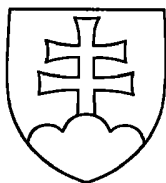


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

729-2000

- (22) Dátum podania: 10.11.1998
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 197 51 153.8
(32) Dátum priority: 19.11.1997
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 09.10.2000
(86) Číslo PCT: PCT/EP98/07161, 10.11.1998

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷ :

C 23C 22/02
C 09D 4/00

(71) Prihlasovateľ: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, Düsseldorf, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Schieferstein Ludwig, Ratingen, DE;
Gorzinski Manfred, Düsseldorf, DE;
Küpper Stefan, Hilden, DE;
Fischer Herbert, Düsseldorf, DE;

(74) Zástupca: Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Polymerizovateľná zmes, spôsob jej výroby a spôsob povrstvovania kovových materiálov**

(57) Anotácia:
Polymerizovateľné zmesi obsahujúce soli titánu, mangánu a/alebo zirkónu olefinicky nenasýtených polymerizovateľných karboxylových kyselín a ďalších olefinicky nenasýtených komonomérov, ako aj iniciátora radikálovej polymerizácie, sú vhodné na organické coil-povrstvenie kovových materiálov. Tieto nevodné kovové povlaky dovoľujú bezchrómovú predúpravu oceľových materiálov s vynikajúcou antikoročnou ochranou.

Polymerizovateľná zmes, spôsob jej výroby a spôsob povrstvovania kovových materiálov

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka polymerizovateľných zmesí na organické povrstvenie kovových materiálov ako aj spôsobu ich výroby a spôsobu coil-povrstvovania ocele.

Doterajší stav techniky

V kovospracujúcom priemysle, najmä pri výrobe automobilov a výrobe agregátov alebo strojov je potrebné chrániť kovové súčasti výrobkov pred koróziou. Podľa bežného stavu techniky sú pritom plechy vo valcovni najskôr potiahnuté antikoróznymi olejmi a pred tvarovaním a lisovaním prípadne potiahnuté tukom na ťahanie. Následne sa pri výrobe automobilov prípadne strojov vyrazia vytvarované plechy zodpovedajúc karosérii, častiam karosérie alebo stroja a vytvarujú sa pri použití uvedených tukov alebo olejov na ťahanie pomocou procesu hlbokého ťahania. Potom sa vo všeobecnosti spoja pomocou zvarovania a/alebo obrubovania a/alebo lepenia, následne sa nákladne očistia, potom nasleduje antikorózna predúprava povrchov. Táto antikorózna predúprava sa skladá pritom z fosfátovania a spravidla z chromatovania, potom je na súčiastku nanosená prvá vrstva laku, často pomocou elektrochemického lakovania. Po tomto prvom elektrochemickom lakovaní spravidla nasleduje, najmä v prípade karosérií automobilov, nanosenie viacerých ďalších vrstiev laku.

V poslednom čase sa silne presadzuje takzvaný proces coil-coating na predúpravu oceľových plechov, pretože proces coil-coating zjednodušuje mnohé pracovné postupy. Tu sa vykoná v kontinuálnom procese predúprava a prípadne aj organické povrstvenie už na pásovej oceli vo valcovni. Pri tomto pásovom povrstvení je možná značná úspora energie. Okrem toho je potrebné menej chemikálií a čerstvej vody a vzniká menej odpadovej vody. Na zlepšenie antikorózne ochrany oceľových plechov je dnes k dispozícii množstvo povrchov

pásovej ocele ako napríklad ponorom pozinkovaný, elektrolyticky pozinkovaný, pogaľvanizovaný, pohlinikovaný. Takto kovovo zušľachtené pásy získavajú priamo po výrobe antikoróznú ochranu. Podstatnou mierkou kvality automobilov alebo strojov vyrobených z týchto oceľových pásov je dobrá priľnavosť laku a dobrá antikorózna ochrana. Pri konvenčnom procese predúpravy coil-coating bolo doteraz použitie produktov obsahujúcich chróm na zvýšenie antikoróznej ochrany a priľnavosti laku nevyhnutné. Takto sú aj pri použití procesov ako alkalická pasivácia, zinkové alebo železné fosfátovanie ocele alebo pozinkovaných oceľových pásov nevyhnutné produkty obsahujúce kyselinu chrómovú na dopasivovanie, aby bola dosiahnutá želaná antikorózna ochrana. Odpadové vody vzniknuté pri použití týchto procesov sa musia nákladne spracovať a zlikvidovať. Manipulácia s chemikáliami obsahujúcimi chróm (VI) pri výrobe produktov predúpravy, ich preprava a ich použitie vyžaduje okrem toho zvláštne bezpečnostné opatrenia.

Prvý krok k zníženiu zaťaženia odpadovými vodami bol vývoj produktov na báze kyseliny chrómovej, ktoré je možné použiť v novom procese aplikácie, pri ktorom odpadajú umývacie kúpele, tento proces je známy pod označením „no-rinse“.

V novšej dobe boli vyvinuté bezchrómové no-rinse-procesy predúpravy, ktoré sa zakladajú na vodných kyslých roztokoch solí titánu obsahujúcich fluorid ako aj organických polyméroch ako hlavných zložkách. Okrem toho môžu byť obsiahnuté kovové ióny ako mangán, kobalt, nikel alebo zinok ako aj fosfát a kremičitany. Ako organické zložky sa používajú chelatačné polyméry ako polyakryláty alebo deriváty polyvinylfenolu. Podstatnou úlohou týchto chelatačných polymérov je s iónmi kovov vytvoriť komplexy, ktoré sú stabilné vo vodnej fáze. Tieto bezchrómové systémy sú opísané napríklad v EP 178020, EP 469034 alebo EP 555383. Ako posledné uvedené postupy umožňujú síce použitie bezchrómových systémov pri dobrej antikoróznej ochrane, nevýhodou ale je to, že je možné ich použiť iba ako silne kyslý roztok a že vyžadujú veľmi vysokú koncentráciu fluoridových iónov.

Existuje teda potreba vyvinúť prostriedok na predúpravu a proces predúpravy, ktorý umožňuje bezchrómovú predúpravu pri dobrej antikoróznej ochrane pri nepoužití silných kyselín a vysokých koncentrácií fluoridu. Pritom by mali zložky

v zmesi byť výhodnejšie homogénne rozptýlené, aby sa zamedzilo vylučovaniu v priebehu výroby, prepravy, skladovania a použitia.

Riešenie úlohy podľa vynálezu je zrejmé z patentových nárokov.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je polymerizovateľná zmes na organické povrstvenie kovových materiálov, ktorá obsahuje minimálne soľ titánu, mangánu a/alebo zirkónia olefinicky nenasýtenej polymerizovateľnej karboxylovej kyseliny, minimálne jeden ďalší olefinicky nenasýtený komonomér ako aj minimálne jeden iniciátor radikálovej polymerizácie v nevodnom systéme.

Ďalej vynález poskytuje spôsob výroby uvedených zmesí na organické povrstvovanie ako aj postup coil-povrstvovania pásovej ocele.

Ako olefinicky nenasýtená polymerizovateľná karboxylová kyselina na generovanie zodpovedajúcich solí titánu, mangánu alebo zirkónia sú vhodné pritom všetky známe olefinicky nenasýtené karboxylové kyseliny, ktoré sú homo- alebo kopolymerizovateľné: síce kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina itakonová, kyselina krotonová, kyselina maleínová, poloester kyseliny maleínovej, t. j. ester kyseliny maleínovej, ktorého jedna karboxylová skupina je esterifikovaná alkylovým zvyškom, kyselina fumarová alebo poloester kyseliny fumarovej, reaktívne makromonoméry obsahujúce karboxylové skupiny alebo zmesi uvedených kyselín. Pod označením „makromonomér“ sa v zmysle tohto vynálezu rozumejú oligoméry alebo polyméry s funkčnými koncovými skupinami, pomocou ktorých môžu prebiehať polymerizačné reakcie. V princípe sú teda makromolekulárne monoméry. Spravidla obsahujú tieto makromonoméry ako koncové skupiny nenasýtené C,C-väzby, t. j. vinylové, akrylové, metakrylové alebo styrenové skupiny.

Dodatočne môže zmes obsahovať ďalšie kopolymerizovateľné komonoméry ako hydroxyetylakrylát, hydroxyetylmetakrylát, hydroxypropylakrylát, hydroxypropylmetakrylát, hydroxybutylakrylát, hydroxybutylmetakrylát, C₁-C₈-alkylakryláty alebo C₁-C₈-alkylmetakryláty ako aj jednu alebo viaceré uvedené olefinicky nenasýtené karboxylové kyseliny vo voľnej forme, t. j. nie vo forme soli. Časť uvedených

komonomérov s hydroxylovými skupinami môže byť nahradená aj polyetylén-glykolovým poloesterom olefinicky nenasýtených polymerizovateľných karboxylových kyselín.

Ďalej obsahujú zmesi podľa vynálezu minimálne jeden iniciátor na spustenie radikálovej polymerizácie. Vytvrdzovanie povlaku prebieha pritom pomocou termickej polymerizácie, fotopolymerizácie a/alebo polymerizácie lúčom elektrónov. Obzvlášť výhodná je fotopolymerizácia, takže zmesi povlaku vhodné na fotopolymerizáciu obsahujú fotoiniciátor. Pre toto je vhodné množstvo komerčných fotoiniciátorov. Zmesi obsahujú fotoiniciátory v množstvách medzi 0,1 a 20 % hmotn., výhodnejšie medzi 2 a 12 % hmotn. a najmä medzi 3 a 8 % hmotn.

Príkladom vhodných fotoiniciátorov sú benzoíny, benzoínalkyléter, benzilketaly ako napríklad benzildimetylketal, deriváty acetofenónu ako napríklad dialkylacetofenóny alebo aj dichlór- a trichlóracetofenóny. Príklad komerčných fotoiniciátorov uvedeného druhu sú Irgacure 651 prípadne 907 od firmy Ciba Geigy.

Okrem uvedených fotoiniciátorov alebo namiesto nich môžu zmesi podľa vynálezu obsahovať aj voľne radikálové iniciátory typu peroxidov, napríklad benzylperoxid alebo azoslúčeniny napríklad 2,2'-azobisisobutylnitril. V prípade výlučne termicky vykonanej polymerizácie neobsahujú zmesi samozrejme žiadny fotoiniciátor.

Polymerizovateľné zmesi podľa vynálezu obsahujú také množstvo solí titánu, mangánu a/alebo zirkónu olefinicky nenasýtených karboxylových kyselín, ktoré zaisťuje obsah kovu v povlaku od 0,5 do 15, výhodnejšie od 1 do 8 %, ako aj až 90 % hmotn. jedného alebo viacerých komonomérov a od 2 do 10 % iniciátora.

Keď sú ako komonoméry použité alkylakryláty a/alebo alkylmetakryláty, mali by byť obsiahnuté najmä alkylové zlúčeniny s dlhými reťazcami v podradnom množstve, pretože zmesi inak nebudú dlhodobo homogénne. Okrem toho bola pozorovaná nižšia antikoročná ochrana takýchto zmesí. Spravidla by mal byť podiel alkylakrylátov najmä napríklad 2-etylhexylakrylátu značne nižší ako 50 % komonomérov s karboxylovými a/alebo hydroxylovými funkčnými skupinami.

Polymerizovateľné zmesi solí titánu, mangánu alebo zirkónu akrylovej kyseliny prípadne metakrylovej kyseliny s ostatnými akrylátovými prípadne metakrylátovými komonomérmí sú v princípe už známe. Takto opisuje DE-A-

2943566 spôsob výroby iónovo zosieťovaného akrylátového plastu, u ktorého obsahuje zmes monomérov 0,1 až 50 % hmotn. minimálne jednej soli kovu nenasýtenej polymerizovateľnej karboxylovej kyseliny. Tieto zmesi sú v látke termicky polymerizované. Je ukázané, že takéto polyméry majú oproti nezosieťovaným polymérom zvýšenú teplotu mäknutia a zlepšenú odolnosť voči termickému rozkladu.

WO 89/01952 opisuje bezfarebný transparentný polymérny materiál najmä na optické účely vyrobený radikálovou polymerizáciou zmesi monomérov, ktorá obsahuje od 20 do % hmotn. podielu zirkoničitej akrylovej zlúčeniny.

EP-A-518609 opisuje povrchovo štruktúrovaný film, ktorý je nanosený na polymérny substrát a ktorý sa skladá z vytvrdnutého povlaku. Pre tieto povlaky obsahujúce rozpúšťadlá sú navrhnuté zmesi komonomérov, ktoré okrem iného obsahujú akryláty kovov, špeciálne je uvedený diakrylát zinku, a ktoré sú fotopolymerizované.

Žiadny z uvedených spisov neuverejňuje polymerizovateľné zmesi na organické coil-povrstvenie kovových materiálov druhu podľa vynálezu.

Zmesi podľa vynálezu môžu ďalej obsahovať dodatočne aditíva ako napríklad klzné prostriedky na uľahčenie neskoršieho vytvarovania takto povrstvených oceľových materiálov. Podstatné je pritom, aby takéto aditíva neovplyvňovali proces zosieťovania monomérov.

Polymerizovateľné organické médium je tak polárne, aby bola možná na povrchu ocele reakcia kovových zložiek vo forme solí. Predpokladá sa, že reakcia solí titánu, mangánu a/alebo zirkónia na povrchu ocele prípadne pozinkovanej ocele spôsobuje antikoróznú ochranu. Preto je teda o to dôležitejšie, aby zmesi podľa vynálezu umožňovali nanosenie veľkého množstva antikorózneho kovu s malým množstvom „balastu“, t. j. zložiek neprispievajúcich k antikoróznej ochrane. Súčasne prejde komplexovadlo kovu aj s kovom do zložky spojiva povlaku oceľového povrchu.

Pri výrobe zmesí podľa vynálezu je možné postupovať dvomi spôsobmi. Buď sa soli titánu, mangánu a/alebo zirkónu olefinicky nenasýtených polymerizovateľných karboxylových kyselín vyrabia v samostatnom kroku a následne sa

rozpustia v zvyšných komonoméroch. Potom nasleduje prídavok jedného alebo viacerých iniciátorov.

Vo výhodnejšom spôsobe sa soli titánu, mangánu a/alebo zirkónu nenasýtených karboxylových kyselín produkujú *in situ*, t. j. základom sú zodpovedajúce karboxylové kyseliny a zodpovedajúce oxidy kovov, hydroxidy kovov, alkoholáty kovov, uhličitaný kovov a/alebo β -dikarboxylové zlúčeniny kovov sa rozpustia v tejto alebo týchto karboxylových kyselinách, pričom tieto sú prípadne zohrievané. Prípadne je možné pritom zo zmesi destilačne, prípadne vo vákuu odstrániť vznikajúce alkoholy prípadne β -dikarboxylové zlúčeniny. Taktiež môžu ale v zmesi aj zostať.

Zmesi podľa vynálezu v podstate neobsahujú organické rozpúšťadlá. To ale neznamená, že nemôže byť v zmesi v malých množstvách prítomné prípadne malé množstvo alkoholov, β -dikarboxylových zlúčenín alebo iných prchavých organických zložiek z výrobného procesu.

Bežne sa nanášajú zmesi podľa vynálezu na oceľový plech v množstve dostatočnom na dosiahnutie hrúbky vrstvy medzi 0,5 a 10 μm , výhodnejšie medzi 1 a 3 μm .

Nasledujúce príklady majú vynález bližšie objasniť.

Príklady uskutočnenia vynálezu

U zmesí sú pritom všetky údaje o množstve hmotnostné percentá, ak nie je uvedené inak.

A) Výroba polymerizovateľných povlakových zmesí

Príklad 1

14,3 g titánizopropylortotitaničitanu v izopropanole, 14,5 g kyseliny akrylovej a 66,9 g hydroxyetylakrylátu sa zmieša pri izbovej teplote do homogénnej povlakovej zmesi.

Príklad 2

40,9 g anhydridu kyseliny maleínovej suspendovaného v 48,5 g hydroxyetylakrylátu sa zohreje na 90 °C a jednu hodinu sa mieša pri tejto teplote. Potom sa v priebehu 10 minút prikvapká 16,3 g titánizopropylortotitaničitanu. Následne sa oddestiluje vo vákuu pri približne 0,5 kPa (50 mbar) 5,7 g uvoľneného izopropanolu.

Príklad 3

37,6 g anhydridu kyseliny maleínovej suspendovaného v 44,7 g hydroxyetylakrylátu sa zohreje na 90 °C a jednu hodinu sa mieša pri tejto teplote. Potom sa v priebehu 10 minút prikvapká 27,3 g titánizopropylortotitaničitanu. Následne sa oddestiluje vo vákuu pri približne 0,5 kPa (50 mbar) 9,6 g uvoľneného izopropanolu.

Príklad 4

23,6 g anhydridu kyseliny maleínovej suspendovaného v 70,1 g hydroxyetylakrylátu sa zohreje na 60 °C a jednu hodinu sa mieša pri tejto teplote. Potom sa v priebehu 10 minút prikvapká 17,1 g titánizopropylortotitaničitanu. Následne sa oddestiluje vo vákuu pri približne 1 kPa (100 mbar) 10,8 g uvoľneného izopropanolu.

Príklad 5

19,6 g anhydridu kyseliny maleínovej suspendovaného v 46,8 g hydroxypropylmetakrylátu sa zohreje na 60 °C a jednu hodinu sa mieša pri tejto teplote. K zmesi sa pridá 12,0 g pentaeryttriakrylátu.

Po ochladení pod 35 °C sa v priebehu 10 minút prikvapká 23,4 g 70%-ného roztoku zirkóniumizopropylortotitaničitanu v izopropanole.

Zmes sa homogenizuje miešaním a ihneď sa aplikuje.

B) Aplikácia a vytvrdzovanie

Pred povrstvovaním sa k polymerizovateľnej zmesi pridá ako fotoiniciátor vždy 5 % hmotn. benzyl dimetylketalu vztiahnuté na obsah spojiva a homogenizuje sa pomocou miešania.

Povlakové zmesi sa nanášajú pomocou odstredivky laku vždy 10 sekúnd podľa viskozity pri 500 až 1000 otáčkach za minútu na plech určený na

povrstvovanie v hrúbke vrstvy 1 až 2 μm a ožarujú sa pomocou UV-lampy, typ Ultra Jet 100 s výkonom 100 Watt na centimeter dĺžky žiarenia počas 3 minút.

Následne bol povrstvený plech podrobený počas 24 hodín testu v soľnej komore podľa DIN 5002155.

Výsledok

Na elektrolyticky ako aj na ponorom pozinkovanom („Galvalume“, Galfan“) oceľovom plechu nebola pozorovaná žiadna korózia.

Zmesi bez prídavku kovu vykazovali po tejto dobe veľkoplošnú tvorbu bielej hrdze prípadne čierne zafarbenie.

Takto je toto antikorózne pôsobiace povrstvenie v svojej výkonnosti rovnocenné systému obsahujúcemu chróm.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polymerizovateľná zmes na organické povrstvovanie kovových materiálov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje

- minimálne jednu soľ titánu, mangánu a/alebo zirkónu olefinicky nenasýtených polymerizovateľných karboxylových kyselín,
- prípadne jeden ďalší alebo viaceré ďalšie olefinicky nenasýtené komonoméry,
- minimálne jeden iniciátor radikálovej polymerizácie.

2. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že olefinicky nenasýtená karboxylová kyselina je zvolená z kyseliny akrylovej, kyseliny metakrylovej, kyseliny itakonovej, kyseliny krotonovej, kyseliny maleínovej, poloesteru kyseliny maleínovej, kyseliny fumarovej, poloesteru kyseliny fumarovej, reaktívnych makromonomérov obsahujúcich karboxylové skupiny alebo ich zmesi.

3. Zmes podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že komonomér alebo komonoméry sú zvolené z hydroxyetyl(meta)krylátu, hydroxypropyl(meta)krylátu, hydroxybutyl(meta)krylátu, C₁-C₈-alkyl(meta)krylátov a/alebo olefinicky nenasýtených karboxylových kyselín podľa nároku 2 alebo ich zmesi.

4. Zmes podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že minimálne jeden iniciátor je aktivovateľný žiarením.

5. Spôsob výroby zmesi podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že monoméry prípadne s prídavkom stabilizátorov sú navzájom miešané až do homogenity a následne sa pridá iniciátor/iniciátory.

6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že soľ/soli titánu, mangánu a/alebo zirkónu olefinicky nenasýtených karboxylových kyselín sa produkujú *in situ*, pričom sa rozpustia zodpovedajúce oxidy, hydroxidy, alkoholáty, uhličitaný a/alebo β-dikarboxylové zlúčeniny kovov v karboxylovej/karboxylových kyselinách, prípadne pri zohrievaní.

7. Spôsob povrstvovania kovových materiálov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa nasledujúce podstatné kroky:

- čistenie a odmastenie pásovej ocele,
- oplach povrchu,
- povrstvenie povrchu zmesou podľa minimálne jedného z predchádzajúcich nárokov s hrúbkou vrstvy od 0,1 do 10 μm , výhodnejšie 0,5 až 5 μm a najmä 1 až 3 μm ,
- vytvrdenie povlaku termickou polymerizáciou, fotopolymerizáciou a/alebo polymerizáciou lúčom elektrónov.

8. Spôsob povrstvovania elektrochemicky alebo ponorom pozinkovanej pásovej ocele, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa nasledujúce podstatné kroky:

- čistenie a odmastenie pásovej ocele,
- oplach povrchu,
- povrstvenie povrchu zmesou podľa minimálne jedného z predchádzajúcich nárokov s hrúbkou vrstvy od 0,1 do 10 μm , výhodnejšie 0,5 až 5 μm a najmä 1 až 3 μm ,
- vytvrdenie povlaku termickou polymerizáciou, fotopolymerizáciou a/alebo polymerizáciou lúčom elektrónov.