



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.04.79 (P. 215030)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.80

Opis patentowy opublikowano: 20.10.1983

Int. Cl.³
C23F 7/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Helena Białostocka, Gerard Bekierz, Andrzej Kozłowski, Kazimierz Linkiewicz, Anna Zmijewska, Marek Zmijewski

Uprawniony z patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa;
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

**Środek do sporządzania kąpeli do odtłuszczania i aktywowania
powierzchni detali stalowych zwłaszcza przed fosforanowaniem
natryskowym**

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do sporządzania kąpeli do odtłuszczania i aktywowania powierzchni detali stalowych zwłaszcza przed fosforanowaniem natryskowym.

Powierzchnia detali stalowych przed operacją fosforanowania powinna być odpowiednio przygotowana tzn. oczyszczona z nagromadzonych na niej różnego rodzaju zanieczyszczeń takich jak: tłuszcze, kurz, produkty korozji itp. Najczęściej stosowanymi metodami chemicznego oczyszczania detali stalowych przed fosforanowaniem są: odtłuszczanie alkaliczne i trawienie. Te dwie operacje wpływają na pogorszenie struktury krystalicznej wytworzonej powłoki fosforanowej — powstają powłoki grubokrystaliczne, nierównomiernie upakowane o zbyt dużej masie powierzchniowej.

W ostatnich latach wzrosły znacznie wymagania, co do grubości i struktury krystalicznej powłoki fosforanowej w związku z wprowadzeniem nowoczesnych technologii nanoszenia materiałów malarskich takich jak malowanie elektroforetyczne i elektrostatische.

Obecnie wymagane są powłoki fosforanowe o małej masie powierzchniowej około 2 g/m², mające szczelną i drobnokrystaliczną budowę, odporne na odkształcenia mechaniczne, np. na nadwoziach samochodowych.

Powyższe wymagania spełniane są poprzez zastosowanie operacji aktywowania po odtłuszczeniu alkalicznym i trawieniu.

2

W kąpielach stosowanych do aktywowania powierzchni stali przed fosforanowaniem cynkowym czynnikiem aktywującym jest zwykle aktywator tytanowy. Środek ten może być dodawany bezpośrednio do kąpeli odtłuszczającej lub stosowany w oddzielnej kąpeli aktywującej.

W nowoczesnych agregatach do przygotowania powierzchni detali przed malowaniem stosuje się najczęściej odtłuszczanie z jednoczesnym aktywowaniem. Kąpiel odtłuszczająco-aktywująca stanowi odpowiednio dobraną kompozycję środków powierzchniowo-czynnych, soli nieorganicznych oraz aktywatora.

Nowoczesne kąpiele odtłuszczająco-aktywujące pracują w wysokim zakresie pH, tj. 10 i powyżej. Wysoka wartość pH przyczynia się do zwiększenia efektywności mycia, ale jednocześnie może prowadzić do dezaktywacji aktywatora tytanowego. Zjawisku temu można zapobiegać poprzez dobór odpowiednich soli nieorganicznych, które zapewniają równocześnie pożądaną wartość pH kąpeli, zapobiegają dezaktywacji aktywatora tytanowego oraz stabilizują jego działanie w czasie pracy.

Kąpiele odtłuszczająco-aktywujące znane z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3741747 oraz opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1354217 jako główne składniki nieorganiczne zawierają: trójpolfosforan sodowy, meta- i ortokrzemiany, wodorotlenek sodu, które spełniają wszystkie w/w funkcje.

Jako środki stabilizujące działanie aktywatora tytanowego mogą być, według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3728163 stosowane również związki organiczne takie jak: kopolimery kwasu meleinowego, fumarowego i inne.

Oprócz dobrej zdolności odtłuszczającej, prawidłowego aktywowania kąpiele odtłuszczająco-aktywujące powinny odznaczać się niską pienistością w warunkach prowadzenia procesu (ciśnienie $1,47 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ — $1,96 \cdot 10^2 \text{ kPa}$, temperatura 50 — 70°C) z uwagi na fakt, że proces fosforanowania prowadzony jest często w agregatach natryskowych.

Wzrastające wymagania dotyczące ochrony środowiska naturalnego powodują, że nowoczesna kąpiel odtłuszczająco-aktywująca powinna być oparta na bazie środków powierzchniowo-czynnych biologicznie rozkładalnych w stopniu powyżej 80%.

Obecnie stosowane kąpiele odtłuszczająco-aktywujące nie spełniają w zadowalającym stopniu tych wymagań. Dla przykładu stosowanie w nowoczesnych agregatach do fosforanowania natryskowego kąpeli odtłuszczająco-aktywującej o symbolu KL-66A zawierającej aktywator tytanowy wg polskiego opisu patentowego nr 64942 jest niedogodne z powodu jej dużej pienistości. Detergenty wchodzące w jej skład nie są biologicznie rozkładane w zadowalająco dużym stopniu.

Niedogodności te usuwa środek wg wynalazku, który jest oparty na detergentach biologicznie rozkładalnych w stopniu bardzo wysokim. Środek ten odznacza się bardzo małą pienistością oraz zapewnia właściwe mycie aktywowanej powierzchni.

Środek do sporządzania kąpeli do odtłuszczania i aktywowania powierzchni detali stalowych zwłaszcza przed fosforanowaniem natryskowym, zawierający w swoim składzie fosforan trójsodowy, czteroboran sodowy, trójpolifosforan sodowy, pirofosforan sodowy, aktywny ortofosforan tytanu oraz mieszaninę środków powierzchniowo-czynnych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera 0—50% wagowych czteroboranu sodowego, 0—30% wagowych fosforanu trójsodowego, 15—40% wagowych trójpolifosforanu sodowego, 20—30% wagowych pirofosforanu sodowego, 0,1—0,7% wagowych aktywnego ortofosforanu tytanu oraz 5—15% wagowych niskopieniącej mieszaniny powierzchniowo-czynnej.

Niskopieniąca mieszanina powierzchniowo-czynna zawiera 50—80% wagowych produktu addycji tlenku etylenu do estru d-sorbitu kwasu tłuszczowego i 20—50% wagowych kompozycji myjącej. Kompozycja myjąca zaś zawiera w swej substancji aktywnej 15—45% wagowych soli sodowej siarczanu dwuetylowanego nonylofenolu, 0—2% wagowych alkilobenzosulfonianu sodu o łańcuchu alkilowym C_{11} — C_{13} , 20—30% wagowych mydła trójetanolaminowego nienasyconych kwasów tłuszczowych, 15—30% wagowych soli sodowej siarczanu oksypropylenowanego metanolu, 15—30% wagowych oksyetylenowanego nonylofenolu i/lub oksyetylenowanego alkoholu tłuszczowego oraz 0—1,5% wagowych wersenianu dwusodowego.

Kąpiel sporządzona z środka wg wynalazku posiada znacznie lepsze właściwości odtłuszczające

i aktywujące w porównaniu z innymi tego typu kąpielami oraz odpowiednio niską pienistość pozwalającą na zastosowanie jej w agregatach natryskowych. Uzyskano to poprzez odpowiedni dobór środków powierzchniowo-czynnych i soli nieorganicznych.

Ogólnie wiadomo, że pojedyncze środki powierzchniowo-czynne nie spełniają w zadowalającym stopniu wymagań dotyczących dużej zwilżalności, dobrego emulgowania tłuszczu, niskiej pienistości oraz wysokiej stabilności.

Wymagane właściwości można osiągnąć jedynie na drodze doboru odpowiedniej kompozycji środków powierzchniowo-czynnych. Właściwości powierzchniowe mieszaniny dwóch lub więcej w/w środków nie są wynikiem zsumowania właściwości poszczególnych składników; w zależności bowiem od ich budowy i zawartości w mieszaninie stwierdza się efekt poprawy lub pogorszenia właściwości mieszaniny (m.in. zdolności pianotwórczych oraz odtłuszczających) w stosunku do właściwości pojedynczych składników.

Środek wg wynalazku zawiera mieszaninę anionowych i niejonowych środków powierzchniowo-czynnych obniżających napięcie powierzchniowe roztworu, co wpływa na podwyższenie skuteczności mycia przy jednocześnie małym pienieniu kąpeli podczas natrysku.

Zastosowana kompozycja składa się ze środków powierzchniowo-czynnych biologicznie rozkładalnych w stopniu powyżej 80%.

Sole nieorganiczne wchodzące w skład kąpeli odtłuszczająco-aktywującej sporządzonej z środka według wynalazku poprawiają w znaczny sposób jej właściwości odtłuszczające oraz zapewniają właściwe aktywowanie powierzchni. Należy tu podkreślić, że kąpiel ta w przeciwieństwie do wcześniej wspomnianych kąpeli odtłuszczająco-aktywujących znanych z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3711747 oraz opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1354217, nie zawiera krzemianów, które w przypadku niedokładnego wypłukania i przeniesienia do kąpeli fosforanującej prowadzą do wytworzenia powłoki fosforanowej o niewłaściwej strukturze.

Kąpiel sporządzona z środka według wynalazku stosowana jest do odtłuszczania z jednoczesnym aktywowaniem metodą zwłaszcza natryskową w postaci 0,5—1,0% roztworu wodnego preparatu, w temperaturze 50 — 70°C , przy ciśnieniu $1,47 \cdot 10^2$ — $1,96 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ oraz czasie 1—5 min.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony poniżej w następujących przykładach wykonania:

Przykład I. Kąpiel odtłuszczająco-aktywującą przygotowano rozpuszczając w 1 l wody 5 g proszkowanego preparatu o składzie 35% wag. fosforanu trójsodowego, 35% wag. trójpolifosforanu sodowego, 19,5% wag. pirofosforanu sodowego, 0,5% wag. aktywatora tytanowego wytworzonego sposobem wg polskiego opisu patentowego nr 64942 oraz 10% wag. kompozycji środków powierzchniowo-czynnych zawierającej 50% wag. produktu addycji tlenku etylenu do estru d-sorbitu kwasu tłuszczowego oraz 50% wag. kompozycji myjącej zawierającej w swej substancji aktywnej 15% wag.

solu sodowej siarczanu dwuetylowanego metylofenolu, 15% wag. alkilobenzosulfonianu sodu o łańcuchu alkilowym $C_{11}-C_{13}$, 20% wag. mydła trójetanoloaminowego nienasyconych kwasów tłuszczowych, 15% wag. soli sodowej siarczanu epoksypropylenowanego metanolu, 15% wag. oksyetylenowanego nonylofenolu oraz 0,5% wag. wersenianu dwusodowego. pH kąpieli wynosiło 10,9.

Napięcie powierzchniowe kąpieli mierzone na tensjometrze Guastalla w temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$ wynosiło $33,5 \text{ dyn/cm}^2$, a zdolność pianotwórcza oznaczona wg normy PN-74/C-04801 aparatem Rossa-Milesa w temperaturze 60°C wynosiła mierzona po upływie: 1 min. — $5,9 \text{ cm}^3$, 10 min. — 0.

Wyżej wymienioną kąpiel zastosowano natryskowo (ciśnienie natrysku $0,49 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ w temperaturze 60°C i czasie 2 min.).

Zastosowana kąpiel miała niską pienistość, zapewniała całkowite odtłuszczenie powierzchni oraz jej właściwą aktywację. Otrzymane powłoki fosforanowe były drobnokrystaliczne i szczelne, a ich masa powierzchniowa wynosiła około 2 g/m^2 .

Przykład II. Kąpiel odtłuszczająco-aktywującą przygotowano rozpuszczając w 1 l wody 5 g proszkowego preparatu o składzie 45% wag. czteroboranu sodowego, 25% wag. pirofosforanu sodu, 19,5% wag. trójpolifosforanu sodu, 0,5% wag. aktywatora tytanowego wytworzonego sposobem wg polskiego opisu patentowego nr 64942 oraz 10% wag. kompozycji środków powierzchniowo-czynnych zawierającej 50% wag. produktu addycji tlenku etylenu do estru d-sorbitu kwasu tłuszczowego oraz 50% wag. kompozycji myjącej zawierającej w swej substancji aktywnej 15% wag. soli sodowej siarczanu dwuetylowanego metylofenolu, 15% wag. alkilobenzosulfonianu sodu o łańcuchu alkilowym $C_{11}-C_{13}$, 20% wag. mydła trójetanoloaminowego nienasyconych kwasów tłuszczowych, 15% wag. soli sodowej siarczanu oksypropylenowanego metanolu, 15% wag. oksyetylenowanego nonylofenolu oraz 0,5% wag. wersenianu dwusodowego. pH kąpieli wynosiło 9,1.

Napięcie powierzchniowe mierzone na tensjometrze Guastalla w temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$ wynosiło $34,0 \text{ dyn/cm}^2$, a zdolność pianotwórczą oznaczono wg normy PN-74/C-04801 aparatem Rossa-Milesa w tem. 60°C wynosiła, mierzona po upływie: 1 min. — $3,8 \text{ cm}^3$, 10 min. — 0.

Tak przygotowana kąpiel zastosowana w analogicznych warunkach dała wyniki równorzędne do osiągniętych w przykładzie I.

Przykład III. Kąpiel odtłuszczająco-aktywującą przygotowano rozpuszczając w 1 l wody 4 g proszkowego preparatu o składzie 50% wag.

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 20% wag. trójpolifosforanu sodu, 20% wag. pirofosforanu sodu, 4,5% wag. NaOH , 0,5% wag. aktywatora tytanowego wytworzonego sposobem według polskiego opisu nr 64942 oraz 5% wag. zwiłzacza w postaci soli sodowej kwasu butylonaftalenosulfonowego (związek anionowy). pH kąpieli wynosiło 11,0.

Napięcie powierzchniowe mierzone jak w przykładach I i II wynosiło 30 dyn/cm^2 , zdolność pianotwórcza mierzona analogicznie jak w dwóch poprzednich przykładach wynosiła mierzona po upływie: 1 min. — $153,0 \text{ cm}^3$, 10 min. — $25,5 \text{ cm}^3$.

Kąpiel zastosowana w analogicznych warunkach dała wyniki równorzędne do osiągniętych w przykładach I i II, pod względem jakości odtłuszczania i aktywowania oraz właściwości otrzymanych powłok fosforanowych, ale wykazała niezadowalająco wysoką pienistość.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do sporządzania kąpieli do odtłuszczania i aktywowania powierzchni detali stalowych, zwłaszcza przed fosforanowaniem natryskowym, zawierający fosforan trójsodowy, czteroboran sodowy, trójpolifosforan sodowy, pirofosforan sodowy, aktywny ortofosforan tytanu oraz mieszaninę środków powierzchniowo-czynnych, **znamienny tym**, że zawiera 0—50% wagowych czteroboranu sodowego, 0—30% wagowych fosforanu trójsodowego, 15—40% wagowych trójpolifosforanu sodowego, 20—30% wagowych pirofosforanu sodowego, 0,1—0,7% wagowych aktywnego ortofosforanu tytanu oraz 5—15% wagowych niskopieniącej mieszaniny powierzchniowo-czynnej.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako niskopieniącą mieszaninę powierzchniowo-czynną zawiera 50—80% wagowych produktu addycji tlenku etylenu do estru d-sorbitu kwasu tłuszczowego i 20—50% wagowych kompozycji myjącej.

3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako kompozycję myjącą zawiera w swej substancji aktywnej 15—45% wagowych soli sodowej siarczanu dwuetylowanego nonylofenolu, 0—25% wagowych alkilobenzosulfonianu sodu o łańcuchu alkilowym $C_{11}-C_{13}$, 20—30% wagowych mydła trójetanoloaminowego nienasyconych kwasów tłuszczowych, 15—30% wagowych soli sodowej siarczanu oksypropylenowanego metanolu, 15—30% wagowych oksyetylenowanego nonylofenolu i/lub oksyetylenowanego alkoholu tłuszczowego oraz 0—1,5% wagowych wersenianu dwusodowego.