

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241828**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **435147**

(22) Data zgłoszenia: **31.08.2020**

(51) Int.Cl.

B32B 15/08 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 5/46 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

C08K 3/40 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania zabezpieczenia antykorozyjnego stalowych elementów
maszyn rolniczych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.03.2022 BUP 10/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

12.12.2022 WUP 50/22

(73) Uprawniony z patentu:

**EXPOM SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Krośniewice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

JACEK PIOTR MRUK, Kłodawa, PL

MARCIN MAREK WIETRZYK, Kutno, PL

TOMASZ DAMIAN KAWIŃSKI, Kutno, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Adam Pawłowski

PL 241828 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wykonania zabezpieczania antykorozyjnego stalowych elementów maszyn rolniczych, które stanowi powłoka składająca się z dwóch warstw, dedykowanego przede wszystkim jako zabezpieczenie narażonych na uszkodzenia mechaniczne podzespołów funkcjonujących w środowisku sprzyjającym korozji.

Podzespoły stalowe urządzeń, a zwłaszcza maszyn rolniczych często pracują w środowisku o charakterze silnie korozyjnym, co wynika między innymi z obecności szerokiej gamy środków chemicznych, w tym zanieczyszczeń, nawozów, pestycydów czy też ich produktów reakcji bądź rozkładu. Istotny jest przy tym fakt, że stalowe podzespoły w szczególności ruchome bądź stanowiące elementy urządzeń jezdnych, są dodatkowo narażone na działanie sił uderowych, tarcia oraz drgań, które mogą uszkodzić powłokę zabezpieczającą i w efekcie spowodować szybkie zużycie elementu w wyniku działania procesów korozyjnych. Zauważyć przy tym należy, że mechaniczne uszkodzenie powłoki jest statystycznie najczęstszą przyczyną korozji elementów maszyn rolniczych. Wskazano jest zatem, aby powierzchnie stalowych elementów takich urządzeń były pokryte specjalistycznymi powłokami o wysokiej odporności na uszkodzenia mechaniczne, które zapewnią ich długotrwałą pracę w zróżnicowanych warunkach atmosferycznych w środowisku sprzyjającym korozji.

Ze stanu techniki, przykładowo z opisów patentowych US3821095A, US3245765A, znane są sposoby zabezpieczania powierzchni stalowych poprzez naniesienie metalicznej powłoki ochronnej np. cynkowej, stanowiącej skuteczną ochronę antykorozyjną. Powłoki te nanoszone są w skomplikowanym procesie elektrochemicznym przy wykorzystaniu znacznej ilości odczynników chemicznych, które po procesie wymagają oczyszczania bądź utylizacji. Innym sposobem nanoszenia tego typu powłoki znanym między innymi z polskiego opisu patentowego PL206899B1 jest cynkowanie ogniowe. Proces ten nie generuje odpadów, niemniej jednak wymaga dostarczenia znacznych ilości energii i jest relatywnie drogi.

Wadą powłok metalicznych jest to, że są wrażliwe na uszkodzenia mechaniczne, w szczególności w wyniku działania sił uderowych. W stanie techniki, przykładowo w japońskim zgłoszeniu patentowym JP2011149452A oraz w chińskim zgłoszeniu patentowym CN105951024A, opisane są sposoby zabezpieczenia powłoki metalicznej poprzez nałożenie na nią warstwy polimerowej, która może stanowić skuteczną ochronę przed uszkodzeniami mechanicznymi. Istotną wadą takiego zabezpieczenia powierzchni stalowych jest wysoki koszt, związany z koniecznością przeprowadzenia dwóch odrębnych, przesuniętych w czasie procesów. Zauważyć przy tym należy, że każdy z tych procesów wymaga zastosowania innych, zwykle drogich linii powłokowania, a co za tym idzie ich eksploatacja dodatkowo zwiększa koszt uzyskania końcowego produktu.

Innym, znanym ze stanu techniki rozwiązaniem jest nanoszenie rozpuszczalnikowej kompozycji powłoki polimerowej bezpośrednio na oczyszczoną powierzchnię elementu stalowego, przy czym najskuteczniejsze w aspekcie ochrony antykorozyjnej są powłoki wielowarstwowe, najczęściej dwuwarstwowe. Rozwiązanie takie ujawniono między innymi w japońskim opisie patentowym JP2019122956, w którym wodorozcieńczalną, epoksydową kompozycję powłokotwórczą o właściwościach antykorozyjnych nakłada się na powierzchnię elementu metalowego. Kompozycja ta po odparowaniu rozpuszczalnika tworzy powłokę podkładową. Następnie na tak przygotowany element nanoszona jest warstwa nawierzchniowa zawierająca płatki szklane w ilości 3 do 25% masowych w stosunku do nietopnych składników farby, tak że grubość suchej powłoki wynosi co najmniej 100 μm . Powłoka ta cechuje się bardzo dobrymi właściwościami antykorozyjnymi nawet w środowisku silnie korozyjnym, niemniej jednak powłoki o tak dużej zawartości wypełniaczy są zasadniczo mało odporne na zużycie mechaniczne w szczególności w wyniku działania sił uderowych, wibracji i tarcia. Powłoki rozpuszczalnikowe są też mało przyjazne dla środowiska jako, że w wyniku ich nakładania generowana jest często znaczna ilość lotnych związków organicznych. Zauważyć również należy, że przyjaźniejsze dla środowiska powłoki wodorozpuszczalne cechują się zwykle mniejszą skutecznością zabezpieczenia niż powłoki, w których zastosowany jest rozpuszczalnik organiczny.

W stanie techniki, przykładowo w opisach patentowych RU2012143270, CN110105825A, CN104629588A, ujawniono kompozycje powłokotwórcze cechujące się dobrą odpornością antykorozyjną oraz bardzo dobrymi właściwościami tribologicznymi tj. o znacznej odporności na ścieranie, niemniej jednak właściwości tych powłok wynikają z dużej zawartości politetrafluoroetyleny oraz wypełniaczy mineralnych bądź też o charakterze poślizgowym. Rozwiązania takie są bardzo drogie, a powłoki o tak dużej zawartości wypełniaczy są zasadniczo mało odporne na działanie sił uderowych i wibracji.

Powłoki o dużym napełnieniu, takie jak powłoka opisana w CN104629588A, najczęściej należą do grupy powłok rozpuszczalnikowych, a co za tym idzie nie są przyjazne środowisku.

Znanym ze stanu techniki rozwiązaniem jest nanoszenie na oczyszczoną powierzchnię elementu stalowego kompozycji polimerowej powłoki w postaci proszku, a następnie jej stopienie na elemencie docelowym. Są to rozwiązania bardziej przyjazne środowisku, jako że nie generują tak znacznych ilości lotnych związków organicznych.

Przykładowo, z amerykańskiego zgłoszenia patentowego US2016362559A1 znana jest kompozycja proszkowego materiału powłokowego zawierająca polifluorek winylidenu o temperaturze topnienia od 151 do 200°C i żywicę akrylową o temperaturze zeszklenia od 40 do 90°C, która jest zdolna do tworzenia błony powłokowej o doskonałej odporności na warunki atmosferyczne i przyczepności do podłoża. Żywice akrylowe są relatywnie kruche i nawet w przypadku nałożenia grubej warstwy cechują się względnie małą odpornością na działanie sił uderowych. Zauważyć przy tym należy, że większość stosowanych żywic, w tym żywice akrylowe, poliestrowe, czy też najdroższe epoksydowe mają tendencję do propagacji uszkodzeń w masie, czyli też na całej grubości, natomiast ich działanie oparte jest na izolacji przed czynnikami środowiskowymi, a co za tym idzie ich skuteczność zależy przede wszystkim od ich mechanicznej wytrzymałości.

Ze stanu techniki np. z japońskiego opisu patentowego JP2002180266A znane są proszkowe kompozycje powłokotwórcze o charakterze antykorozyjnym, zawierające 40 do 60% wag mieszaniny proszku cynkowego i aluminiowego oraz żywicę epoksydową lub żywicę poliestrową. Działanie antykorozyjne uzyskuje się zarówno dzięki efektowi izolacji jak i w wyniku reakcji elektrochemicznych przebiegających po uszkodzeniu powłoki. Zauważyć jednak należy, że reakcje elektrochemiczne nie stanowią trwałego zabezpieczenia, ze względu na zużycie reagentów, natomiast powłoki o tak dużym stopniu napełnienia są bardzo łatwe do uszkodzenia mechanicznego w szczególności podczas działania sił uderowych i wibracji.

Z kolei w chińskim zgłoszeniu patentowym CN102977741A ujawniono wytrzymałą powłokę antykorozyjną zawierającą żywicę epoksydową oraz barwniki inhibujące procesy korozji, między innymi z grupy molibdenianów chromianów, czy też fosforanów. Zastosowanie takich inhibitorów korozji powoduje, że nie ma konieczności stosowania znacznych ilości dodatków przez co powłoka może mieć dobre właściwości wytrzymałościowe. Powłokę uzyskuje się stosując relatywnie drogie żywice epoksydowe, ponadto związki molibdenu czy chromu zwykle są szkodliwe dla środowiska, a w bezpośrednim kontakcie często działają uczulająco na człowieka.

Ze stanu techniki znane są także sposoby przygotowania podłoża przed malowaniem proszkową farbą nawierzchniową, które korzystnie wpływają na właściwości powłoki, a tym samym finalne zabezpieczenie powierzchni stalowej.

Przykładowo,

z chińskiego zgłoszenia patentowego CN11760857A znany jest sposób przygotowania powierzchni stalowej zapewniający skuteczną ochronę antykorozyjną elementu pracującego w zmiennych warunkach temperaturowych. Proces obejmuje między innymi etapy: odtłuszczenie, wytrawianie kwasem, mycie alkaliczne, mycie wodą, natryskiwanie antykorozyjnej powłoki proszkowej przy użyciu elektrostatycznego urządzenia do rozpylania proszku i tworzenie jednolitej powłoki proszkowej oraz wygrzewanie. Proces zabezpieczenia powierzchni stalowej jest wieloetapowy i czasochłonny, przez co relatywnie bardzo drogi, ponadto nie przekłada się na odporność mechaniczną powłoki.

W stanie techniki, przykładowo w japońskich zgłoszeniach patentowych JP2013087312A i JP2019081162A, opisano sposoby zabezpieczenia powierzchni stalowych w trzech procesach. Proces A, w którym warstwa chemiczna jest formowana na powierzchni materiału metalowego poprzez obróbkę chemiczną środkiem konwersji, który zawiera jon metalu np. cyrkonu, tytanu lub hafnu, jon fluoru i określony polimer rozpuszczalny lub dyspergowalny w wodzie lub związek z aminowymi grupami funkcyjnymi. Jony fluoru służą do wytrawiania podłoża metalowego. Warstwa konwersyjna może być nakładana przez zanurzenie, walcowanie, natrysk, czy też malowanie. Proces B, w którym proszkowa kompozycja powłokowa, zawierająca żywicę poliestrową i określony β -hydroksyalkilamidowy środek utwardzający, nakładana jest na chemiczną warstwę uzyskaną w procesie A. Proces C, w którym kompozycja powłoki proszkowej jest spiekana i utwardzana. Uzyskana powłoka ma doskonałą przyczepność do podłoża i cechuje się dobrą odpornością na słoną wodę oraz na uderzenie, niemniej jednak jej odporność na zużycie w wyniku ścierania jest ograniczona, ponadto podczas prowadzenia procesu istnieje konieczność uwzględnienia przerwy technologicznej pomiędzy procesem A i procesem B, co zwiększa koszty zabezpieczenia finalnego wyrobu.

Z kolei w europejskim zgłoszeniu patentowym EP0209377A2 ujawniono skład i sposób wykonania powłokotwórczej kompozycji proszkowej, która zawiera składnik (A) zawierający karboksylową lub bezwodnikową grupę funkcyjną i składnik (B) zawierający hydroksylową grupę funkcyjną. Składniki (A) i (B) są w temperaturze do 50°C ciałami stałymi, a przynajmniej jeden z nich jest żywicą syntetyczną o temperaturze zeszklenia w zakresie od 0 do 120°C. Kompozycję przygotowuje się przez zmieszanie składników, wytłaczanie ich w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia co najmniej jednego ze składników, ale poniżej temperatury topnienia, a następnie rozdrobnienie wytłoczyny. Kompozycję nakłada się na podłoża i ogrzewa w celu utwardzenia utworzonej warstwy powłoki. Uzyskane tak kompozycje powłokotwórcze w temperaturze 170°C tworzą twarde powłoki odporne na działanie rozpuszczalników i czynników atmosferycznych w tym UV, niemniej jednak ich odporność na działanie sił uderowych i wibracji jest ograniczona, ponadto sposób wytwarzania wieloskładnikowej kompozycji jest relatywnie trudny i wymaga bardzo dokładnej kontroli parametrów procesowych.

Istnieje potrzeba opracowania alternatywnego sposobu wytwarzania przyjaznej dla środowiska, taniej, łatwej do implementacji przy użyciu typowego oprzyrządowania powłoki, która w szerokim zakresie temperatur będzie cechowała się dobrymi właściwościami tribologicznymi, antykorozyjnymi oraz mechanicznymi, w tym również dobrą odpornością na działanie sił uderowych i drgań, przeznaczonej do zabezpieczenia narażonych na uszkodzenia mechaniczne podzespołów stalowych funkcjonujących w środowisku sprzyjającym korozji.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zabezpieczenia antykorozyjnego stalowych elementów maszyn rolniczych, poprzez naniesienie na stalowy element dwuwarstwowej powłoki, przy czym warstwę pierwszą nanosi się na powierzchnię stalowego elementu, natomiast warstwę drugą nanosi się na warstwę pierwszą. Sposób charakteryzuje się następującymi cechami.

Pierwszą warstwę powłoki składającą się z:

- od 64 do 89,5 części wagowych imidazolinowych pochodnych kwasów tłuszczowych o gęstości co najwyżej 0,95 g/cm³ i temperaturze zapłonu nie mniejszej niż 230°C,
- od 10 do 35 części wagowych mieszaniny kwasów karboksylowych składającej się z:
 - ciekłych kwasów karboksylowych o długości łańcucha C16-C18 o temperaturze krzepnięcia nieprzekraczającej 10°C,
 - stałych, nasyconych kwasów karboksylowych o długości łańcucha nie mniejszej niż C12 zawierających jedną lub dwie karboksylowe grupy funkcyjne, których temperatura topnienia jest nie mniejsza niż 60°C,

przy czym proporcje wagowe ciekłych kwasów karboksylowych do stałych, nasyconych kwasów karboksylowych wynoszą odpowiednio od 1:1 do 1:2,

- od 0,5 do 1 części wagowych etoksylogowanych alkoholi o długości łańcucha węglowego C12-C14,

przygotowuje się w ten sposób, że:

- wytwarza się kompozycję powłokotwórczą następująco:
 - w mieszalniku pierwszym umieszcza się kwasy karboksylowe o długości łańcucha C16-C18 i temperaturze krzepnięcia nieprzekraczającej 10°C, po czym uruchamia się mieszanie z prędkością obrotową w zakresie od 200 do 500 obr./min. i podgrzewa się je do temperatury pomiędzy 30 a 45°C,
 - następnie zmniejsza się prędkość obrotową mieszadła tak, aby mieściła się w zakresie od 100 do 150 obr./min. i w trzech równych porcjach dodaje się nasycone jednokarboksylowe lub dikarboksylowe kwasy o długości łańcucha nie mniejszej niż C12, przy czym odstęp pomiędzy poszczególnymi porcjami jest nie mniejszy niż 2 minuty,
 - natomiast po dodaniu ostatniej porcji proces mieszania kontynuuje się przez czas od 3 do 5 minut, po czym się dodaje etoksylogowane alkohole,
 - po czym, po upływie co najmniej 1 minuty, zmniejsza się prędkość obrotową, tak aby nie przekraczała 100 obr./min. i w dwóch równych porcjach w odstępie od 3 do 5 minut dodaje się imidazolinowe pochodne kwasów tłuszczowych i kontynuuje się mieszanie przez co najmniej 5 minut.

Uzyskaną kompozycję powłokotwórczą umieszcza się na nośniku o wielkości ziarna od 0,2 do 0,8 mm, tak, że stosunek masowy kompozycji powłokotwórczej względem nośnika mieści się w przedziale od 0,5:100 do 5:100, przy czym implementację prowadzi się następująco:

- w mieszalniku drugim wyposażonym w mieszadło, w którym przynajmniej dwie dolne łopatki nachylone są do płaszczyzny mieszania pod kątem mniejszym niż 60°, umieszcza się nośnik w ilości 30–40% docelowej jego masy i uruchamia mieszadło z prędkością obrotową 20–60 obr./min.,
- po czym dodaje się całą objętość mieszaniny uzyskanej w mieszalniku pierwszym i kontynuuje mieszanie przez co najmniej 10 minut,
- po czym ustala się szybkość mieszania do zakresu od 60 do 100 obr./min. i dodaje pozostałą część masy nośnika i proces mieszania prowadzi się przez co najmniej co najmniej 15 minut.

Następnie tak przygotowany nośnik stosuje się w ostatnim etapie procesu przygotowania powierzchni elementu stalowego przy użyciu urządzeń do obróbki strumieniowości o ciśnieniu co najmniej 6 MPa, przy czym czas obróbki strumieniowości dobiera się tak, aby grubość warstwy utworzonej na elemencie stalowym wynosiła od 1 do 4 μm .

Drugą warstwę o twardości od 75 do 90 wg ISO 2815:2003 składającą się z produktów reakcji mieszaniny zawierającej:

- od 93,3 do 98,8 części wagowych żywicy poliestrowej o temperaturze topnienia co najmniej 150°C,
- od 0,5 do 3 części wagowych poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) w postaci sferycznej o wielkości ziarna w przedziale od 3 do 20 μm i twardości co najmniej 58 w skali Shore'a D,
- od 0,1 do 0,2 części wagowych roztworu nadtlenu organicznego, w którym proporcja wagowa rozpuszczalnika do substancji aktywnej wynosi od 2:1 do 1:1,
- od 0,5 do 3 części wagowych dikarboksylowych kwasów organicznych, których temperatura topnienia jest nie mniejsza niż 120°C,
- od 0,1 do 0,5 części wagowych glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej w zakresie od 350 do 1000,

przygotowuje się w ten sposób, że:

- wytwarza się kompozycję powłokotwórczą następująco:
 - w mieszalniku trzecim umieszcza się dikarboksylowe kwasy organiczne i uruchamia się mieszadło z prędkością obrotową nie większą niż 50 obr./min,
 - następnie wykonuje się mieszaninę glikolu polietylenowego oraz roztworu nadtlenu organicznego i dodaje się ją do mieszalnika trzeciego kontynuując proces mieszania przez czas od 1 do 3 minut, a po tym czasie zwiększa się prędkość obrotową mieszadła tak aby wynosiła od 80 do 120 obr./min kontynuując mieszanie przez kolejne od 1 do 3 minut
 - po tym czasie do uzyskanej mieszaniny dodaje się proszek poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) i 3 do 5 części wagowych żywicy poliestrowej i prowadzi proces mieszania jeszcze przez 2–5 minut
 - następnie uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi mielenia przy użyciu młyna wieloostrowego z prędkością 500 do 2500 obr./min. przez czas od 0,5 do 3 minut, tak aby nie przekroczyć temperatury 50°C, i przenosi się zmieloną mieszaninę do mieszalnika czwartego,
 - po czym do mieszalnika czwartego dodaje się pozostałą część żywicy poliestrowej i prowadzi się proces mieszania przez co najmniej 15 minut z prędkością mieszadła nie większą niż 80 obr./min,

Uzyskaną kompozycję nanosi się metodą natrysku elektrostatycznego na stalowy element pokryty pierwszą warstwą, przy czym grubość drugiej warstwy dobiera się tak, aby była nie większa niż 110 μm i jednocześnie aby wzajemny stosunek grubości warstw mieścił się w przedziale od 1:25 do 1:50.

Następnie tak przygotowany element wygrzewa się w temperaturze w z zakresu od 150 do 210°C przez 5–15 minut.

Korzystnie, stosuje się nośnik, który ma kształt sferyczny.

Korzystnie, jako nośnik stosuje się materiał o gładkiej powierzchni, w szczególności szkło lub polimer.

Korzystnie, warstwę pierwszą nanosi się w procesie szkiełkowania.

Nieoczekiwanie okazało się, że sposób według wynalazku umożliwia naniesienie powłoki zabezpieczającej składającej się z dwóch warstw, przy czym warstwa pierwsza o grubości od 1 do 4 μm

naniesiona bezpośrednio na powierzchnię elementu stalowego zawiera imidazolinowe pochodne kwasów tłuszczowych, etoksylogowane alkohole o długości łańcucha węglowego C12-C14 oraz mieszaninę nasyconych i nienasyconych kwasów karboksylowych w ustalonej proporcji, natomiast warstwa druga o odpowiedniej twardości i grubości proporcjonalnej do warstwy pierwszej lecz nie większej niż 110 μm naniesiona na warstwę pierwszą składa się z produktów reakcji mieszaniny zawierającej żywicę poliestrową, roztwór nadtlenu organicznego, dikarboksylowe kwasy organiczne, glikol polietylenowy i politetrafluoroetylen o odpowiedniej granulacji i twardości co najmniej 58 w skali Shore'a D, która to powłoka cechuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi, tribologicznymi, antykorozyjnymi i jednocześnie zwiększoną odpornością na działanie sił uderowych, przez co może być skutecznie stosowana do zabezpieczania stalowych elementów zwłaszcza maszyn rolniczych funkcjonujących w środowisku sprzyjającym korozji i narażonych na uszkodzenia mechaniczne.

Sposób wytwarzania systemu powłok według wynalazku umożliwia łatwą i szybką implementację warstw powłoki przy użyciu typowych urządzeń stosowanych w procesie przygotowania powierzchni i malowania proszkowego bez konieczności wprowadzania dodatkowych czasochłonnych etapów, w tym także kondycjonowania pomiędzy nakładaniem poszczególnych warstw zabezpieczenia. Specyficznie dobrany skład powłoki wytworzonej w procesie według wynalazku umożliwia uzyskanie dobrych właściwości zabezpieczających, a ponadto nie zawiera uciążliwych dla środowiska związków cyny, cynku, ołowiu czy też kompleksów metali przejściowych. Powłoka otrzymana sposobem według wynalazku cechuje się dobrymi właściwościami tribologicznymi, antykorozyjnymi oraz mechanicznymi, w tym również dobrą odpornością na działanie sił uderowych i drgań w szerokim zakresie temperatur, a jej zastosowanie umożliwia wydłużenie czasu cyklu życia stalowych podzespołów zwłaszcza maszyn rolniczych funkcjonujących w środowisku sprzyjającym korozji i narażonych na uszkodzenia mechaniczne.

Przykłady wykonania

Przykład 1

Zabezpieczenie antykorozyjne stalowych elementów maszyn rolniczych wykonano tak, że na stalowy element naniesiono dwuwarstwową powłokę. Warstwa pierwsza powłoki zawierała następujące składniki:

- 75 części wagowych imidazolinowych pochodnych kwasów tłuszczowych o gęstości $0,92 \text{ g/cm}^3$ i temperaturze zapłonu 255°C ,
- 24 części wagowe mieszaniny kwasów karboksylowych składającej się z:
 - mieszaniny kwasów karboksylowych o długości łańcucha C16-C18 o temperaturze krzepnięcia 6°C ,
 - kwasu stearynowego o temperaturze topnienia 69°C ,
 - przy czym proporcje wagowe mieszaniny ciekłych kwasów karboksylowych do kwasu stearynowego wynoszą odpowiednio 1:1,
- 1 część wagową etoksylogowanych alkoholi o długości łańcucha węglowego C12-C14 (w postaci produktu handlowego Rokanol LK2 (PCC EXOL SA)).

Kompozycję warstwy pierwszej przygotowano następujący sposób::

- w mieszalniku pierwszym umieszczono kwasy karboksylowe o długości łańcucha C16-C18 i temperaturze krzepnięcia 6°C , po czym uruchomiono mieszanie z prędkością obrotową w zakresie od 250 obr./min. i podgrzano je do temperatury 35°C ,
- następnie zmniejszono prędkość obrotową mieszadła do 100 obr./min. i w trzech równych porcjach dodano kwas stearynowy, przy czym odstęp pomiędzy poszczególnymi porcjami wynosił 2 minuty,
- natomiast po dodaniu ostatniej porcji proces mieszania kontynuowano przez czas 3 minuty, po czym dodano etoksylogowane alkohole,
- po upływie 2 minut, zmniejszono prędkość obrotową do 50 obr./min. i w dwóch równych porcjach w odstępie 3 minut dodano imidazolinowe pochodne kwasów tłuszczowych i kontynuowano mieszanie przez 5 minut.

Uzyskaną tak kompozycję powłokotwórczą umieszczono na nośniku (elektrokorund) o wielkości ziarna 0,4 mm, tak, że stosunek masowy kompozycji powłokotwórczej względem nośnika wynosi 2:100, przy czym implementację prowadzono następująco:

- w mieszalniku drugim wyposażonym w mieszadło, w którym dwie dolne łopatki nachylone są do płaszczyzny mieszania pod kątem 30° , umieszczono nośnik w ilości 30% docelowej jego masy i uruchomiono mieszadło z prędkością obrotową 30 obr./min.,

- po czym dodano całą objętość mieszaniny uzyskanej w mieszalniku pierwszym i kontynuowano mieszanie przez 10 minut,
- po czym ustalono szybkość mieszania na 60 obr./min. i dodano pozostałą część masy nośnika i proces mieszania prowadzono przez 15 minut,

Przygotowany nośnik stosowano w ostatnim etapie procesu przygotowania powierzchni elementu stalowego przy użyciu urządzeń do obróbki strumieniowości o 8 MPa, przy czym czas obróbki strumieniowości wynosił 12 minut, a grubość warstwy utworzonej na elemencie stalowym wynosiła 2 μm .

Warstwa druga powłoki o twardości 80 wg ISO 2815:2003, składała się z produktów reakcji mieszaniny zawierającej:

- 98 części wagowych żywicy poliestrowej o temperaturze topnienia 150°C,
- 1,2 część wagową PTFE w postaci sferycznej o wielkości ziarna 4 μm i twardości 58 w skali Shore'a D,
- 0,2 części wagowych roztworu nadtlenu dikumylu (DCP), w którym proporcja wagowa rozpuszczalnika (acetonu) do substancji aktywnej wynosi 2:1,
- 0,5 części wagowych kwasu sebacynowego o temperaturze topnienia 132°C,
- 0,1 części wagowe glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej 400.

Kompozycję powłokotwórczą na warstwę drugą przygotowano następująco:

- w mieszalniku trzecim umieszczono dikarboksylowe kwasy organiczne i uruchomiono mieszadło z prędkością obrotową 25 obr./min,
- następnie wykonano mieszaninę glikolu polietylenowego oraz roztworu nadtlenu organicznego i dodano ją do mieszalnika trzeciego kontynuując proces mieszania przez 2 minuty, a po tym czasie zwiększono prędkość obrotową mieszadła do 85 obr./min kontynuując mieszanie przez kolejne 2 minuty,
- po tym czasie do uzyskanej mieszaniny dodano proszek poli(tetrafluoroetyleny) oraz 5 części wagowych żywicy poliestrowej i prowadzi proces mieszania jeszcze przez 3 minuty,
- następnie uzyskaną mieszaninę mielono przy użyciu młyna wieloostrowego z prędkością 2000 obr./min. przez czas 1 minutę, a temperatura maksymalna wynosiła 38°C, i zmieloną mieszaninę przeniesiono do mieszalnika czwartego,
- po czym do mieszalnika czwartego dodano pozostałą część żywicy poliestrowej i prowadzono proces mieszania przez 15 minut z prędkością mieszadła 50 obr./min.

Uzyskaną kompozycję naniesiono metodą natrysku elektrostatycznego na stalowy element pokryty pierwszą warstwą, przy czym grubość drugiej warstwy dobrano tak, aby wzajemny stosunek grubości warstw wynosił 1:50. Grubość drugiej warstwy wynosiła 100 μm . Przygotowany w ten sposób element wygrzewano w temperaturze 180°C przez 9 minut.

Powłokę nanosi się w łatwy sposób przy użyciu typowych urządzeń stosowanych w procesie przygotowania powierzchni i malowania proszkowego bez konieczności wprowadzania dodatkowych czasochłonnych etapów, w tym także kondycjonowania pomiędzy nakładaniem poszczególnych warstw zabezpieczenia.

Uzyskana powłoka ma dobre właściwości zabezpieczające oraz cechuje się dobrą odpornością na warunki atmosferyczne, dobrymi właściwościami tribologicznymi, antykorozyjnymi i mechanicznymi, a jej skład ma charakter prośrodowiskowy.

Odporność na uderzenie wg. PN-EN ISO 6272-2:2011 – średnia wysokość spadku powodująca uszkodzenie powłoki 32 cm.

Odporność na zginanie wg. PN-EN ISO 6860:2006 – średnia długość na której występuje spękanie 6 mm.

Odporność na ścieranie wg. PN-76/C-81516 wynosi 2,3 kg/ μm .

Przykład 2

Zabezpieczenie antykorozyjne stalowych elementów maszyn rolniczych wykonano tak, że na stalowy element naniesiono dwuwarstwową powłokę. Warstwa pierwsza powłoki zawierała następujące składniki:

- 75 części wagowych imidazolinowych pochodnych kwasów tłuszczowych o gęstości 0,92 g/cm³ i temperaturze zapłonu 255°C,

- 24 części wagowe mieszaniny kwasów karboksylowych składającej się z:
 - o mieszaniny kwasów karboksylowych o długości łańcucha C16-C18 o temperaturze krzepnięcia 6°C,
 - o kwasu stearynowego o temperaturze topnienia 69°C,
 - o przy czym proporcje wagowe mieszaniny ciekłych kwasów karboksylowych do kwasu stearynowego wynoszą odpowiednio 1:1,
- 1 część wagową etoksylogowanych alkoholi o długości łańcucha węglowego C12-C14, (w postaci produktu handlowego Rokanol LK2 (PCC EXOL SA)).

Kompozycję warstwy pierwszej przygotowano następujący sposób:

- w mieszalniku pierwszym umieszczono kwasy karboksylowe o długości łańcucha C16-C18 i temperaturze krzepnięcia 6°C, po czym uruchomiono mieszanie z prędkością obrotową w zakresie od 400 obr./min. i podgrzano je do temperatury 40°C,
- następnie zmniejszono prędkość obrotową mieszadła do 150 obr./min. i w trzech równych porcjach dodano kwas stearynowy, przy czym odstęp pomiędzy poszczególnymi porcjami wynosił 3 minuty,
- natomiast po dodaniu ostatniej porcji proces mieszania kontynuowano przez czas 5 minut, po czym dodano etoksylogowane alkohole,
- po upływie 1 minuty, zmniejszono prędkość obrotową do 75 obr./min. i w dwóch równych porcjach w odstępie 5 minut dodano imidazolinowe pochodne kwasów tłuszczowych i kontynuowano mieszanie przez 6 minut.

Uzyskaną tak kompozycję powłokotwórczą umieszczono na nośniku (szkiełka) o wielkości ziarna 0,8 mm, tak, że stosunek masowy kompozycji powłokotwórczej względem nośnika wynosi 4:100, przy czym implementację prowadzono następująco:

- w mieszalniku drugim wyposażonym w mieszadło, w którym przynajmniej dwie dolne łopatkę nachylone są do płaszczyzny mieszania pod kątem 45°, umieszczono nośnik w ilości 40% docelowej jego masy i uruchomiono mieszadło z prędkością obrotową 50 obr./min.,
- po czym dodano całą objętość mieszaniny uzyskanej w mieszalniku pierwszym i kontynuowano mieszanie przez 12 minut,
- po czym ustalono szybkość mieszania na 80 obr./min. i dodano pozostałą część masy nośnika i proces mieszania prowadzono przez 20 minut.

Przygotowany nośnik stosowano w ostatnim etapie procesu przygotowania powierzchni elementu stalowego przy użyciu urządzeń do obróbki strumieniowości o 10 MPa, przy czym czas obróbki strumieniowości wynosił 10 minut, a grubość warstwy utworzonej na elemencie stalowym wynosiła 2 µm.

Warstwa druga powłoki o twardości 80 wg ISO 2815:2003, składała się z produktów reakcji mieszaniny zawierającej:

- 98 części wagowych żywicy poliestrowej o temperaturze topnienia 150°C,
- 1,2 część wagową PTFE w postaci sferycznej o wielkości ziarna 4 µm i twardości 58 w skali Shore'a D,
- 0,2 części wagowych roztworu nadtlenu dikumylu (DCP), w którym proporcja wagowa rozpuszczalnika (acetonu) do substancji aktywnej wynosi 2:1,
- 0,5 części wagowych kwasu sebacynowego o temperaturze topnienia 132°C,
- 0,1 części wagowe glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej 400.

Kompozycję powłokotwórczą na warstwę drugą przygotowano następująco:

- w mieszalniku trzecim umieszczono dikarboksylowe kwasy organiczne i uruchomiono mieszadło z prędkością obrotową 45 obr./min,
- następnie wykonano mieszaninę glikolu polietylenowego oraz roztworu nadtlenu organicznego i dodano ją do mieszalnika trzeciego kontynuując proces mieszania przez 1 minutę, a po tym czasie zwiększono prędkość obrotową mieszadła do 105 obr./min kontynuując mieszanie przez kolejne 3 minuty,
- po tym czasie do uzyskanej mieszaniny dodano proszek poli(tetrafluoroetyleny) oraz 5 części wagowych żywicy poliestrowej i prowadzi proces mieszania jeszcze przez 2 minuty,
- następnie uzyskaną mieszaninę mielono przy użyciu młyna wielostopowego z prędkością 1000 obr./min. przez czas 2 minutę, a temperatura maksymalna wynosiła 36°C, i zmieloną mieszaninę przeniesiono do mieszalnika czwartego,

- po czym do mieszalnika czwartego dodano pozostałą część żywicy poliestrowej i prowadzono proces mieszania przez 17 minut z prędkością mieszadła 30 obr./min.

Uzyskaną kompozycję naniesiono metodą natrysku elektrostatycznego na stalowy element pokryty pierwszą warstwą, przy czym grubość drugiej warstwy dobrano tak, aby wzajemny stosunek grubości warstw wynosił 1:40. Grubość drugiej warstwy wynosiła 80 pm. Przygotowany w ten sposób element wygrzewano w temperaturze 210°C przez 7 minut.

Powłokę nanosi się w łatwy sposób przy użyciu typowych urządzeń stosowanych w procesie przygotowania powierzchni i malowania proszkowego bez konieczności wprowadzania dodatkowych czasochłonnych etapów, w tym także kondycjonowania pomiędzy nakładaniem poszczególnych warstw zabezpieczenia. Uzyskana powłoka ma dobre właściwości zabezpieczające oraz cechuje się dobrą odpornością na warunki atmosferyczne, dobrymi właściwościami tribologicznymi, antykorozyjnymi i mechanicznymi, a jej skład ma charakter środowiskowy.

Odporność na uderzenie wg. PN-EN ISO 6272-2:2011 – średnia wysokość spadku powodująca uszkodzenie powłoki 26 cm.

Odporność na zginanie wg. PN-EN ISO 6860:2006 – średnia długość na której występuje spękanie 5 mm.

Odporność na ścieranie wg. PN-76/C-81516 wynosi 2,2 kg/s.

P r z y k ł a d 3 – porównawczy

Sposób wykonania, jak w przykładzie 1, z tym że podczas wytwarzania warstwy pierwszej w mieszalniku pierwszym stosowano stałą prędkość obrotową mieszadła równą 300 obr./min, ponadto temperatura do jakiej podgrzano kwasy karboksylowe wynosiła 65°C, a także nasycone kwasy karboksylowe o konsystencji stałej dodano w jednej porcji, natomiast podczas wytwarzania drugiej warstwy proces mielenia prowadzono z prędkością 3500 obr./min.

Proces nakładania drugiej warstwy powłoki jest utrudniony, a powłoka cechuje się nierównomierną grubością. Powłoka cechuje się gorszymi właściwościami mechanicznymi względem powłoki według wynalazku. Odporność na ścieranie jest o 20 % mniejsza.

Powłoka jest łatwa do uszkodzenia przez co słabo chroni przed korozją.

P r z y k ł a d 4 – porównawczy

Sposób wykonania, jak w przykładzie 2, z tym że kompozycję warstwy pierwszej umieszczono na nośniku w stosunku masowym 10:100, natomiast podczas wytwarzania kompozycji warstwy drugiej z proszkiem PTFE do reaktora z dodano 1 część żywicy poliestrowej.

Proces nakładania drugiej warstwy powłoki jest utrudniony, ponadto obserwowane są lokalne zmiany właściwości mechanicznych oraz nierównomierną grubość. Powłoka cechuje się gorszymi właściwościami mechanicznymi tzn. podczas badania odporności na zginanie wg. PN-EN ISO 6860:2006 średnia długość, na której występuje spękanie jest 10 razy większa. Średnia wysokość spadku powodująca uszkodzenie powłoki wg. PN-EN ISO 6272-2:2011 wynosi 12 cm, czyli jest o 46% mniejsza. Powłoka jest łatwa do uszkodzenia, a tym samym słabo chroni przed korozją dlatego też nie nadaje się do zabezpieczania maszyn rolniczych.

P r z y k ł a d 5 – porównawczy

Sposób wykonania, jak w przykładzie 1, z tym że pierwsza warstwa powłoki nakładana była natryskowo bez udziału nośnika, natomiast podczas wytwarzania kompozycji warstwy drugiej z proszkiem PTFE do reaktora z dodano 15 część żywicy poliestrowej i pominięto etap mielenia.

Nakładanie drugiej warstwy jest problematyczne, jako że obserwuje się lokalnie zróżnicowaną adhezję proszku powłokotwórczego względem powierzchni na którą jest napyłany. Powłoka cechuje się gorszymi właściwościami mechanicznymi i małą przyczepnością do podłoża. Podczas badania odporności na zginanie wg. PN-EN ISO 6860:2006 średnia długość, na której występuje spękanie jest 12 razy większa. Średnia wysokość spadku powodująca uszkodzenie powłoki wg. PN-EN ISO 6272-2:2011 wynosi 8,8 cm, czyli jest o 72% mniejsza. Powłoka jest łatwa do uszkodzenia przez co słabo chroni przed korozją i nie nadaje się do zabezpieczania maszyn rolniczych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zabezpieczenia antykorozyjnego stalowych elementów maszyn rolniczych, poprzez naniesienie na stalowy element dwuwarstwowej powłoki, przy czym warstwę pierwszą nanosi się na powierzchnię stalowego elementu, natomiast warstwę drugą nanosi się na warstwę pierwszą, który to sposób jest **znamienny tym**, że:
 - pierwszą warstwę powłoki składającą się z:
 - od 64 do 89,5 części wagowych imidazolinowych pochodnych kwasów tłuszczowych o gęstości co najwyżej $0,95 \text{ g/cm}^3$ i temperaturze zapłonu nie mniejszej niż 230°C ,
 - od 10 do 35 części wagowych mieszaniny kwasów karboksylowych składającej się z:
 - ciekłych kwasów karboksylowych o długości łańcucha C16-C18 o temperaturze krzepnięcia nieprzekraczającej 10°C ,
 - stałych, nasyconych kwasów karboksylowych o długości łańcucha nie mniejszej niż C12 zawierających jedną lub dwie karboksylowe grupy funkcyjne, których temperatura topnienia jest nie mniejsza niż 60°C ,przy czym proporcje wagowe ciekłych kwasów karboksylowych do stałych, nasyconych kwasów karboksylowych wynoszą odpowiednio od 1:1 do 1:2,
 - od 0,5 do 1 części wagowych etoksylogowanych alkoholi o długości łańcucha węglowego C12-C14,przygotowuje się w ten sposób, że :
 - wytwarza się kompozycję powłokotwórczą następująco:
 - w mieszalniku pierwszym umieszcza się kwasy karboksylowe o długości łańcucha C16-C18 i temperaturze krzepnięcia nieprzekraczającej 10°C , po czym uruchamia się mieszanie z prędkością obrotową w zakresie od 200 do 500 obr./min. i podgrzewa się je do temperatury pomiędzy 30 a 45°C ,
 - następnie zmniejsza się prędkość obrotową mieszadła tak, aby mieściła się w zakresie od 100 do 150 obr./min. i w trzech równych porcjach dodaje się nasycone jednokarboksylowe lub dikarboksylowe kwasy o długości łańcucha nie mniejszej niż C12, przy czym odstęp pomiędzy poszczególnymi porcjami jest nie mniejszy niż 2 minuty,
 - natomiast po dodaniu ostatniej porcji proces mieszania kontynuuje się przez czas od 3 do 5 minut, po czym się dodaje etoksylogowane alkohole,
 - po czym, po upływie co najmniej 1 minuty, zmniejsza się prędkość obrotową, tak aby nie przekraczała 100 obr./min. i w dwóch równych porcjach w odstępie od 3 do 5 minut dodaje się imidazolinowe pochodne kwasów tłuszczowych i kontynuuje się mieszanie przez co najmniej 5 minut,
 - uzyskaną kompozycję powłokotwórczą umieszcza się na nośniku o wielkości ziarna od 0,2 do 0,8 mm, tak, że stosunek masowy kompozycji powłokotwórczej względem nośnika mieści się w przedziale od 0,5:100 do 5:100, przy czym implementację prowadzi się następująco:
 - w mieszalniku drugim wyposażonym w mieszadło, w którym przynajmniej dwie dolne łopatkę nachylone są do płaszczyzny mieszania pod kątem mniejszym niż 60° , umieszcza się nośnik w ilości 30–40% docelowej jego masy i uruchamia mieszadło z prędkością obrotową 20–60 obr./min.,
 - po czym dodaje się całą objętość mieszaniny uzyskanej w mieszalniku pierwszym i kontynuuje mieszanie przez co najmniej 10 minut,
 - po czym ustala się szybkość mieszania do zakresu od 60 do 100 obr./min. i dodaje pozostałą część masy nośnika i proces mieszania prowadzi się przez co najmniej co najmniej 15 minut,
 - a następnie tak przygotowany nośnik stosuje się w ostatnim etapie procesu przygotowania powierzchni elementu stalowego przy użyciu urządzeń do obróbki strumieniowości o ciśnieniu co najmniej 6 MPa, przy czym czas obróbki strumieniowości dobiera się tak, aby grubość warstwy utworzonej na elemencie stalowym wynosiła od 1 do $4 \mu\text{m}$,
 - natomiast drugą warstwę o twardości od 75 do 90 wg ISO 2815:2003 składającą się z produktów reakcji mieszaniny zawierającej:
 - od 93,3 do 98,8 części wagowych żywicy poliestrowej o temperaturze topnienia co najmniej 150°C ,

- od 0,5 do 3 części wagowych poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) w postaci sferycznej o wielkości ziarna w przedziale od 3 do 20 μm i twardości co najmniej 58 w skali Shore'a D,
- od 0,1 do 0,2 części wagowych roztworu nadtlenu organicznego, w którym proporcja wagowa rozpuszczalnika do substancji aktywnej wynosi od 2:1 do 1:1,
- od 0,5 do 3 części wagowych dikarboksyowych kwasów organicznych, których temperatura topnienia jest nie mniejsza niż 120°C,
- od 0,1 do 0,5 części wagowych glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej w zakresie od 350 do 1000,

przygotowuje się w ten sposób, że:

- wytwarza się kompozycję powłokotwórczą następująco:
 - w mieszalniku trzecim umieszcza się dikarboksyowe kwasy organiczne i uruchamia się mieszadło z prędkością obrotową nie większą niż 50 obr./min,
 - następnie wykonuje się mieszaninę glikolu polietylenowego oraz roztworu nadtlenu organicznego i dodaje się ją do mieszalnika trzeciego kontynuując proces mieszania przez czas od 1 do 3 minut, a po tym czasie zwiększa się prędkość obrotową mieszadła tak aby wynosiła od 80 do 120 obr./min kontynuując mieszanie przez kolejne od 1 do 3 minut
 - po tym czasie do uzyskanej mieszaniny dodaje się proszek poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) i 3 do 5 części wagowych żywicy poliestrowej i prowadzi proces mieszania jeszcze przez 2–5 minut
 - następnie uzyskaną mieszaninę poddaje się procesowi mielenia przy użyciu młyna wieloostrowego z prędkością 500 do 2500 obr./min. przez czas od 0,5 do 3 minut, tak aby nie przekroczyć temperatury 50°C, i przenosi się zmieloną mieszaninę do mieszalnika czwartego,
 - po czym do mieszalnika czwartego dodaje się pozostałą część żywicy poliestrowej i prowadzi się proces mieszania przez co najmniej 15 minut z prędkością mieszadła nie większą niż 80 obr./min,
 - uzyskaną kompozycję nanosi się metodą natrysku elektrostatycznego na stalowy element pokryty pierwszą warstwą, przy czym grubość drugiej warstwy dobiera się tak, aby była nie większa niż 110 μm i jednocześnie aby wzajemny stosunek grubości warstw mieścił się w przedziale od 1:25 do 1:50,
 - a następnie tak przygotowany element wygrzewa się w temperaturze w z zakresu od 150 do 210°C przez 5–15 minut.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nośnik, który ma kształt sferyczny.
 3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się materiał o gładkiej powierzchni, w szczególności szkło lub polimer.
 4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że warstwę pierwszą nanosi się w procesie szkiełkowania.