
stabilní ?	ne	ne	ne	ano	ano	ne	ano	ano
vzhled pracovní lázně	špatný; sraž. patrná	špatný; čirý roztok	špatný; sraž. patrná	normální zákal	normální zákal	uspokojivý, slabá sraž.	normální zákal	normální zákal

Tab.1 - pokračování

	1	2	3	4	5	6	7	8
vzhled fosfátového povlaku po aktivaci přípravkem starým x měsíců:								
0(čerstvý)	dobrý	dobrý	dobrý	dobrý	dobrý	dobrý	dobrý	dobrý
2 měsíce	uspo-koj.	uspo-koj.-dobrý	uspo-koj.	dobrý	dobrý	dobrý	dobrý	dobrý
6 měsíců	velmi špat-ný	velmi špat-ný	velmi špat-ný	dobrý	dobrý	uspo-koj.	dobrý	dobrý

Poznámky k tab.1:

"JS" znamená Jernstedtova sůl; koncentraci titanu v procentech v soli označuje číslo za pomlčkou v symbolu "JS".

"poměr K:Ti" znamená poměr obsahu atomů draslíku k obsahu titanu v obsahu Jernstedtovy soli v přípravku.

"poměr P:Ti" znamená hmotnostní poměr fosfor obsahujících aniontů v celkovém obsahu níže kondenzovaných fosforečnanových iontů v přípravku k celkové hmotnosti titanu v obsahu Jernstedtovy soli v přípravku.

"poměr K:Na" znamemá poměr hmotnosti celkových atomů draslíku v přípravku k hmotnosti celkových atomů sodíku v přípravku.

"stabilní ?" znamená "Byl koncentrát stabilní nejméně šest měsíců?"

V popisu jakosti vytvořeného fosfátového povlaku

"dobrý" znamená jemně zrnitý, velmi stejnorodý povlak;

"uspokoj." znamená povlak s většími krystaly než "dobrý" a povlak může mít několik vynechaných oblastí;

"špatný" znamená povlak s velikými zrny a mnoha vynechanými oblastmi.

PV 3291-95

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kapalný aktivační koncentrát skládající se v podstatě z vody a:

   (A) složky dispergované Jernstedtovy fosforečnano titaničité soli nebo solí;

   (B) složky rozpuštěné sodné soli nebo solí; a

   (C) složky rozpuštěné draselné soli nebo solí; a, volitelně, jedné nebo více z následujících;

   (D) složky zahušťujícího činidla; a

   (E) složky konvenčního alkalického čisticího prostředku na kov, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v řečeném kapalném aktivačním koncentrátu je poměr hmotnostní draslíku k titanu v mezích od 8,0:1,0 do 40:1,0 a poměr hmotnostní draslíku k sodíku je v mezích od 0,9:1,0 do 2,5:1,0.

2. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v řečeném kapalném aktivačním koncentrátu poměr hmotnostní draslíku k titanu nepřekračuje 24:1,0 a poměr hmotnostní draslíku k sodíku je nejméně 1,0:1,0.

3. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že podstatné části každé ze složek (B) a (C) jsou vybrané ze solí fosforečnanů, pyrofosforečnanů a tripolyfosforečnanů a t í m, že poměr hmotnostní celkového pyrofosforečnanu a tripolyfosforečnanu k titanu v Jernstedtových solích v řečeném kapalném aktivačním koncentrátu je v mezích od 10:1,0 do 40:1,0.

4. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že složka (B) je vybrána ze skupiny skládající ze tripolyfosforečnanu sodného, fosforečnanu disodného a jejich směsí a složka (C) je pyrofosforečnan tetradraselný a t í m, že poměr hmotnostní celkového tripolyfosforečnanu a pyrofosforečnanu k titanu v Jernstedtových solích v řečeném aktivačním koncentrátu nepřekračuje 30:1,0.

5. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tripolyfosforečnan je přítomen v koncentraci v mezích od 1 do 3 % hmotnostních a koncentrát obsahuje xanthanovou pryskyřici jako zahušťovač v koncentraci v mezích od 0,1 do 0,5 % hmotnostního.

6. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,10 do 0,70 % hmotnostního.

7. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,15 do 0,50 % hmotnostního.

8. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,20 do 0,37 % hmotnostního.

9. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,07 do 1 % hmotnostního.

10. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,10 do 0,70 % hmotnostního.

11. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,15 do 0,50 % hmotnostního.

12. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,05 do 2,0 % hmotnostních.

13. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,07 do 1,0 % hmotnostního.

14. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,10 do 0,70 % hmotnostního.

15. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,02 do 5 % hmotnostních.

16. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,05 do 2,0 % hmotnostních.

17. Kapalný aktivační koncentrát podle nároku 16, v y z n a č u j í c í s e t í m, že titan ze složky Jernstedtovy soli řečeného kapalného aktivačního koncentrátu je přítomen v koncentraci v mezích od 0,07 do 1,0 % hmotnostního.

18. Pracovní aktivační přípravek připravený rozpuštěním jenom ve vodě kapalného aktivačního koncentrátu podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace titanu v Jernstedtových solích v pracovním aktivačním přípravku je v mezích od 0.0003 do 0,004 % hmotnostního.

19. Způsob zahrnující kroky aktivace kovového povrchu uvedením tohoto povrchu do styku s vodným alkalickým kapalným přípravkem obsahujícím Jernstedtovy fosforečnano titaničité soli a následného fosfátového konverzního povlékání aktivovaného kovového povrchu v y z n a č u j í c í s e t í m, že zlepšení zahrnuje aktivaci kovového povrchu pracovním aktivačním přípravkem podle nároku 18.

20. Práškovitá tuhá směs skládající se v podstatě z:

(A) složky Jernstedtovy fosforečnan titaničité soli nebo solí;

(B) složky ve vodě rozpustné sodné soli nebo solí; a

(C) složky ve vodě rozpustné draselné soli nebo solí; a, volitelně, jedné nebo více z následujících;

(D) složky zahušťujícího činidla; a

(E) konvenčního alkalického čisticího prostředku na kovy

v y z n a č u j í c í s e t í m, že v řečené práškovitá tuhé směsi je poměr draslíku k titanu v mezích od 8,0:1,0 do 40:1,0 a poměr draslíku k sodíku je v mezích od 0,9:1,0 do 2,5:1,0.