

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238493**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **418966**

(22) Data zgłoszenia: **02.10.2016**

(51) Int. Cl.

**C23C 22/60 (2006.01)**

**C23C 22/83 (2006.01)**

**B05D 3/10 (2006.01)**

**B05D 7/14 (2006.01)**

(54) **Roztwór do wytwarzania warstwy konwersyjnej na ocynkowanych powierzchniach  
i sposób jego stosowania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**09.04.2018 BUP 08/18**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.08.2021 WUP 22/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO WIELOBRANŻOWE  
GALKOR SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Koronowo, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ SKOTNICKI, Koronowo, PL  
ANNA KAZIMIERSKA, Koronowo, PL  
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Janina Majchrzak**

**PL 238493 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest roztwór do wytwarzania warstwy konwersyjnej na ocynkowanych powierzchniach i sposób jego stosowania do wytworzenia warstwy konwersyjnej odpornej na korozję oraz zapewniającej organicznej powłoce malarskiej lepszą przyczepność.

Powszechnie znane są sposoby obróbki powierzchni metalowych, zwłaszcza cynku, w celu hamowania korozji i zwiększania przyczepności nanoszonych następnie powłok.

Znane metody przygotowania ocynkowanych powierzchni do malowania opisuje amerykańska norma [Surfaces for Painting, ASTM D 2092-95: Standard Guide for Preparation of Zinc-Coated (Galvanized) Steel]. Wśród metod chemicznych wymienione są takie metody jak: fosforanowanie cynkowe (wytworzenie konwersyjnej powłoki krystalicznej), chromianowanie z zastosowaniem Cr III (wytworzeniem amorficznej powłoki pasywnej), wodna obróbka chromianowo-organiczna, obróbka polimerowa bezchromianowa (wytworzenie filmu żywicy winylowej), wytworzenie kompleksowych warstw tlenkowych (z zastosowaniem alkalicznych roztworów zawierających jony metali ciężkich), obróbka polimerowa bezchromianowa (żywice poliakrylowe), fluorowo-tytanowa ( $H_2TiF_6$ ) lub fluorowo-cykonowa ( $H_2ZrF_6$ ).

Najczęściej stosowane roztwory zawierające chrom, na przykład znane z opisu patentowego PL 208 733, są uważane za bardzo skuteczne, jednakże ze względów środowiskowych intensywnie poszukuje się nowych, nietoksycznych substancji umożliwiających wytworzenie na powierzchni cynku warstwy konwersyjnej odpornej na korozję oraz zapewniającej organicznej powłoce malarskiej lepszą przyczepność.

Obecnie najlepszymi zamiennikami powłok chromianowych są powłoki uzyskiwane między innymi z roztworów związków organo-metalicznych, fluorku cyrkonu, fluorku tytanu lub silanów.

Z opisu patentowego PL 174294 znany jest bezchromianowy roztwór pasywujący zawierający organofosforany będące epoksyestrami kwasu fosforowego i kwasu fosfonowego, w stężeniu 0,5 do 10% wagowych w przeliczeniu na ciężar wodnego roztworu oraz jon fluorkowy lub chlorkowy, przy czym stosunek wagowy epoksyestru do jonów fluorkowych lub chlorkowych wynosi od 10:1 do 55:1.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr PL 352612 znana jest kompozycja wodna do przeciwkorozyjnej obróbki podłoża metalowego potraktowanego wstępnie warstwą powłoki ochronnej na bazie cynku, która ma postać wodnego roztworu na bazie silanu, zawierającego od 72 do 95% wagowo wody, od 0,5 do 10% wagowo silanu, od 0,5 do 3% wagowo kwasu borowego, od 0 do 3% wagowo kwasu fosforowego, od 1 do 10% wagowo poddanej mikronizacji krzemionki i od 0,1 do 3% wagowo środka zwilżającego, i gdzie ogólna suma procentów kwasu borowego i kwasu fosforowego nie przekracza około 5%.

Alkaliczny roztwór zawierający silany znany jest z polskiego zgłoszenia PL 316253, w którym warstwę konwersyjną tworzy się obrabiając powierzchnię cynku roztworem alkalicznym zawierającym rozpuszczony krzemian i/lub rozpuszczony glinian w stężeniu co najmniej 0,005 M, co najmniej 0,1% objętościowych silanu z organicznymi grupami funkcyjnymi i co najmniej 0,02% objętościowych środka sieciującego zawierającego dwie lub większą liczbę grup trialkoksylilowych.

Sposób polegający na obróbce powierzchni cynkowej organosilanem, z grupy amino, merkaptto lub epoksylanów, w postaci alkalicznego roztworu wodnego o pH powyżej 7, znany jest także ze zgłoszenia patentowego US 2015/0307996.

Istotą wynalazku jest roztwór wodny lub wodno-alkoholowy zawierający 0,1 do 10% diketonu o ogólnym wzorze, w którym R oznacza grupę alkilową zawierającą w łańcuchu od 1 do 20 atomów węgla, podstawioną lub niepodstawioną grupę benzyłową, podstawioną lub niepodstawioną grupę alkenyłową, zalkalizowany wodnym roztworem amoniaku, przy czym w roztworze wodno-alkoholowym stosuje się alkohol mieszający się z wodą, korzystnie izopropanol, metanol lub etanol.

Istotą wynalazku jest także sposób wytwarzania warstwy konwersyjnej na ocynkowanych powierzchniach, w którym na powierzchni cynku wytwarza się organiczną warstwę konwersyjną poprzez nanoszenie na nią przez co najmniej 5 sekund, roztworu wodnego lub wodno-alkoholowego zawierającego 0,1 do 10% diketonu o ogólnym wzorze, w którym R oznacza, grupę alkilową zawierającą, w łańcuchu od 1 do 20 atomów węgla, podstawioną lub niepodstawioną grupę benzyłową, podstawioną lub niepodstawioną grupę alkenyłową, zalkalizowanego wodnym roztworem amoniaku, przy czym w roztworze wodno-alkoholowym stosuje się alkohol mieszający się z wodą, korzystnie izopropanol, metanol lub etanol, a następnie po wysuszeniu, nanosi się ewentualnie powłokę ochronną, korzystnie farbę poliesterową.

Dotychczas do wytwarzania warstwy konwersyjnej na powierzchni cynku nie stosowano diketonów, w szczególności 3-podstawionych pochodnych 1,3-diketonów, które w środowisku alkalicznym mogą reagować z powierzchniowymi atomami cynku tworząc silne wiązania chelatowe poprzez atomy tlenu grupy 1,3-diketonowej, natomiast grupa organiczna przyłączona do węgla metylenowego 1,3-diketonu ma duże powinowactwo do organicznych powłok malarskich, większe niż hydrofilowa powierzchnia cynku. Wytworzenie pośredniej warstwy łączącej powierzchnię cynku z farbą, zwiększa jej przyczepność, a tym samym znacznie lepiej zabezpiecza powierzchnię metalu.

Okazało się, że do wytworzenia skutecznej warstwy konwersyjnej, chroniącej przed korozją, ale także zwiększającej przyczepność powłok malarskich, można zastosować wodne, amoniakalne roztwory zawierające 3-podstawione diketony o wzorze ogólnym, w którym R ma wyżej podane znaczenie. Związki te dobrze rozpuszczają się w alkoholach takich jak metanol, etanol, izopropanol. Są nierozpuszczalne w wodzie, ale roztwarzają się w roztworach wodnych po dodaniu wody amoniakalnej w wyniku deprotonowania enolowej formy diketonu za pomocą zasady (wodnego roztworu amoniaku).

Roztwór konwersyjny przygotowuje się w ten sposób, że do wody dodaje się diketon, który nie rozpuszcza się w wodzie, następnie mieszając dodaje się wody amoniakalnej do momentu rozpuszczenia się diketonu (znikają „tłuste” plamy). Można dodać 10 do 50% rozpuszczalnika mieszającego się z wodą (na przykład izopropanol). Dodanie do roztworu alkoholu pozwala na szybsze rozpuszczenie diketonu oraz po zakończeniu nakładania warstwy konwersyjnej skraca czas jej suszenia. Roztwór może być rozcieńczany wodą i stosowany jako kąpiel lub natrysk lub powlekanie wałkiem. Czas kontaktu powierzchni ocynkowanej z roztworem jest zależny od tego jakiej grubości warstwę zamierza się otrzymać oraz tym dłuższy im niższy procent zawartości w nim 1,3 beta-diketonu o ogólnym wzorze.

Roztwory według wynalazku zawierające 3-podstawione diketony o ogólnym wzorze 1 są nietoksyczne i nadają się do regeneracji.

Testy wykazały, że uzyskano trwałe i odporne powłoki malarskie bez zastosowania pasywacji chromianowej, a powstające ścieki są nietoksyczne i nadają się do regeneracji.

Sposób wg wynalazku ilustrują przykłady

**P r z y k ł a d 1** (porównawczy)

Detale stalowe po procesach odtłuszczania chemicznego, trawienia, odtłuszczania elektrochemicznego, dekapowania i aktywowania poddaje się procesowi elektrochemicznego nakładania powłoki cynkowej. Proces przeprowadza się zanurzeniowo w alkalicznej kąpeli o następującym składzie: wodorotlenek sodu 110–175 g/l, cynk 10–18 g/l, nośnik połysku – LUX SUPER GAL 301–1001 8–12 ml/l, dodatek blaskotwórczy – LUX SUPER GAL 301 – 2002B 0,25–3 ml/l oraz LUX SUPER GAL 301 – 4001 10–20 ml/l. Cynkowanie odbywa się w temperaturze kąpeli 30°C +/- 2°C, przy udziale prądu o gęstości 1 A/dm<sup>2</sup>. Następnie detale poddaje się płukaniu odzyskowemu i płukaniu w dwustopniowej kaskadzie, gdzie w przeciwpądzie w czasie 1 min, płucze się je wodą o temp. 15°C w strudze przepływu wody w ilości 100 l/h. Następnie ocynkowane detale poddaje się procesowi aktywacji powierzchni w kąpeli, którą stanowi 0,5% wodny roztwór kwasu azotowego z 0,5–1% dodatkiem komponentu PASIV AKTIV PLUS 900–889 w czasie 30–60 s i w temperaturze pokojowej.

W celu zabezpieczenia powłoki przed dalszymi reakcjami detale poddaje się procesowi pasywacji chromianowej poprzez zanurzenie w kąpeli, którą stanowi 3–4% wodny roztwór komponentu PASIV GAL 900–001. Proces prowadzi się w czasie od 15–60 s, w temperaturze od 20–40°C przy jednoczesnym napowietrzaniu kąpeli.

Następnie detale poddaje się płukaniu w przeciwpądzie wodą o temperaturze 15°C, w czasie zanurzenia 0,5–1 min i przeprowadza się płukanie wodą demineralizowaną o przewodności poniżej 100 µS/cm. Po czym detale poddaje się suszeniu w temperaturze 70°C w czasie 7–10 min.

Wysuszony detal pomalowano proszkowo farbą poliesterowo-epoksydową Akzo Nobel EL616G i poddano badaniom w komorze solnej.

Przeprowadzono podstawowy test odporności korozyjnej NSS w komorze solnej LIEBISCH, seria CONSTASAL, typu S – 400 MTR z udziałem solanki – wodnego roztworu chlorku sodu. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 9227:2012 „Badania korozyjne w sztucznych atmosferach. Badania w rozpylonej solance”. pH roztworu soli zostało doprowadzone do takiej wartości, aby pH rozpylonego roztworu, zbieranego wewnątrz komory do badań wynosiło od 6,5 do 7,2 w temperaturze 25°C ± 2°C. Detale poddano badaniu poprzez ich ekspozycję na mgłę solną o stężeniu 5%, stężenie NaCl w zbieranych skroplinach wyniosło 50 g/l ± 5 g/l. Próbkę zostały umieszczone pod kątem 20 ± 5°C od pionu. Temperatura wewnątrz komory oscylowała w następującym zakresie 35°C ± 2°C. Średnia szybkość zbierania skroplin dla poziomej powierzchni 80 cm<sup>2</sup> mieściła się w zakresie 1,5 ml/h ± 0,5 ml/h.

Następnie dokonano oceny odporności powłok na mgłę solną, która polegała na porównaniu cech wizualnych przed i po starzeniu. Na blaszkach zamieszczonych w komorze solnej oceniano zmiany korozyjne (spęcherzenie powłoki wg PN-EN ISO 4628-2:2005) po 120 h, 240 h, 528 h i 720 h testu – wyniki zamieszczono w tabeli nr 1.

Kolejno po zakończonym teście korozyjnym przeprowadzono ocenę mechaniczną utraty przyczepności powłoki metodą siatki nacięć zgodnie z normą PN-EN ISO 2409: 2008. W tym celu wykonano na próbkach siatkę 6x6 nacięć przecinających powłokę do podłoża. Zgodnie z wymaganiami normy dla powłok o grubości od 60 do 120  $\mu\text{m}$  na twardym podłożu wykonano nacięcia w odstępach 2 mm, za pomocą ręcznego noża jednoostrzowego. Następnie usunięto luźne fragmenty powłok za pomocą taśmy samoprzylepnej i dokonano klasyfikacji. Test przeprowadzono również dla nowo przygotowanych próbek po wyschnięciu farby bez testu starzeniowego w komorze solnej. Wyniki zostały zaprezentowane w tabeli nr 2.

#### P r z y k ł a d II (porównawczy)

Cynkowanie wykonano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że bezpośrednio po cynkowaniu elektrolitycznym, warstwę cynkową płucze się i suszy (bez dodatkowej aktywacji i pasywacji). Tak przygotowaną powierzchnię pomalowano farbą poliestrowo-epoksydową, a następnie wykonano testy w komorze solnej oraz ocenę mechaniczną utraty przyczepności powłoki metodą siatki nacięć. Wyniki zestawiono w tabeli 1 oraz tabeli 2.

#### P r z y k ł a d III (ogólny)

Przygotowano roztwór do pasywacji powierzchni cynku w następujący sposób: odmierzoną ilość 3-podstawionego diketonu o ogólnym wzorze 1, rozpuszczono w 90  $\text{cm}^3$  izopropanolu, a następnie dodano 5  $\text{cm}^3$  stężonego, wodnego roztworu amoniaku (gęstość 0,950  $\text{g/cm}^3$ ) oraz 5  $\text{cm}^3$  wody demineralizowanej. Otrzymany roztwór był alkaliczny, o wyraźnie wyczuwalnym zapachu amoniaku.

#### P r z y k ł a d IV

Cynkowanie prowadzi się analogicznie jak w przykładzie I, z tym że bezpośrednio po cynkowaniu elektrolitycznym i płukaniu, na powierzchni cynku wytwarza się organiczną warstwę konwersyjną poprzez natryskiwanie na powierzchnię cynku roztworu otrzymanego według przykładu III, w którym użyto 2 g 3-podstawionego diketonu o ogólnym wzorze 1, gdzie R oznacza grupę allilową. Po naniesieniu roztworu, powierzchnie detali wysuszono w suszarce w temperaturze 100°C. Tak przygotowaną powierzchnię pomalowano farbą poliestrowo-epoksydową, a następnie wykonano testy w komorze solnej oraz dokonano oceny mechanicznej utraty przyczepności powłoki metodą siatki nacięć. Wyniki zestawiono w tabeli 1 oraz tabeli 2.

#### P r z y k ł a d V

Powłokę konwersyjną na powierzchni cynku wykonano analogicznie jak w przykładzie IV, stosując roztwór otrzymany według przykładu III przez rozpuszczenie 2 g 3-podstawionego diketonu o ogólnym wzorze 1, gdzie R oznacza grupę benzylową, w 100  $\text{cm}^3$  roztworu składającego się z 45  $\text{cm}^3$  izopropanolu, 5  $\text{cm}^3$  stężonego, wodnego roztworu amoniaku oraz 50  $\text{cm}^3$  wody demineralizowanej.

Tak przygotowaną powierzchnię po wysuszeniu pomalowano farbą poliestrowo-epoksydową, a następnie wykonano testy w komorze solnej oraz ocenę mechaniczną utraty przyczepności powłoki metodą siatki nacięć. Wyniki zestawiono w tabeli 1 oraz tabeli 2.

#### P r z y k ł a d VI

Powłokę konwersyjną na powierzchni cynku wykonano analogicznie jak w przykładzie IV, stosując roztwór otrzymany jak w przykładzie III przez rozpuszczenie 1 g 3-podstawionego diketonu o ogólnym wzorze 1, gdzie R oznacza grupę izobutyłową (2-metylopropylową), w 100  $\text{cm}^3$  wody demineralizowanej. Po wysuszeniu powierzchnię pomalowano farbą poliestrowo-epoksydową, a następnie wykonano testy w komorze solnej oraz ocenę mechaniczną utraty przyczepności powłoki metodą siatki nacięć uzyskując wyniki podobne do uzyskanych w przykładach IV i V.

Tabela 1

| Przykład nr | Spęcherzenie powłoki, Klasyfikacja wg normy PN-EN ISO 4628- 2:2005 |           |           |           |
|-------------|--------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|             | 120 godz.                                                          | 240 godz. | 528 godz. | 720 godz. |
| I           | Bez zmian                                                          | 2(S3)     | 2(S4)     | 3(S5)     |
| II          | Bez zmian                                                          | Bez zmian | 2(S4)     | 2(S5)     |
| IV          | Bez zmian                                                          | Bez zmian | Bez zmian | 2(S4)     |
| V           | Bez zmian                                                          | Bez zmian | 2(S2)     | 2(S4)     |

Tabela 2

| Czas / Przykład nr        | Przyczepność powłoki. Klasyfikacja wg normy PN-EN ISO 2409 |    |    |   |
|---------------------------|------------------------------------------------------------|----|----|---|
|                           | I                                                          | II | IV | V |
| Po wyschnięciu farby      | 0                                                          | 0  | 0  | 0 |
| Po 720 h w komorze solnej | 2                                                          | 1  | 0  | 1 |

### Zastrzeżenia patentowe

1. Roztwór do wytwarzania warstwy konwersyjnej na ocynkowanych powierzchniach **znamienny tym**, że stanowi go roztwór wodny lub wodno-alkoholowy zawierający 0,1 do 10% diketonu o ogólnym wzorze, w którym R oznacza, grupę alkilową zawierającą, w łańcuchu od 1 do 20 atomów węgla, podstawioną lub niepodstawioną grupę benzyłową, podstawioną lub niepodstawioną grupę alkenylową, zalkalizowany wodnym roztworem amoniaku, przy czym w roztworze wodno-alkoholowym stosuje się alkohol mieszający się z wodą, korzystnie izopropanol, metanol lub etanol.
2. Sposób wytwarzania warstwy konwersyjnej na ocynkowanych powierzchniach **znamienny tym**, że na powierzchni cynku wytwarza się organiczną warstwę konwersyjną poprzez nanoszenie na nią przez co najmniej 5 sekund, roztworu wodnego lub wodno-alkoholowego zawierającego 0,1 do 10% diketonu o ogólnym wzorze, w którym R oznacza, grupę alkilową zawierającą, w łańcuchu od 1 do 20 atomów węgla, podstawioną lub niepodstawioną grupę benzyłową podstawioną lub niepodstawioną grupę alkenylową zalkalizowanego wodnym roztworem amoniaku, przy czym w roztworze wodno-alkoholowym stosuje się alkohol mieszający się z wodą korzystnie izopropanol, metanol lub etanol, a następnie po wysuszeniu, nanosi się ewentualnie powłokę ochronną korzystnie farbę poliestrową.

## Rysunek

