

(19)



(10) **LT 2000 047 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2000 047**

(51) Int. Cl. (2006): **B05D 3/06**

(22) Paraiškos padavimo data: **2000 06 05**

C09D 4/00

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2000 12 27**

C09D 4/02

C23C 22/00

C23C 22/02

C23C 26/00

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/EP98/07161**

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1998 11 10**

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2000 06 05**

(30) Prioritetas: **19751153.8, 1997 11 19, DE**

(71) Pareiškėjas:

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseldorf, DE

(72) Išradėjas:

Ludwig SCHIEFERSTEIN, DE

Manfred GORZINSKI, DE

Stefan KUEPPER, DE

Herbert FISCHER, DE

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

—

(54) Pavadinimas:

Polimerizuojamos, neturinčios chromo, organinės raizgininio padengimo terpės

(57) Referatas:

Polimerizuojamos kompozicijos, kuriose yra olefininių nesočiųjų polimerizuojamų karboksirūgščių titano, mangano ir/arba cirkonio druskų ir kitų olefininių nesočiųjų komonomerų bei radikalinės polimerizacijos iniciatoriaus, yra tinkamos metalinių medžiagų raizgininiam padengimui organine medžiaga. Tokie nevandeniniai metalų padengimai suteikia galimybę preliminarai apdoroti plieno medžiagas nenaudojant chromo ir gaunant puikias antikoroazines jų savybes.

POLIMERIZUOJAMOS, NETURINČIOS CHROMO, ORGANINĖS RAIZGINIO PADENGIMO TERPĖS

Šis išradimas yra susijęs su polimerizuojamomis kompozicijomis, skirtomis metalinių dirbinių medžiagų padengimui organine medžiaga, su jų pagaminimo būdais ir su plieno raizginio padengimo būdu.

Metallų apdirbimo pramonėje, ypatingai automobilių ir aparatų arba prietaisų gamyboje, gaminių sudėtinės dalys turi būti apsaugotos nuo korozijos. Pagal įprastą technikos būklę skardos valcavimo ceche iš pradžių padengiamos apsaugančia nuo korozijos alyva ir prieš formavimą ir lakštinį šampavimą, esant reikalui, sutepamos tempimo riebalais. Po to transporto priemonių arba prietaisų gamyboje atitinkamai suformuoti skardos gabalai kėbulams, kėbulo dalims arba prietaisams iškertami presais ir panaudojant minėtus tempimo riebalus arba alyvas formuojami išduobimo būdu. Po to paprastai eina surinkimas panaudojant suvirinimą ir/arba krašto atriėtimą, ir/arba klįjavimą, o po jo seka daug kainuojantys valymo etapai, susiė su paviršių paruošimu apsaugojimui nuo korozijos. Tokį paruošiamąjį paviršiaus apdirbimą apsaugojimui nuo korozijos sudaro apdirbimas fosfato ir dažniausiai chromato rūgštimis, ir ant šio paviršiaus uždengiamas pirmasis lako sluoksnis dažniausiai panaudojant lako elektronusodinimą ant sudedamosios dalies. Paprastai po šio pirmojo lako sluoksnio elektronusodinimo, ypatingai automobilių kėbulų atveju, toliau seka padengimas keletu kitų lako sluoksnių.

Vėlesniais laikais plieninių skardų paruošiamajam apdirbimui išsikovojo pripažinimą taip vadinamas raizginio padengimo būdas, nes šis raizgininis padengimas labai supaprastina technologinį procesą. Kartu su tuo nepertraukiamame paruošiamojo apdirbimo būde, esant reikalui, taip pat panaudojamas padengimas organine medžiaga jau ant juostinio plieno valcavimo ceche. Panaudojant toki juostos padengimą galima žymiai sutaupyti energiją. Be to, reikia mažiau chemikalų ir gryno vandens ir

sumažėja atidirbusio vandens kiekis. Geresnei plieninių skardų apsaugai nuo korozijos šiandien yra daugybė juostinio plieno paviršiaus apsaugojimo būdų, kaip antai cinkavimas panardinant į išlydytą cinką, elektrolitinis cinkavimas, galvaninis švinavimas, aliuminiavimas. Šios tokiais metalais padengtos juostos tiesiai po pagaminimo turi apsaugą nuo korozijos. Esminis kokybės rodiklis iš šių plieno juostų gaminamoms transporto priemonėms arba prietaisams yra gera lako adhezija ir apsauga nuo korozijos. Įprastuose paruošiamojo apdirbimo būduose naudojant raizgininį padengimą iki šiol vis dar neatsisakoma nuo chromo turinčių produktų panaudojimo apsaugos nuo korozijos ir lako adhezijos pagerinimui. Norint pasiekti norimą apsaugojimą nuo korozijos taip pat yra reikalinga naudoti būdus, tokius kaip šarminis pasyvavimas, plieno arba cinkuotos plieno juostos cinko arba geležies fosfatavimas chromo rūgšties turinčiais produktais paskesniajam pasyvavimui. Naudojant šiuos būdus, likęs atidirbęs vanduo turi būti perdirbamas brangiai kainuojančiais būdais ir pašalinamas. Be to, darbas su chromu(VI) turinčiais chemikalais, gaminant paruošiamojo apdirbimo produktus, jų transportas ir jų panaudojimas reikalauja ypatingų atsgumo priemonių.

Pirmas žingsnis norint išvengti atidirbusio vandens buvo sukūrimas produktų chromo rūgšties pagrindu, kurie rado naują pritaikymo būdą, atsisakant plovimo vonių; šie būdai yra žinomi "no-rinse" pavadinimu.

Pastaruoju metu buvo sukurtas bechromis "no-rinse" paruošiamojo apdirbimo būdas, kuris remiasi fluoridų turinčių titano druskų vandeniniais rūgščiais tirpalais bei organiniais polimerais, kurie yra pagrindinė sudedamoji dalis. Be to juose gali būti metalų jonų, tokių kaip mangano, kobalto, nikelio arba cinko jonai, bei fosfatų ir silikatų. Kaip organinės sudedamosios dalys buvo panaudoti chelatus sudarantys polimerai, tokie kaip poliakrilatai arba polivinilfenolio dariniai. Pagrindinis šių chelatus sudarančių polimerų vaidmuo yra sudaryti stabilius kompleksus su metalų jonais vandeninėje fazėje. Tokios neturinčios chromo sistemos yra aprašytos, pavyzdžiui, EP 178020, EP 469034 arba EP 555383. Nors pastarasis būdas suteikia galimybę panaudoti chromo neturinčias sistemas gaunant gerą apsaugą nuo korozijos, tačiau jų neigiamas bruožas yra tas, kad jas galima naudoti tik iš labai rūgščių tirpalų ir jos reikalauja labai didelės fluorida jonų koncentracijos.

Taigi išlieka poreikis sukurti paruošiamojo apdirbimo priemonę ir paruošiamojo apdirbimo būdą, kuris suteiktų galimybę neturinčiam chromo paruošiamajam apdorojimui, gaunant gerą apsaugojimą nuo korozijos ir išvengiant stiprių rūgščių ir didelių fluoro koncentracijų. Tuo pačiu sudedamosios dalys turi būti paskirstytos daugiausia homogeninėje kompozicijoje, kad gaminimo, transportavimo, laikymo ir vartojimo metu būtų išvengta maišymo.

Tokio uždavinio sprendimą pagal šį išradimą nusako patento apibrėžtis. Į ją įeina iš esmės paruošta polimerizuojama kompozicija metalinių dirbinių medžiagų padengimui organine medžiaga, kurioje yra bent viena olefininės nesočiosios polimerizuojamos karboksirūgšties titano, mangano ir/arba cirkonio druska, bent vienas kitas olefininis nesotusis komonomeras, bei bent vienas radikalinės polimerizacijos iniciatorius nevandeninėje sistemoje.

Kitas šio išradimo objektas yra minėtos kompozicijos padengimui organine medžiaga pagaminimo būdas bei juostinio plieno raizginių padengimo būdas.

Olefininėmis nesočiomis polimerizuojamomis karboksirūgštimis atitinkamoms titano, mangano arba cirkonio druskoms generuoti tinka visos žinomos olefininės nesočiosios karboksirūgštys, kurios gali būti homo- ir/arba kopolimerizuojamos, būtent: akrilo rūgštis, metakrilo rūgštis, itakono rūgštis, krotano rūgštis, maleino rūgštis, maleino rūgšties pusiau esteris, t.y. maleino rūgšties esteris, kurio viena karboksigrupė yra esterinta alkilo liekana, fumaro rūgštis arba fumaro rūgšties pusiau esteris, reaktinę karboksigrupę turintys makromonomerai arba minėtų rūgščių mišiniai. Terminas "makromonomeras" šiame išradime reiškia oligomerus arba polimerus su galinėmis funkcinėmis grupėmis, kurie gali dalyvauti polimerizacijos reakcijose. Jie iš principo yra makromolekuliniai monomerai. Paprastai šių makromonomerų galinėmis grupėmis yra nesotieji C, C-ryšiai, t.y. vinilo, akrilo, metakrilo arba stirilo grupės.

Šiose kompozicijose gali būti dar ir kitų kopolimerizuojamų komonomerų, tokių kaip hidroksietilakrilatas, hidroksietilmetakrilatas, hidroksipropilakrilatas, hidroksipropilmetakrilatas, hidroksibutilakrilatas,

hidroksibutylmetakrilatas, C₁-C₈-akrilatai arba -metakrilatai, bei vienas arba daugiau minėtų olefininių nesočiųjų karboksirūgščių laisvoje formoje, t.y. ne druskos formoje. Dalis minėtų hidroksigrupę turinčių komonomerų gali būti pakeisti olefininės nesočiosios polimerizuojamos karboksirūgšties polietilenglikolio pusiau esteriu.

Be to, šio išradimo kompozicijoje yra bent vienas iniciatorius radikalinei polimerizacijai paleisti. Dangos sukietinamos termine, foto- ir/arba apspinduliavimo elektronais sukelta polimerizacija. Ypatingai tinkama yra fotopolimerizacija, taigi fotopolimerizacijai tinkančiose padengimo kompozicijose turi būti fotoiniciatoriaus. Šiam tikslui tinka daugybė prekyboje esančių fotoiniciatorių. Fotoiniciatoriaus kiekis kompozicijose sudaro 0,1-20 masės %, geriau 2-12 masės %, ir ypatingai gerai, kai jo yra 3-8 masės %.

Tinkamų fotoiniciatorių pavyzdžiais yra benzoinas, benzoinalkileteris, benzilketalis, kaip pavyzdžiui, benzildimetilketalis, acetofenono dariniai, kaip pavyzdžiui, dialkilacetofenonas arba taip pat dichlor- ir trichloracetofenonas. Aukščiau minėtos rūšies prekybinių fotoiniciatorių pavyzdžiais yra Ciba Geigy firmos Igacure 651 arba 907.

Greta minėtų fotoiniciatorių arba vietoj jų šio išradimo kompozicijose gali būti peroksidų tipo laisvaradikalinių iniciatorių, pvz. benzilperoksido, arba azojunginių, pvz. 2,2'-azobisisobutilnitrilo. Savaime suprantama, kad išimtinu terminė vykdamos polimerizacijos atveju kompozicijose nėra jokio fotoiniciatoriaus.

Šio išradimo polimerizuojamose kompozicijose yra tokie olefininių nesočiųjų karboksirūgščių titano, mangano ir/arba cirkonio druskų kiekiai, kad dangoje susidariusio metalo kiekis būtų nuo 0,5 iki 15, geriau nuo 1 iki 8 %, bei 90 masės % vieno arba keleto komonomerų ir 2-10 % iniciatoriaus.

Jeigu komonomerais naudojami alkilakrilatai arba alkilmetakrilatai, tai jų, ypatingai ilgos grandinės junginių, kiekis turi būti mažesnis, nes priešingu atveju kompozicija neišlieka homogeninė ilgą laiką. Be to, pastebėta, kad tokių kompozicijų duodama apsauga nuo korozijos yra nežymi. Kaip taisyklė alkilakrilatų, ypatingai, pavyzdžiui, 2-etilheksilakrilato, dalis turi sudaryti daug mažiau nei 50 % nuo karboksi- ir/arba hidroksi-grupes turinčių komonomerų.

Polimerizuojamos akrilo rūgšties arba metakrilo rūgšties titano, mangano arba cirkonio druskų kompozicijos su kitais akrilatiniais arba metakrilatiniais komonomerais yra iš principo jau žinomos. DE-A-2943566 aprašomas joninių susiūtų akrilinių sintetinių medžiagų gavimo būdas, kur monomero mišinyje yra nuo 0,1 iki 50 masės % bent vienos nesočiosios polimeruojamos karboksirūgšties metalo druskos. Šios kompozicijos buvo polimerizuojamos į sintetinę medžiagą terminiu būdu. Buvo parodyta, kad tokie polimerai turi padidintą minkštėjimo temperatūrą ir pagerintą atsparumą terminiam skilimui, lyginant su nesusiūtais polimerais.

WO 89/01952 aprašoma bespalvė skaidri polimerinė medžiaga daugiausia optiniams tikslams, pagaminta polimerizuojant monomerų mišinį, kuriame yra nuo 20 iki masės % cirkonio(IV) akrilatinio junginio, radikaliniu būdu.

EP-A-518609 aprašoma paviršinė struktūruota plėvelė, kuri uždėta ant polimerinio substrato ir ją sudaro suketėjusi danga. Šiems tirpiklio turintiems padengimams buvo pasiūlytos komonomerinės kompozicijos, kuriose, apart kitų metakrilatų, yra specialiai paminėtas cinko diakrilatas, ir jos yra fotopolimerizuojamos.

Nei vienoje iš aukščiau minėtų publikacijų nėra aprašytos šį išradimą atitinkančios polimerizuojamos kompozicijos metalinių dirbinių medžiagų raizgininiam padengimui organine medžiaga.

Šio išradimo kompozicijose gali būti papildomų priedų, tokių kaip minkštumą duodanti medžiaga, kad būtų palengvinamas taip padengtų plieninių medžiagų tolesnis formavimas. Tačiau yra svarbu, kad tokie priedai nepakenktų monomerų susisiuvimo procesui.

Polimerizacijai tinkama organinė terpė turi būti tokio poliarumo, kad galėtų vykti druskos formos metalų komponentų reakcijos ant plieno paviršiaus. Priimta, kad tokios titano, mangano ir/arba cirkonio druskų reakcijos ant plieno paviršiaus arba ant cinkuoto plieno paviršiaus sukelia koroziją. Todėl yra svarbu, kad šio išradimo kompozicijos suteiktų galimybę labai gerai apsaugoti nuo korozijos metalą esant nedaug "balasto", t.y. sudėtinių dalių, neprisidedančių prie apsaugos nuo korozijos. Tuo pačiu metu

turi būti kompleksavimo priemonė metalui su metalu kaip plieno paviršių dangų rišiklis.

Šio išradimo kompozicijos gali būti pagaminamos dviem skirtingais būdais. Pirmajame būde olefininių nesočiųjų polimerizuojamų karboksirūgščių titano, mangano ir/arba cirkonio druskos pagaminamos atskiroje stadijoje ir po to ištirpinamos likusiuose komonomeruose. Po to pridedamas iniciatorius arba iniciatoriai.

Ypatingai tinkamame būde nesočiųjų karboksirūgščių titano, mangano ir/arba cirkonio druskos pagaminamos *in situ*, t.y. paimamos reikiamos karboksirūgštys, ir reikiami metalų oksidai, metalų hidroksidai, metalų alkoholiatai, metalų karbonatai ir/arba metalų β -dikarboniliniai junginiai ištirpinami vienoje arba keliose karboksirūgštyse ir, jeigu reikia, pašiloma. Esant reikalui, susidarę laisvi alkoholiai arba β -dikarboniliniai junginiai pašalinami iš kompozicijos distiliuojant, jeigu reikia, vakuume. Tačiau jie gali būti paliekami kompozicijoje.

Iš esmės šio išradimo kompozicijose nėra organinių tirpiklių. Tačiau tai nereiškia, kad jose negali būti nedidelių kiekių alkoholių, β -dikarbonilinių junginių arba kitokių lakių organinių sudedamųjų dalių, nedideliais kiekiais atsiradusių gaminimo procese.

Šio išradimo kompozicijos pakankamas kiekis paskleidžiamas ant plieno skardos įprastu būdu, kad būtų gaunamas dangos storis 0,5-10 μm , geriau 1-3 μm , ribose.

Toliau duodami pavyzdžiai turi geriau paaiškinti šį išradimą. Jeigu nenurodyta kitaip, kompozicijose visi kiekiai duodami masės procentais.

A. Polimerizuojamų padengimo mišinių pagaminimas

1 pavyzdys

Kambario temperatūroje sumaišoma 14,3 g titanizopropilortotitanato izopropanolyje, 14,5 g akrilo rūgšties ir 66,9 g hidroksietilakrilato, pagaminant homogeninį mišinį.

2 pavyzdys

40,9 g maleino rūgšties anhidrido, suspenduoto 48,5 g hidroksietilakrilato, pašildoma iki 90 °C ir šioje temperatūroje pamaišoma 1 val. Tada per 10 min. sulašinama 16,3 g titanizopropilortotitanato. Po to vakuume maždaug 50 mbarų slėgyje nudistiliuojama 5,7 g išsiskyrusio izopropanolio.

3 pavyzdys

37,6 g maleino rūgšties anhidrido, suspenduoto 44,7 g hidroksietilakrilato, pašildoma iki 90 °C ir šioje temperatūroje pamaišoma 1 val. Tada per 10 min. sulašinama 27,3 g titanizopropilortotitanato. Po to vakuume maždaug 50 mbarų slėgyje nudistiliuojama 9,6 g išsiskyrusio izopropanolio.

4 pavyzdys

23,6 g maleino rūgšties anhidrido, suspenduoto 70,1 g hidroksietilakrilato, pašildoma iki 60 °C ir šioje temperatūroje pamaišoma 1 val. Tada per 10 min. sulašinama 17,1 g titanizopropilortotitanato. Po to vakuume maždaug 100 mbarų slėgyje nudistiliuojama 10,8 g išsiskyrusio izopropanolio.

5 pavyzdys

19,6 g maleino rūgšties anhidrido, suspenduoto 46,8 g hidroksipropilmetakrilato, pašildoma iki 60 °C ir šioje temperatūroje pamaišoma 1 val. Į mišinį pridedama 12,0 g pentaeritritriacetato. Atvėsinus iki žemiau nei 35 °C, per 10 min sulašinama 23,4 g 70 % cirkonizopropilortotitanato tirpalo izopropanolyje. Mišinys homogenizuojamas maišant ir tuoj pat naudojamas.

B. Paviršiaus padengimas ir sukietinimas

Prieš padengimą į polimerizuojamą mišinį pridedama atitinkamai 5 masės %, skaičiuojant nuo rišiklio kiekio, benzildimetilketalio kaip fotoiniciatoriaus ir homogenizuojama maišant.

Padengimui skirta kompozicija, panaudojant lakavimo centrifugą, priklausomai nuo klampumo per 10 sek., esant 500-1000 aps./min, paskleidžiama 1-2 µm sluoksniu ant skardos ir apšviečiama Ultra Jet 100 tipo UV lempa, kurios galingumas 100 W centimetrui kelio ilgio, ir švitinama 3 min.

Po to padengta skarda bandoma, panaudojant 24 val. trukmės druskos purškimo testą pagal DIN 5002155.

Išvada:

Ir ant elektrolitiškai, ir ant panardinimo į lydalą būdu ("Galvalume", "Galfan") cinkuotos skardos nepastebėta jokios korozijos.

Panaudojus kompozicijas be metalų priedų, po šio laiko pastebėtas baltų rūdžių susidarymas arba pajuodavimas.

Tokiu būdu šis apsaugantis nuo korozijos padengimas pagal savo gebą yra lygiavertis chromo turinčioms sistemoms.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Polimerizuojamos kompozicijos metalinių dirbinių medžiagų padengimui organine medžiaga, susidedančios iš

- bent vienos olefininės nesočiosios polimerizuojamos karboksirūgšties titano, mangano ir/arba cirkonio druskos,

- esant reikalui, vieno kito arba keleto kitų olefininių nesočiųjų komonomerų,

- bent vieno radikalinės polimerizacijos iniciatoriaus.

2. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad olefininę nesočiąją karboksirūgštį pasirenka iš akrilo rūgšties, metakrilo rūgšties, itakono rūgšties, krotano rūgšties, maleino rūgšties, maleino rūgšties pusiau esterio, fumaro rūgšties, fumaro rūgšties pusiau esterio, reaktingą karboksigrupę turinčio makromonomero arba jų mišinių.

3. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad vieną arba kelis komonomerus pasirenka iš hidroksietilmetakrilato, hidroksipropilmetakrilato, hidroksibutilmetakrilato, C₁-C₈-alkilmetakrilato ir/arba olefininės nesočiosios karboksirūgšties pagal 2 punktą arba jų mišinių.

4. Kompozicija pagal bet kurį iš pirmesniųjų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad joje yra bent vienas spinduliavimu suaktyvinamas iniciatorius.

5. Kompozicijos pagal bet kurį iš pirmesniųjų punktų pagaminimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad monomeras, esant reikalui, pridėjus stabilizatorių, sumaišo tarpusavyje maišymo būdu iki homogeniškumo ir po to dar prideda vieną arba kelis iniciatorius.

6. Būdas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad olefininių nesočiųjų karboksirūgščių titano, mangano ir/arba cirkonio druską(as) pagamina *in situ*, ištirpindami atitinkamą metalo oksidą, jo hidroksidą, jo alkoholiatą, jo karbonatą ir/arba jo β-dikarbonilo junginį karboksirūgštyje(se), jeigu reikia, šildant.

7. Metalinių dirbinių medžiagų padengimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis susideda iš šių esminių stadijų:

- juostinio plieno nuvalymo ir nuriebalinimo,

- paviršiaus perplovimo,
- paviršiaus padengimo kompozicija pagal bent vieną iš pirmesniųjų punktų, gaunant 0,1-10 μm , geriau 0,5-5 μm , geriausia 1-3 μm sluoksnio storį,

- dangos sukietinimo, panaudojant terminę, foto- ir arba apspinduliavimo elektronais sukeltą polimerizaciją.

8. Elektrolitiškai arba panardinant į lydalą cinkuoto juostinio plieno padengimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis susideda iš šių esminių stadijų:

- juostinio plieno nuvalymo ir nuriebalinimo,
- paviršiaus perplovimo,
- paviršiaus padengimo kompozicija pagal bent vieną iš pirmesniųjų punktų, gaunant 0,1-10 μm , geriau 0,5-5 μm , geriausia 1-3 μm sluoksnio storį,
- dangos sukietinimo panaudojant terminę, foto- ir arba apspinduliavimo elektronais sukeltą polimerizaciją.