

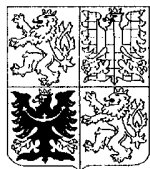
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1868

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.11.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19751153**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.04.2001**

(Věstník č. 4/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/07161**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/25897**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 23 C 22/02

C 09 D 4/00

(71) Přihlašovatel:

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN, Düsseldorf, DE;

(72) Původce:

Schieferstein Ludwig, Ratingen, DE;
Gorzinski Manfred, Düsseldorf, DE;
Küpper Stefan, Hilden, DE;
Fischer Herbert, Düsseldorf, DE;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Materiály pro výrobu povlaků

(57) Anotace:

Polymerovatelné materiály pro tvorbu organických povlaků na kovových částech obsahují alespoň jednu sůl olefinicky nenasycené polymerovatelné karboxylové kyseliny s titanem, manganem a/nebo zirkonem, popř. jeden nebo více dalších olefinicky nenasycených komonomerů, a alespoň jeden iniciátor radikálové polymerace.

CZ 2000 - 1868 A3

Materiály pro výrobu povlaků

Oblast techniky

Vynález se týká polymerních materiálů pro tvorbu organických povlaků na kovových částech, způsobu výroby těchto materiálů a způsobu, jímž je možno pomocí těchto materiálů opatřit ocel ochranným povlakem.

Dosavadní stav techniky

V průmyslu zpracování kovů, zvláště při výrobě vozidel a různých přístrojů, je nezbytné kovové části výrobků chránit před korozi. Podle dosavadního stavu techniky se plechy ve válcovně nejprve opatří vrstvou ochranného oleje proti korozi a před tvářením a lisováním, popř. ještě tukem pro tažení. Pak se části pro karosérie, části karosérie nebo části přístrojů vylisují a dále tvarují. Po ukončení těchto postupů se díly spojí svařením, obrubováním nebo tmelením, načež se čistí a po ukončeném čištění následuje povrchové zpracování pro ochranu proti korozi. Tato ochrana proti korozi obvykle spočívá ve fosfátování a zpravidla také chromátování, po ukončení těchto postupů se nanáší první vrstva laku, často ponořením do galvanizační lázně. To se provádí zejména v případě karosérií pro automobily, na něž se pak nanáší řada dalších vrstev laku.

V poslední době se stále častěji ocelové plechy podrobují povrchovému zpracování již ve stavu, kdy jsou navinuty na válcích vzhledem k tomu, že tímto postupem je možno zjednodušit řadu pracovních stupňů. Při tomto postupu je možno kontinuálně předběžně zpracovávat a popř. nanášet také organické vrstvy již ve válcovně na plech, navinutý na válcích. Při tomto postupu také dochází k podstatné úspoře energie. Mimo to je zapotřebí použít menší množství

chemických látek a vody, takže se snižuje množství odpadní vody. Pro zlepšenou ochranu ocelových plechů proti korozi je dnes k dispozici celá řada prostředků, plechy je např. možno pozinkovat, opatřit vrstvou hliníku, apod. Na takto zpracované plechy ve formě pásu se pak přímo nanáší vrstva, která plechy chrání proti korozi. Podstatným požadavkem na kvalitu takto zpracovaných pásů plechu pro výrobu karosérií nebo částí přístrojů, je dobré přilnutí laku a dobrá ochrana proti korozi. Při běžném zpracování se užívají produkty s obsahem chromu ke zvýšení ochrany proti korozi a k lepšímu přilnutí laku. Při použití alkalické pasivace, fosfátování oceli působením fosfátu zinečnatého nebo fosfátů železa nebo při zpracování pozinkovaných plechů produkty s obsahem kyseliny chromové, může být zapotřebí použít ještě následnou pasivaci k dosažení požadované ochrany proti korozi. Odpadní vody, vznikající při těchto postupech je nutno nákladně čistit a dále zpracovávat. Mimo to je nutno dbát při dopravě a zacházení s chemickými látkami s obsahem 6mocného chromu zcela zvláštních ochranných opatření.

V prvním stupni zpracování odpadních vod je nutno odstranit chromové sloučeniny, které je možno znovu použít při dalším postupu. Pak není zapotřebí provádět další oplachování plechů.

V poslední době se při předběžném zpracování plechů již neužívají sloučeniny chromu a postupy jsou založeny na vodných roztocích solí titanu s obsahem fluoridů, v některých případech tyto roztoky obsahují jako hlavní složku také organické polymery. Mimo to mohou tyto roztoky obsahovat soli kovů, jako manganu, kobaltu, niklu nebo zinku ve formě fosfátů a silikátů. Jako organické složky se užívají chelatační polymery, jako polyakryláty nebo deriváty polyvinylfenolu. Účelem použití těchto chelatačních polymerů je tvorba komplexní s kovovými ionty vzhledem k tomu, že takové komplexy jsou ve vodné fázi stálé. Systémy tohoto typu, neobsahující chrom byly popsány

např. v patentových spisech EP 178020, EP 469034 nebo EP 555383. Postup podle posledně uvedeného spisu popisuje použití systémů, prostých chromu při dosažení dobré ochrany proti korozi, nevýhodou tohoto postupu je, že je zapotřebí použít velmi kyselé roztoky při vysoké koncentraci fluoridových iontů.

Bylo by tedy za potřebí mít k dispozici prostředek pro předběžné zpracování plechů tak, aby při dobré ochraně proti korozi byl tento prostředek prostý chromu, neobsahoval by silné kyseliny ani vysokou koncentraci fluoridových iontů. Složky takového roztoku by se měly nacházet ve formě homogenní směsi v průběhu výroby, transportu, skladování i použití a nemělo by docházet k oddělování jednotlivých složek ze směsi.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří materiály pro výrobu povlaků na kovových částech ve formě polymerovatelné směsi pro tvorbu organického povlaku, tyto materiály obsahují alespoň jednu sůl olefinicky nenasycené polymerovatelné karboxylové kyseliny s titanem, manganem a/nebo zirkonem, popř. jeden nebo větší počet dalších olefinicky nenasycených komonomerů a nejméně jeden iniciátor radikálové polymerace.

Součástí vynálezu tvoří také způsob výroby svrchu uvedeného materiálu pro tvorbu organických vrstev a způsob zpracování ocelových pásů pomocí takového materiálu.

Z olefinicky nenasycených polymerovatelných karboxylových kyselin jsou pro tvorbu odpovídajících solí titanu, manganu nebo zirkonu vhodné všechny známé olefinicky nenasycené karboxylové kyseliny, schopné homopolymerace a/nebo kopolymerace. Jde

zejména o kyselinu akrylovou, methakrylovou, itakonovou, krotonovou, maleinovou, hemiester kyseliny maleinové, tzn. ester, v němž je jedna karboxylová skupina esterifikována alkylovým zbytkem, kyselinu fumarovou nebo její hemiester, je však možno použít také reaktivní makromonomery nebo směsi uvedených kyselin s obsahem karboxylových skupin. Pod pojmem „makromonomer“ se ve smyslu vynálezu rozumí oligomery nebo polymery s funkčními koncovými skupinami. Na těchto skupinách pak mohou probíhat polymerační reakcí. Jde tedy v zásadě o makromolekulární monomery. Zpravidla obsahují tyto makromonomery jako koncové skupiny nenasycené meziuhlíkové vazby, jde tedy o vinylové, akrylové, methakrylové nebo styrylové skupiny.

Mimo to může uvedený materiál obsahovat další kopolymerovatelné komonomery, jako hydroxyethylakrylát, hydroxyethylmethakrylát, hydroxypropylakrylát, hydroxypropylmethakrylát, hydroxybutylakrylát, hydroxybutylmethakrylát, alkylakryláty nebo alkylmethakryláty s alkylovými částmi vždy o 1 až 8 atomech uhlíku nebo jakoukoliv se svrchu uvedených nenasycených karboxylových kyselin ve volné formě. Část uvedených komonomerů s hydroxylovými funkčními skupinami může být také nahrazena hemiesterem polyethylenglykolu s olefinicky nenasycenými polymerovatelnými karboxylovými kyselinami.

Materiály podle vynálezu dále obsahují nejméně jeden iniciátor k zahájení radikálové polymerace. Vytvrzení nanesené vrstvy probíhá polymerací působením tepla, světla a/nebo proudu elektronů. Zvláště výhodná je fotopolymerace, přičemž materiály, vytvrditelné tímto způsobem obsahují také fotoiniciátor. Je možno použít jakýkoliv z běžně dodávaných fotoiniciátorů. Výsledné směsi obsahují takový iniciátor v množství 0,1 až 20, s výhodou 2 až 12 a zvláště 3 až 8 % hmotnostních.

Jako příklad vhodných fotoiniciátorů je možno uvést benzoiny, benzoinalkylethery, benziketaly, jako benzildimethylketal, deriváty acetofenonu, jako dialkylacetofenon, dichlor acetofenon a trichloracetofenon. Jako příklad běžně dodávaných fotoiniciátorů uvedeného typu lze uvést Irgacure 651 nebo 907 (Ciba Geigy).

Kromě uvedených fotoiniciátorů nebo místo nich mohou materiály podle vynálezu obsahovat také volné iniciátory tvorby radikálů typu peroxidu, jako je benzylperoxid nebo ve formě azosloučenin jako 2,2'-azobisisobutylnitril. V případě polymerace, probíhající výlučně za tepla, nemusí materiály samozřejmě obsahovat žádný fotoiniciátor.

Polymerovatelné materiály podle vynálezu obsahují takové množství solí olefinicky nenasycených karboxylových kyselin s titanem, manganem a/nebo zirkonem, že výsledný povlak obsahuje kov v množství 0,5 až 15, s výhodou 1 až 8 % hmotnostních, komonomer v množství až 90 % hmotnostních a iniciátor v množství 2 až 10 % hmotnostních.

V případě použití alkylakrylátů a/nebo alkylmethakrylátů jako komonomerů jsou výhodnější směsi, v nichž se sloučeniny s delším alkylovým řetězcem nacházejí v menším množství. Mimo to byla při použití alkylových řetězců s delším řetězcem, pozorována snížená ochrana proti korozi. Zpravidla by měl být podíl alkylakrylátů, např. 2-ethylhexylakrylátu podstatně nižší než 50 %, vztaženo na komonomery s funkčními karboxylovými skupinami a/nebo hydroxyskupinami.

Polymerovatelné směsi solí kyseliny akrylové a metakrylové s titanem, manganem nebo zirkonem a dalších komonomerů typu akrylátu nebo methakrylátu jsou zásadně známé. Např. patentový spis

DE 2943566 popisuje způsob výroby iontově zesítilné plastické hmoty na bázi kyseliny akrylové, podle tohoto spisu obsahuje směs monomerů 0,1 až 50 % hmotnostních nejméně jedné soli nenasycené polymerovatelné karboxylové kyseliny s kovem. Výsledné materiály se polymerují za tepla ve hmotě. Popisuje se, že polymery uvedeného typu mají zvýšenou teplotu měknutí a vyšší stálost proti rozkladu působením tepla ve srovnání s nezesíťenými polymery.

Mezinárodní patentová přihláška WO 89/01952 popisuje bezbarvý průhledný polymerní materiál, určený zejména pro optické účely a vytvořený radikálovou polymerací monomerní směsi, obsahující až 20 % hmotnostních akrylátu zirkoničitého.

V EP-A-518609 se popisuje film, který je možno nanášet na polymerní substrát a který je tvořen vytvrzenou vrstvou. Povlaky se nanášejí z rozpouštědla a směs pro nanášení povlaku obsahuje komonomery, tvořené mimo jiné akryláty kovů, zejména je uváděn diakrylát zinku. Povlak se vytváří fotopolymerací.

Žádný ze svrchu uvedených dokumentů se netýká polymerovatelných materiálů pro vytváření organických povlaků na kovových částech přímo ve válcovnách.

Materiály podle vynálezu mohou dále obsahovat ještě běžné přísady, jako prostředky pro snadnější leštění a přísady, napomahající snadnějšímu dalšímu zpracování takto povrstvených ocelových materiálů. Zásadním požadavkem na další přísady je, aby tyto přísady nerušily zesíťení monomerů.

Organické prostředí pro polymeraci je tak polární, že umožňuje reakci kovových složek pro tvorbu solí na povrchu oceli. Tyto reakce solí titanu, manganu a/nebo zirkonu na povrchu oceli, popř. na

pozinkované oceli chrání tento materiál proti korozi. Při tom je velmi výhodné, že při způsobu podle vynálezu dochází k nanesení dostatečného množství kovu pro ochranu proti korozi a současně pouze k nanesení malého množství balastních látek, které nepřispívají k ochraně proti korozi.

Při výrobě materiálu podle vynálezu je možno postupovat různým způsobem. Je možno vytvořit soli olefinicky nenasycených polymerovatelných karboxylových kyselin s titanem, manganem a/nebo zirkonem v odděleném stupni a pak rozpustit zbývající komonomery. Na konec je možno přidat iniciátory.

Při výhodném provedení způsobu podle vynálezu se postupuje tak, že se soli nenasycených karboxylových kyselin s titanem, manganem a/nebo zirkonem vytvoří in situ tak, že se jako předloha užije odpovídající karboxylová kyselina a pak se v roztoku této kyseliny rozpustí odpovídající oxidy, hydroxidy, alkoxidy, uhličitany, a/nebo beta-dikarboxylové sloučeniny kovů za případného zahřátí. Popř. je pak možno uvolněné alkoholy nebo beta-dikarboxylové sloučeniny odstranit ze směsi destilací, popř. ve vakuu. Tyto složky však mohou také být v materiálu ponechány.

Materiály podle vynálezu jsou v podstatě prosté organických rozpouštědel. To však neznamená, že by nemohly obsahovat malé množství alkoholů, beta-dikarboxylových sloučenin nebo jiných těkavých organických složek v malém množství.

Materiály podle vynálezu se nanášejí na ocelové plechy v množství, dostatečném pro vytvoření vrstvy s tloušťkou 0,5 až 10, s výhodou 1 až 3 mikrometry.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady. V těchto příkladech jsou všechny podíly hmotnostní včetně procentuálních údajů, pokud není výslovně uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

A) Výroba polymerovatelných materiálů

Příklad 1

14,3 g isopropylortotitanátu titanu v isopropanolu, 14,5 g kyseliny akrylové a 66,9 g hydroxyethylakrylátu se při teplotě místnosti zpracuje na homogenní směs pro tvorbu povlaku.

Příklad 2

40,9 g anhydridu kyseliny maleinové se uvede do suspenze ve 48,5 g hydroxyethylakrylátu, směs se zahřeje na 90 °C a při této teplotě se jednu hodinu míchá. Pak se v průběhu 10 minut po kapkách přidá 16,3 g isopropylortotitanátu titanu. Na konec se uvolnění isopropanol oddělí ve vakuu v množství 5,7 g při podtlaku 50 mbar.

Příklad 3

37,6 g anhydridu kyseliny maleinové se uvede do suspenze ve 44,7 g hydroxyethylakrylátu, směs se zahřeje na 90 °C a při této teplotě se hodinu míchá. Pak se v průběhu 10 minut po kapkách přidá 27,3 g isopropylortotitanátu titanu. Na konec se ve vakuu při tlaku 50 mbar oddestiluje 9,6 g uvolněného isopropanolu.

Příklad 4

23,6 g anhydridu kyseliny maleinové se uvede do suspenze ve 70,1 g hydroxyethylakrylátu, směs se zahřeje na 60 °C a při této teplotě se hodinu míchá. Pak se v průběhu 10 minut přidá 17,1 g isopropylortotitanátu titanu. Na konec se ve vakuu při tlaku 100 mbar oddestiluje 10,8 g uvolněného isopropanolu.

Příklad 5

19,6 g anhydridu kyseliny maleinové se uvede do suspenze ve 46,8 g hydroxypropylmethakrylátu, směs se zahřeje na 60 °C a při této teplotě se jednu hodinu míchá. Pak se ke směsi přidá 12,0 g pentaerythrittriakrylátu. Po zchlazení na teplotu nižší než 35 °C se v průběhu 10 minut přidá 23,4 g roztoku isopropylortotitanátu zirkonu s koncentrací 70 % v isopropanolu, roztok se přidává po kapkách. Směs se pak homogenizuje promícháním a nanáší se na kovové části.

B) Aplikace a vytvrzení

Před tvorbou povlaku se k polymerovatelné směsi přidá vždy 5 % hmotnostních benzyldimethylketalu, vztaženo na obsah pojiva, jde o fotoiniciátor, který se do směsi homogenně promíchá.

Výsledný materiál pro tvorbu povlaku se pak nanáší na plech v závislosti na viskozitě 10 sekund při 500 až 1000 otáčkách za minutu pomocí lakovací odstředivky v tloušťce 1 až 2 mikrometry, načež se ozařuje UV-lampou typu Ultra Jet 100 s výkonem 100 W na cm. Ozařování trvá 3 minuty.

Plech, opatřený uvedeným povlakem, se pak podrobí na dobu 24 hodin zkoušce s postřikem solným roztokem podle normy DIN 5002155.

Výsledky

Na plechu, který byl opatřen uvedeným povlakem elektrolyticky (Galvalume, Galfan) nebylo možno pozorovat žádnou korozi.

V případě, že ke tvorbě povlaku byly užity materiály, které neobsahovaly kovy, došlo po uvedené době k velkoplošným bílým skvrnám nebo skvrnám různého zbarvení.

S výsledků je zřejmé, že kvalita takto získaného povlaku odpovídá kvalitě, kterou je možno dosáhnout při použití systémů s obsahem chromu.

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Materiály pro výrobu povlaků, zejména polymerovatelné materiály pro tvorbu organických povlaků na kovových částech, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují
 - alespoň jednu sůl olefinicky nenasycené polymerovatelné karboxylové kyseliny s titanem, manganem a/nebo zirkonem,
 - popř. jeden nebo větší počet dalších olefinicky nenasycených komonomerů a
 - alespoň jeden iniciátor radikálové polymerace.

2. Materiály podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se olefinicky nenasycené karboxylové kyseliny volí ze skupiny kyseliny akrylové, methakrylové, itakonové, kretonové, maleinové, hemiesteru kyseliny maleinové, kyseliny fumarové, hemiesteru kyseliny fumarové, makromonomerů s obsahem reaktivních karboxylových skupin a směsí těchto látek.

3. Materiály podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se komonomer volí ze skupiny hydroxyethyl(meth)akrylát, hydroxypropyl(meth)akrylát, hydroxybutyl(meth)akrylát, alkyl(meth)akryláty o 1 až 8 atomech uhlíku v alkylové části a/nebo olefinicky nenasycené karboxylové kyseliny podle nároku 2 nebo směsí těchto látek.

4. Materiály podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují nejméně jeden iniciátor, aktivovatelný zářením.

5. Způsob výroby materiálů podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se monomery popř. spolu se stabilizátory zpracují za míchání na homogenní směs, načež se přidá alespoň jeden iniciátor.

6. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že se sůl olefinicky nenasycené karboxylové kyseliny s titanem, manganem a/nebo zirkonem vytvoří in situ, přičemž se odpovídající oxidy, hydroxidy, alkoxidy, uhličitany a/nebo beta-dikarboxylové sloučeniny svrchu uvedených kovů rozpustí v roztoku uvedených karboxylových kyselin za případného zahřátí.

7. Způsob povlákání kovových částí, vyznačující se tím, že se

- pás oceli čistí a zbaví tuku,
- povrch pásu se opláchne,
- na povrch se nanáší materiál podle některého z nároků 1 až 4, v tloušťce 0,1 až 10, s výhodou 0,5 až 5 a zvláště 1 až 3 mikrometry,
- vrstva se vytvrdí působením tepla, světelného záření a/nebo proudu elektronů polymerací.

8. Způsob povlákání elektrolyticky nebo ponořením do taveniny pozinkovaného pásu oceli, vyznačující se tím, že se

- pás oceli čistí a zbaví tuku,
- povrch pásu se opláchne,
- na povrch se nanáší materiál podle některého z nároků 1 až 4, v tloušťce 0,1 až 10, s výhodou 0,5 až 5 a zvláště 1 až 3 mikrometry,
- vrstva se vytvrdí působením tepla, světelného záření a/nebo proudu elektronů polymerací.

Zastupuje: