



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 22/78 (2006.01); C23C 22/80 (2006.01); C23G 1/20 (2006.01); C09D 183/08 (2006.01); C11D 3/3742 (2006.01); C23C 22/361 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015138786, 07.02.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.02.2014

Дата регистрации:
14.02.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.02.2013 DE 10 2013 202 286.7

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2017 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 14.02.2019 Бюл. № 5

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 14.09.2015

(86) Заявка РСТ:
EP 2014/052383 (07.02.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/124866 (21.08.2014)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

МРОХЕМ, Мартин (DE),
ШПЕХТ, Юрген (DE),
ВИТЦОРЕК, Харди (DE),
ДАЛЕНБУРГ, Олаф (DE)

(73) Патентообладатель(и):
ШЕМЕТАЛЛ ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: DE 102008054407 A1, 10.06.2010.
EP 1930475 A1, 11.06.2008. EP 0224190 A2,
03.06.1987. EP 0264151 A1, 20.04.1988. RU
2421545 C2, 20.06.2011.

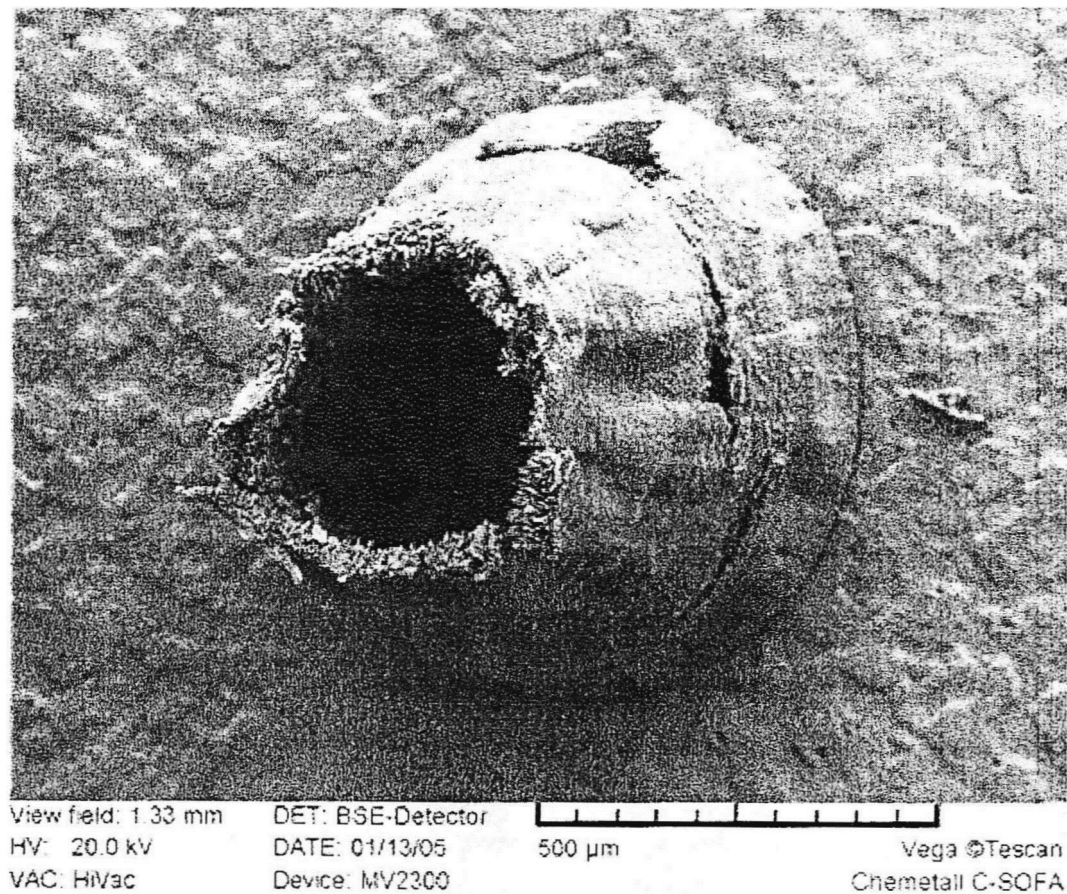
(54) СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОРАКОВИН НА ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нанесению покрытий на металлические поверхности, предусматривающему применение силановой добавки. Предложено применение силановой добавки для предотвращения образования микрораковин на цинксоодержащих металлических поверхностях в водном составе для очистки цинксоодержащих металлических поверхностей, водной промывной жидкости и водном

активирующем составе для цинксоодержащих металлических поверхностей, причем содержание силана по меньшей мере в одном из указанных водных составов находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л. Изобретение обеспечивает подавление или предотвращение образования микрораковин при обработке цинксоодержащих металлических поверхностей и предотвращение крапчатости, которая может проявляться позже в лаковом

покрытии. 3 н. и 36 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил., 1 пр.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C23C 22/78 (2006.01)*C23C 22/80* (2006.01)*C23C 22/36* (2006.01)*C23G 1/20* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 22/78 (2006.01); *C23C 22/80* (2006.01); *C23G 1/20* (2006.01); *C09D 183/08* (2006.01); *C11D 3/3742* (2006.01); *C23C 22/361* (2006.01)

(21)(22) Application: **2015138786, 07.02.2014**

(24) Effective date for property rights:
07.02.2014

Registration date:
14.02.2019

Priority:

(30) Convention priority:
13.02.2013 DE 10 2013 202 286.7

(43) Application published: **20.03.2017** Bull. № 8(45) Date of publication: **14.02.2019** Bull. № 5(85) Commencement of national phase: **14.09.2015**

(86) PCT application:
EP 2014/052383 (07.02.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/124866 (21.08.2014)

Mail address:
**105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**MROKHEM, Martin (DE),
SHPEKHT, Yurgen (DE),
VITTSOREK, Khardi (DE),
DALENBURG, Olaf (DE)**

(73) Proprietor(s):

SHEMETALL GMBKH (DE)

(54) **METHOD FOR COATING METALLIC SURFACES FOR PREVENTING PINHOLES ON ZINC-CONTAINING METAL SURFACES**

(57) Abstract:

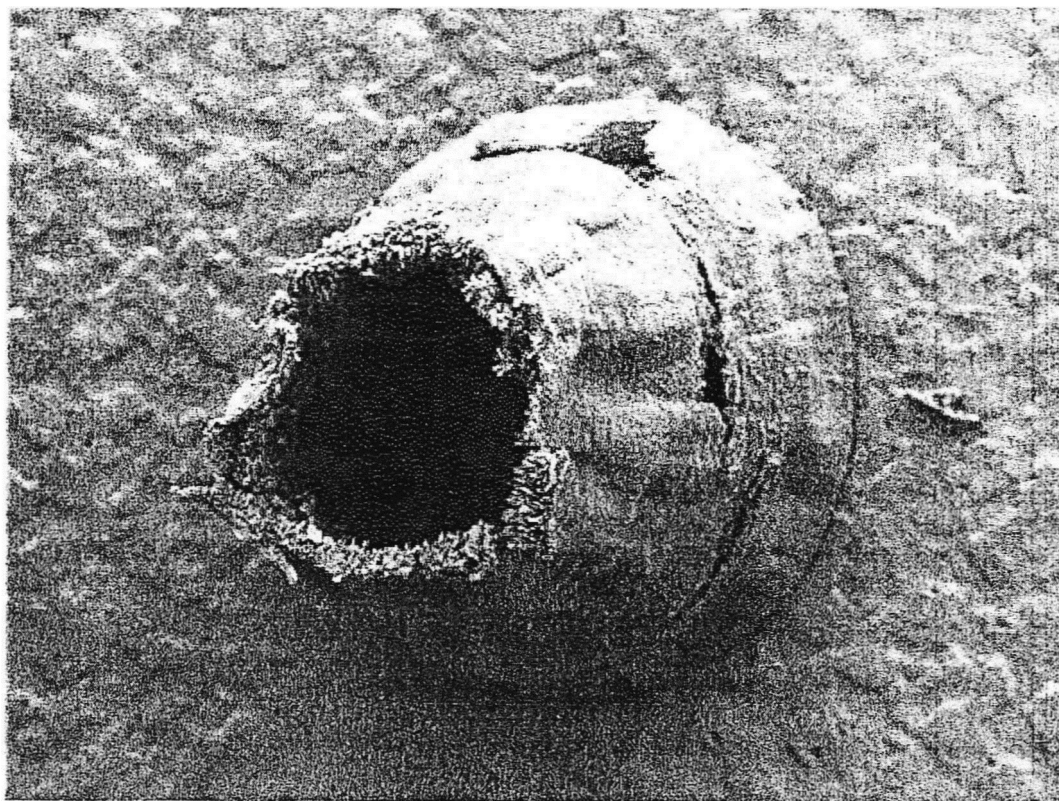
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the coating metal surfaces, involving the use of a silane additive. Proposed is the use of a silane additive to prevent the formation of pinholes on zinc-containing metal surfaces in an aqueous composition for cleaning zinc-containing metal surfaces, aqueous rinsing liquid and aqueous activation composition for zinc-containing metal surfaces, wherein

the silane content in at least one of said aqueous compositions being in the range of 0.001 to 5 g/l.

EFFECT: invention provides for the suppression or prevention of the formation of pinholes during the treatment of zinc-containing metal surfaces and the prevention of markings, which may appear later in the lacquer coating.

39 cl, 1 tbl, 1 dwg, 1 ex



View field: 1.33 mm DET: BSE-Detector
HV: 20.0 kV DATE: 01/13/05 500 µm
VAC: HiVac Device: MV2300 Vega ©Tescan
Chemetal C-SOFA

Фиг. 1

RU 2680040 C2

RU 2680040 C2

Изобретение относится к способу нанесения покрытий на металлические поверхности для предотвращения образования микрораковин на цинксодержащих металлических поверхностях, предусматривающему применение силановой добавки в водном составе для очистки, водной промывной жидкости или/и водном активирующем составе.

5 Микрораковинами («белыми пятнами») называют мелкие дефекты на поверхностях цинка и цинковых сплавов, возникновение которых на металлической поверхности с высоким содержанием цинка может быть обусловлено, например, локальным повышением скорости травления или воздействием фосфатирующего раствора с
10 чрезмерно высоким содержанием ионов хлорида или/и нитрата. Подобные дефекты, в частности, могут появляться при удлинённых периодах обработки поверхности. Микрораковины являются белыми или светлыми точечными коррозионными дефектами на металлической поверхности, которые при наблюдении под микроскопом напоминают кратеры. В особенно неблагоприятных ситуациях кратерообразные микрораковины
15 могут выступать из металлической поверхности наружу почти на 1 мм, причем цинксодержащее покрытие внутри подобных микрораковин, нанесенное, например, методом горячего цинкования, в большей или меньшей степени отсутствует вследствие отслаивания. Микрораковины, образующиеся в ванне для очистки, скорее могут обладать плоской конфигурацией, причем их диаметр в некоторых случаях может достигать нескольких миллиметров. На Фиг. 1 показан полученный с помощью
20 растрового электронного микроскопа снимок особенно крупной микрораковины на оцинкованной, а затем подвергнутой цинковому фосфатированию металлической поверхности, причем микрораковина выступает наружу из покрытой поверхности почти на 1 мм и причем значительная часть цинкового покрытия внутри микрораковины отсутствует вследствие отслаивания. Микрораковины могут стать исходными точками
25 для сильного повреждения, обусловленного коррозией, поскольку защитный слой цинка или цинкового сплава в зоне микрораковины находится в сильно поврежденном состоянии, а также исходными точками для интенсивного повреждения, обусловленного отслаиванием наносимого позже покрытия. Таким образом, проблемы возникают уже при наличии одной единственной микрораковины, в связи с чем в промышленной
30 практике наличие микрораковин совершенно недопустимо.

Несмотря на большой опыт по предотвращению микрораковин давно существует также проблема образования микрораковин, обусловленного присутствием загрязнений в ванне и использованием металлических субстратов с повышенным содержанием примесей. Подобные микрораковины могут возникать в кристаллическом фосфатном
35 слое в виде светлых кратерообразных дефектов, которые проявляются на лакированной поверхности в виде возвышений или крапчатости также после нанесения одного или даже нескольких лаковых слоев. Наличие микрораковин обуславливает необходимость быстрого выполнения дополнительной обработки металлических поверхностей, например, фосфатированных металлических поверхностей, при необходимости
40 дополнительно покрытых слоем электрофоретического или порошкового лака, другого лака или/и бесцветного лака. Дополнительная обработка деталей прежде всего заключается в сглаживании участков поверхности в зоне дефектного места, например, путем шлифования или опескоструивания с возможным обнажением металлической поверхности и последующем повторном выравнивании поверхности, например, путем
45 последующей обработки, в частности, фосфатирования и нанесения одного или нескольких лаковых слоев. В автомобильной промышленности подобные восстановительные работы часто выполняют непосредственно на технологической линии нанесения покрытия на кузова и в большинстве случаев вручную, что требует

чрезвычайно больших затрат времени и ручного труда.

Микрораковины часто удается разглядеть или органолептически ощутить в виде неровностей лишь в конце технологической линии после нанесения конверсионного покрытия или только после электрофоретического лакирования, порошкового лакирования или нанесения грунтовки. Крупные микрораковины на очищенных, промытых, активированных или снабженных конверсионным покрытием, например, фосфатированных металлических поверхностях можно увидеть после извлечения обработанных субстратов из ванны лишь при определенных условиях.

Типичная технологическая линия фосфатирования может включать, например, по меньшей мере одну зону очистки водным составом для очистки, по меньшей мере одну зону промывки водной промывной жидкостью, при необходимости по меньшей мере одну зону предшествующего фосфатированию активирования водным активирующим составом А) или В) и последующие зоны фосфатирования и по меньшей мере одной повторной промывки водной промывной жидкостью, причем указанные зоны упорядочены до при необходимости имеющейся по меньшей мере одной зоны по меньшей мере одного лакирования.

Другая типичная технологическая линия может включать, например, по меньшей мере одну зону очистки водным составом для очистки, по меньшей мере одну зону промывки водной промывной жидкостью, по меньшей мере одну зону обработки или предварительной обработки силансодержащим водным составом для нанесения конверсионного покрытия, при необходимости упорядоченную после указанных зон по меньшей мере одну зону промывки водной промывной жидкостью и при необходимости также зону по меньшей мере одного лакирования.

Типичная технологическая линия в общем случае может включать, например, по меньшей мере одну зону очистки водным составом для очистки, по меньшей мере одну зону промывки водной промывной жидкостью, по меньшей мере одну зону обработки или предварительной обработки водным составом для нанесения конверсионного покрытия, при необходимости упорядоченную после указанных зон по меньшей мере одну зону промывки водной промывной жидкостью и при необходимости также по меньшей мере одну зону по меньшей мере одного лакирования. Одна зона на практике тождественна одной технологической стадии.

Известные из уровня техники рекомендации по предотвращению формирования микрораковин касаются условий фосфатирования и состава раствора для цинкового фосфатирования. Кроме того, из промышленной практики известно, что для подавления или предотвращения формирования микрораковин к водному составу для очистки, водной промывной жидкости или/и водному активирующему составу при необходимости добавляют нитрит. Однако нитриты являются токсичными добавками, которые в некоторых случаях могут быстро распадаться, что требует быстрой компенсации соответствующих потерь.

Однако согласно наблюдениям микрораковины на металлических поверхностях цинка и цинковых сплавов нередко образуются еще до фосфатирования и часто могут возникать также в случае других конверсионных покрытий, отличающихся от покрытий, получаемых цинковым фосфатированием.

В публикации R.D. Wyville, T.W. Cape, Resolving White Spotting Problems (NUBBING) on Electrogalvanised Metal during Metal Pretreatment SAE Technical Paper Series 860117, Int. Congr. and Expos. Detroit, Michigan, Febr. 24-28, 1986, pp. 85-95, 1. Januar 1988, XP009177896, ISSN, 0099-5908, описано образование белых пятен на гальванически оцинкованных металлических поверхностях и его предотвращение.

Немецкая заявка на патент DE 2951600 A1 относится к способу очистки, обезжиривания и активирования металлических поверхностей перед слоеобразующим фосфатированием, причем поверхности обрабатывают растворами с показателем pH в диапазоне от 6,3 до 8,2, которые содержат конденсированные фосфаты лишь для компенсации жесткости воды.

В европейском патенте EP 0224190 A2 описан способ активирования металлических поверхностей между стадиями очистки/промывки и цинкового фосфатирования, предусматривающий использование водных щелочных растворов, содержащих ионы титана и ионы фосфата, причем показатель pH активирующих растворов устанавливают в диапазоне от 8 до 10 и причем к ним дополнительно добавляют динатрийтетраборат и/или другие растворимые бораты щелочных или щелочно-земельных металлов.

В европейском патенте EP 264151 A1 описан способ формирования фосфатных слоев на комбинированных деталях из стали и оцинкованной стали путем щелочной очистки, промывки водной промывной ванной и цинкового фосфатирования, причем очищенные комбинированные детали промывают промывной ванной, содержащей по меньшей мере 0,2 г/л бората щелочного металла, по меньшей мере 0,1 г/л силиката щелочного металла и по меньшей мере 0,05 г/л нитрита щелочного металла.

В немецком патенте DE 102008054407 A1 описан способ фосфатирования металлических поверхностей, причем металлические поверхности перед фосфатированием обрабатывают водным коллоидным активирующим агентом на основе фосфата и титана и причем активирующий агент содержит по меньшей мере одно водорастворимое кремниевое соединение по меньшей мере с одной органической группой.

Однако согласно наблюдениям микропороков на металлических поверхностях цинка и цинковых сплавов нередко образуются еще до фосфатирования и часто могут возникать также в случае других конверсионных покрытий, отличающихся от покрытий, получаемых цинковым фосфатированием.

Таким образом, микропороки могут формироваться в водном составе для очистки, водной промывной жидкости или/и в водном активирующем составе еще до фосфатирования или нанесения конверсионного покрытия другого типа. В подобных ситуациях известные из уровня техники мероприятия, касающиеся цинкового фосфатирования, не приводят к успеху или дают лишь незначительный эффект.

В случае если покрытие подлежит нанесению на металлические поверхности со свежим цинковым покрытием, нанесенным незадолго до этого методом горячего цинкования, подобные металлические поверхности обычно нуждаются лишь в очистке водным составом для очистки, прежде всего в обезжиривании. Для этой цели, в частности, можно использовать кислотный, нейтральный, щелочной или сильно щелочной состав для очистки, однако при необходимости дополнительно можно использовать также кислотный травильный состав. Водный состав для очистки помимо по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества при необходимости может содержать также детергент или/и другие добавки, например, комплексообразователи.

Между стадиями очистки и активирования обычно выполняют по меньшей мере одну промывку водой, причем к воде при необходимости может быть добавлена также растворенная в воде добавка, например, нитрит.

Активирующий состав обычно используют лишь перед марганцевым фосфатированием или перед цинковым фосфатированием, в соответствии с которыми основными катионами являются катионы марганца или цинка, однако в некоторых случаях могут присутствовать также второстепенные количества других катионов.

Активирующий состав предназначен для осаждения на металлической поверхности большого числа мельчайших частиц фосфата в качестве затравочных кристаллов. Последние способствуют тому, что на последующей технологической стадии в контакте с фосфатирующим раствором формируется, в частности, кристаллический фосфатный слой с максимальным числом плотно упорядоченных мелких кристаллов фосфата или максимально закрытый фосфатный слой.

Особенно предпочтительным является применение силановой добавки по меньшей мере в одном предлагаемом в изобретении водном составе ванны или зоны, предваряющей щелочное фосфатирование, марганцевое фосфатирование или цинковое фосфатирование.

Фосфатирующий раствор, предназначенный для фосфатирования, которое может следовать за активированием, помимо катионов и определенного количества ортофосфата, может содержать, в частности, определенное количество конденсированного фосфата, нитрата, фторида, комплексного фторида, органического полимера или/и ускорителя, например, ускорителя на основе нитрита, хлората, пероксида или/и нитросоединения, например, нитрогуанидина.

Чаще всего используемые до последнего времени методы обработки (пассивирования) металлических поверхностей, в частности, деталей, лент (рулонных) или/и частей лент по меньшей мере из одного металлического материала, соответственно методы предварительной обработки металлических поверхностей, выполняемой перед нанесением одного из других покрытий, например, перед лакированием металлических поверхностей, нередко базируются на использовании водных фосфатирующих растворов, например, цинк-марганец-никелевых фосфатирующих растворов, а также на характерном для нескольких последних лет интенсивном использовании силансодержащих растворов. Подобные водные или/и спиртовые силансодержащие растворы помимо соответственно по меньшей мере одного силана, силанола или/и силоксана при необходимости содержат также добавку органического полимера/сополимера, катионов, фторида, комплексного фторида, силиката или/и другие добавки, например, ускорители. В подобной ванне зачастую подвергают обработке или предварительной обработке смеси разных металлических материалов, например, смеси на основе стали, оцинкованной стали, оцинкованной цинковым сплавом стали или/и алюминиевого сплава. К ванне, предназначенной для обработки смесей нескольких металлических материалов, часто предъявляют повышенные требования, которые в связи с химически варьируемыми условиями не могут быть без особых проблем одинаково хорошо удовлетворены для всех вариантов металлических поверхностей.

После обработки или предварительной обработки конверсионным составом и, в частности, последующей промывки водой, при необходимости может следовать обработка дополнительным промывным раствором, после которой при необходимости вновь может следовать промывка водой. После предварительной обработки в качестве первого лакового слоя часто наносят слой электрофоретического лака, например, катодного электрофоретического лака, праймера или порошкового лака.

С учетом вышеизложенного в основу настоящего изобретения была положена задача предложить способ, позволяющий подавлять или предотвращать образование микрораковин в водном составе для очистки, водной промывной жидкости или/и водном активирующем составе. Предлагаемый в изобретении способ предпочтительно должен быть пригоден также для предотвращения крапчатости, которая может проявляться позже в лаковом покрытии. Другой предпочтительной особенностью предлагаемого в изобретении способа должна быть простота его осуществления. Кроме того,

предлагаемый в изобретении способ предпочтительно должен быть пригоден для одновременной обработки или предварительной обработки смесей нескольких металлов, например, стальных поверхностей, металлических поверхностей с высоким содержанием цинка и при необходимости также металлических поверхностей с высоким содержанием алюминия, выполняемой в одной и той же ванне.

Согласно изобретению неожиданно было обнаружено, что силановая добавка позволяет подавлять или предотвращать образование микрораковин, если а) к водному составу для очистки, б) к водной промывной жидкости или/и с) к водному активирующему составу перед фосфатированием добавлять определенное количество силана. Кроме того, было обнаружено, что посредством силановой добавки можно уменьшать или даже исключать возникновение дефектов на металлических поверхностях с конверсионным покрытием, например, дефектов в виде полосообразной крапчатости и пылеобразных отложений, которые часто бывают обусловлены лишь конверсионным покрытием.

Указанные задачи согласно изобретению решаются благодаря применению силановой добавки для предотвращения образования микрораковин на цинксодержащих металлических поверхностях:

1.) в водном составе для очистки,

2.) в водной промывной жидкости, используемой а) перед очисткой, б) между несколькими зонами очистки, с) непосредственно после очистки или/и d) в качестве жидкости для охлаждения, или/и

3.) в водном активирующем составе,

причем содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола или/и силоксана по меньшей мере в одном из указанных выше водных составов находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан. При этом силан рассматривают в качестве исходного соединения реакционной цепи, например, реакционной цепи, включающей превращение силана через силанол в силоксан.

В соответствии с этим изобретение относится также к применению силановой добавки для предотвращения образования микрораковин на цинксодержащих металлических поверхностях:

1.) в водной ванне для очистки,

2.) в водной промывной ванне, жидкость которой используют а) перед очисткой, б) между несколькими зонами очистки, с) непосредственно после очистки или/и d) для охлаждения, или/и

3.) в водной активирующей ванне,

причем содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола или/и силоксана в по меньшей мере в одной из указанных водных ванн находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан. В случае вариантов с) и d) пункта 2.) после очистки, соответственно для охлаждения, может быть предусмотрено также соответственно несколько зон промывки. При этом под «охлаждением» подразумевают также при необходимости осуществляемую закалку (быстрое охлаждение).

В случае применения силановой добавки для предотвращения образования микрораковин на цинксодержащих металлических поверхностях:

1.) в водном составе для очистки зоны очистки,

2.) в водной промывной жидкости зоны промывки, жидкость которой используют а) перед очисткой, б) между несколькими зонами очистки, с) непосредственно после очистки или/и d) для охлаждения, или/и

3.) в водном активирующем составе зоны активирования технологической линии содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола или/и силоксана по меньшей мере в одной из указанных зон предпочтительно находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан. Очистка может включать, например, от одной до трех зон и при необходимости также промежуточную зону промывки. Промывку можно осуществлять, например, после очистки, причем число зон промывки может составлять, например, от одной до четырех. Под «зоной» подразумевают также разбрызгивающее кольцо. Активирование обычно осуществляют в единственной зоне.

Под «силаном» или «силановой добавкой», как более подробно поясняется ниже, подразумевают силан, силанол или/и силоксан.

В соответствии с настоящей заявкой определение «ванна» тождественно определению «состав», а в некоторых случаях также определению «зона», поскольку соответствующий состав можно использовать как в ванне той или иной подлежащей реализации стадии, так и в ванне той или иной зоны технологической линии. В соответствии с настоящей заявкой ванну можно использовать в резервуаре или/и в виде ванны, например, создаваемой путем однократного распыления, например, в лаборатории или в той или иной зоне технологической линии.

В соответствии с настоящей заявкой под «промывкой» подразумевают также контакт с водой, реализуемый, например, посредством погружения в ванну, которая находится в резервуаре.

Технологическая линия, в частности, может включать следующие ванны с водными составами: ванны для очистки составом для очистки, ванны для промывки водной промывной жидкостью, ванны для активирования водным активирующим составом, ванны для пассивирования или предварительной обработки конверсионным составом для пассивирования или предварительной обработки, например, фосфатирующим раствором или, например, раствором, основанным главным образом на катионах металлов, фосфате, соединении фтора, силане, силикате, комплексообразователе или/и органическом полимере/сополимере. Пассивированием или обработкой в узком смысле этих понятий считают обработку без последующего нанесения, например, по меньшей мере одной органической композиции в виде клея, грунтовки или/и лака, в прогнозируемый момент времени. Предварительной обработкой считают обработку в широком смысле этого понятия, выполняемую перед нанесением по меньшей мере одного другого покрытия, например, перед нанесением органической композиции в виде клея, грунтовки или/и лака.

Особенно предпочтительным является применение силановой добавки по меньшей мере в одном водном составе ванны или зоны прежде всего для очистки, промывки или/и активирования А) перед фосфатированием, для очистки или/и промывки В) перед пассивированием или предварительной обработкой водным конверсионным составом, содержащим фторид и/или комплексный фторид титана, гафния или/и циркония, силан, катионы металла, например, марганца, органический полимер/сополимер или/и по меньшей мере одну добавку, или С) перед щелочным, нейтральным или кислотным водным пассивированием, причем указанный водный состав содержит катионы металла, комплексный фторид, оксид, фосфат, силан, силикат, органический полимер/сополимер или/и по меньшей мере одну добавку. Соответствующие конверсионные составы в принципе известны.

Предлагаемую в изобретении очистку водной силансодержащей жидкостью для очистки можно осуществлять, в частности, посредством водного нейтрального,

щелочного или сильно щелочного состава для очистки, содержащего по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество и при необходимости также детергент или/и другие добавки, например, комплексообразователи.

Под предлагаемой в изобретении промывкой водной силансодержащей промывной жидкостью подразумевают, в частности, промывку а) перед очисткой, б) при очистке, с) после очистки по меньшей мере одним водным составом для очистки или/и d) для охлаждения соответственно по меньшей мере одной водной промывной жидкостью, а также при необходимости промывку е) непосредственно до активирования водным активирующим составом или/и f) непосредственно после активирования водным активирующим составом или/и промывку g) перед нанесением конверсионного покрытия, то есть перед пассивированием или предварительной обработкой водным конверсионным составом. При этом отдельные стадии промывки от а) до g) при необходимости можно совмещать. Обработку (пассивирование) и предварительную обработку комбинируют при нанесении конверсионного покрытия. Обработывающий состав (пассивирующий состав) и состав для предварительной обработки комбинируют в конверсионные составы и, соответственно, аналогичным образом комбинируют также ванны, зоны и соответствующие термины. Под «ванной» в соответствии с настоящей заявкой подразумевают водный состав, соответственно водную жидкость.

Под предлагаемым в изобретении активированием водным силансодержащим активирующим составом, в частности, подразумевают активирование посредством водного активирующего состава в виде так называемого поверхностного кондиционера с показателем pH в диапазоне от 3 до 12 на основе нерастворимых в воде частиц ортофосфатов двухвалентных или/и трехвалентных металлов со средним размером до 3 мкм или активирование посредством водного активирующего состава на основе коллоидного фосфата титана, по меньшей мере одного растворенного или растворимого в воде ортофосфата и при необходимости по меньшей мере одного конденсированного фосфата.

Кроме того, предлагаемый в изобретении водный состав для очистки при необходимости можно комбинировать также с другой технологической стадией, например, стадией активирования, щелочного фосфатирования или пассивирования, причем указанный состав в этом случае содержит по меньшей мере одно другое, соответствующее этой другой технологической стадии вещество, благодаря чему удастся сократить и упростить технологический процесс. В соответствии с настоящей заявкой подобные составы также называют водными составами для очистки.

Содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола или/и силоксана в предлагаемом в изобретении водном составе для очистки (ванне для очистки), предлагаемой в изобретении водной промывной жидкости (промывной ванне) или/и водном активирующем составе (активирующей ванне) находится в интервале от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан. Содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола или/и силоксана по меньшей мере в одном из указанных составов (ванн) предпочтительно составляет соответственно от 0,005 до 4,5 г/л, от 0,01 до 4 г/л, от 0,015 до 3 г/л, от 0,02 до 2,5 г/л, от 0,03 до 2 г/л, от 0,05 до 2 г/л, от 0,07 до 1,5 г/л, от 0,09 до 1,2 г/л, от 0,12 до 1 г/л, от 0,2 до 0,8 г/л или от 0,4 до 0,6 г/л в пересчете на соответствующий силан. Первые опыты показывают, что еще более предпочтительным содержаниям силана по меньшей мере в одном из указанных составов (ванн) соответствует диапазон от 0,05 до 1 г/л.

Определение «силан» в соответствии с настоящей заявкой должно означать, что добавляют или добавлено первоначально основанное на силане кремнийсодержащее

соединение, которое вследствие использования в воде и в условиях применения соответствующего водного состава может находиться в виде силана, силанола или/и силоксана. При этом определение «силан» используют для обозначения силанов, силанолов или/и силоксанов, которые при этом часто являются также «силановыми

5 смесями». При этом исходным соединением обычно является добавка в виде силана, причем по меньшей мере один добавляемый силан нередко находится по меньшей мере в частично гидролизованной форме, и причем при первом контакте с водой или влагой силан часто образует по меньшей мере один силанол, из которого может образоваться 10 по меньшей мере один силоксан, а в дальнейшем при необходимости также по меньшей мере один полисилоксан. Под «конденсацией» в соответствии с настоящей заявкой подразумевают любые формы сшивания и дополнительного сшивания, а также другие химические превращения силанов через силанолы в силоксаны, а в некоторых случаях также в полисилоксаны, причем превращение в полисилоксаны возможно после сушки 15 на металлической поверхности в очень тонком слое. При этом может происходить образование самых разных кремнийсодержащих соединений, в частности, множество химически сходных соединений, включая соединения, молекулы которых обладают разными размерами вследствие разной степени конденсации, что может проявляться также в формировании очень тонких слоев, в которых также часто присутствует 20 несколько сходных соединений.

Ранее силан к водным составам не добавляли или добавляли лишь в редких случаях, поскольку силан считался сшивающим агентом, связующим, конверсионным средством, реакционноспособным веществом для органических полимеров/сополимеров или/и 25 также, в виде исключения, средством стабилизации, в связи с чем силаны добавляли лишь к конверсионным составам, в частности, конверсионным составам второго типа, а также к грунтовкам и лакам. При этом силан часто играл роль лишь варианта тех веществ или составов, которые содержались, например, в органических полимерах/сополимерах в качестве основного компонента или силанового сшивающего агента, или в некоторых случаях также в качестве основного компонента для получения 30 конверсионного покрытия, обладающего особенно высокой коррозионной стойкостью и способностью промотировать адгезию.

При приготовлении предлагаемого в настоящем изобретении водного состава прежде всего следует обращать внимание на гомогенность распределения добавляемых к водному составу силанов, силанолов или/и силоксанов, для чего при необходимости 35 необходимо осуществлять перемешивание. В соответствии с этим может быть предпочтительным использование хорошо растворимых в воде силанов, силанолов или/и силоксанов, в частности, соединений, растворимость которых в воде при 20°C превышает 5 г/л.

В особенно предпочтительном варианте при приготовлении предлагаемого в 40 изобретении водного силансодержащего состава добавляют соответственно по меньшей мере один силан, силанол или/и силоксан по меньшей мере с одной алкоксигруппой, по меньшей мере одной амидной группой, по меньшей мере одной аминок группой, по меньшей мере одной карбамидной группой или/и по меньшей мере одной иминогруппой, который затем присутствует в соответствующем водном силансодержащем составе.

45 В еще более предпочтительном варианте при приготовлении предлагаемого в изобретении водного силансодержащего состава добавляют соответственно по меньшей мере один алкоксисилан, алкоксисиланол или/и алкоксисилоксан по меньшей мере с одной амидной группой, по меньшей мере с одной аминок группой, по меньшей мере с

двумя аминогруппами, по меньшей мере с одной карбамидной группой или/и по меньшей мере с одной иминогруппой, который затем присутствует в соответствующем водном силансодержащем составе.

В еще более предпочтительном варианте при приготовлении предлагаемого в изобретении водного силансодержащего состава добавляют соответственно по меньшей мере один алкоксисилан, алкоксисиланол или/и алкоксисилоксан по меньшей мере с одной амидной группой, по меньшей мере с одной аминогруппой, по меньшей мере с одной карбамидной группой или/и по меньшей мере одной иминогруппой в молекуле, который затем присутствует в соответствующем водном силансодержащем составе.

В еще более предпочтительном варианте при приготовлении предлагаемого в изобретении водного силансодержащего состава добавляют соответственно по меньшей мере один силан, силанол или/и силоксан по меньшей мере с двумя аминогруппами, по меньшей мере с тремя аминогруппами, по меньшей мере с четырьмя аминогруппами, по меньшей мере с пятью аминогруппами или/и по меньшей мере с шестью аминогруппами в молекуле или/и по меньшей мере с двумя алкоксигруппами, по меньшей мере с тремя алкоксигруппами или более чем с тремя алкоксигруппами в молекуле, который затем присутствует в соответствующем водном силансодержащем составе.

В еще более предпочтительном варианте при приготовлении предлагаемого в изобретении водного силансодержащего состава добавляют соответственно по меньшей мере один алкоксисилан, алкоксисиланол или/и алкоксисилоксан по меньшей мере с двумя амидными группами, по меньшей мере с двумя аминогруппами, по меньшей мере с двумя карбамидными группами или/и по меньшей мере с двумя иминогруппами в молекуле, который затем присутствует в соответствующем водном силансодержащем составе.

В еще более предпочтительном варианте при приготовлении предлагаемого в изобретении водного силансодержащего состава добавляют соответственно по меньшей мере один алкоксисилан, алкоксисиланол или/и алкоксисилоксан с двумя аминогруппами, тремя аминогруппами или более чем с тремя аминогруппами в молекуле, который затем присутствует в соответствующем водном силансодержащем составе.

В еще более предпочтительном варианте в водном силансодержащем составе присутствует соответственно по меньшей мере один силан, силанол или/и силоксан соответственно по меньшей мере с одной группой в молекуле, выбранной из группы, включающей аминоалкильные группы, алкиламиноалкильные группы, аминоалкиламиноалкильные группы или/и алкиламиногруппы.

При этом по меньшей мере один силан или/и по меньшей мере один соответствующий силанол или/и силоксан особенно предпочтительно выбран из группы, включающей:

3-[2-(2-аминоалкиламино)алкиламино]алкилтриалкоксисилан,
4-аминодиалкилалкилтриалкоксисилан,
4-аминодиалкилалкилдиалкоксисилан,
аминоалкиламиноалкилтриалкоксисилан,
аминоалкиламиноалкилалкилдиалкоксисилан,
аминоалкилтриалкоксисилан,
бис(триалкоксисилилалкил)амин,
бис(триалкоксисилил)этан,
гамма-аминоалкилтриалкоксисилан,
гамма(триалкоксисилилалкил)диалкилентриамин,

гамма-уреидоалкилтриалкоксисилан,
 N-2-аминоалкил-3-аминопропилтриалкоксисилан,
 N-(3-(триалкоксисилил)алкил)алкилендиамин,
 N-алкиламиноизоалкилтриалкоксисилан,
 5 N-(аминоалкил)аминоалкилалкилдиалкоксисилан,
 N-бета(аминоалкил)гамма-аминоалкилтриалкоксисилан,
 N1-(гамма-трилкоксисилилалкил)диалкилентриамин или/и
 поли(аминоалкил)алкилдиалкоксисилан,

причем особенно предпочтительными из указанных соединений прежде всего
 10 являются соединения, алкильные группы которых независимо друг от друга означают
 метил, этил или/и пропил.

Еще более предпочтительным является применение силановой добавки для
 предотвращения образования микрораковин на цинксодержащих металлических
 поверхностях в водном составе, выбранном из группы, включающей:

15 1.) водный состав для очистки,
 2.) водную промывную жидкость, в частности, промывную жидкость,
 используемую для охлаждения, или/и промывную жидкость, используемую до, во
 время или/и после очистки в водном составе для очистки, не содержащем или
 содержащем силановую добавку, и при необходимости перед активированием в водном
 20 активирующем составе, или/и

3.) водный активирующий состав для активирования перед фосфатированием,
 причем при приготовлении водного силансодержащего состава добавляют от 0,001
 до 5 г/л (в пересчете на соответствующий силан) соответственно по меньшей мере
 одного силана, силанола или/и силоксана, выбранного из группы, включающей
 25 приведенные ниже силановые соединения, который затем присутствует в
 соответствующем водном силансодержащем составе в количестве от 0,001 до 5 г/л в
 пересчете на соответствующий силан, и причем:

а) при приготовлении предлагаемого в изобретении водного силансодержащего
 состава добавляют соответственно по меньшей мере один силан, силанол или/и силоксан,
 30 который содержит соответственно по меньшей мере одну группу в молекуле, выбранную
 из группы, включающей алкоксигруппы, амидные группы, аминогруппы, карбамидные
 группы и иминогруппы, и который затем присутствует в соответствующем водном
 силансодержащем составе,

б) при приготовлении предлагаемого в изобретении водного силансодержащего
 35 состава добавляют соответственно по меньшей мере один силан, силанол или/и силоксан,
 выбранный из группы, включающей приведенные ниже силановые соединения:

3-[2-(2-аминоалкиламино)алкиламино]алкилтриалкоксисилан,
 4-аминодиалкилалкилтриалкоксисилан,
 4-аминодиалкилалкилалкилдиалкоксисилан,
 40 аминоалкиламиноалкилтриалкоксисилан,
 аминоалкиламиноалкилалкилдиалкоксисилан,
 аминоалкилтриалкоксисилан,
 бис(триалкоксисилилалкил)амин,
 бис(триалкоксисилил)этан,
 45 гамма-аминоалкилтриалкоксисилан,
 гамма(триалкоксисилилалкил)диалкилентриамин,
 гамма-уреидоалкилтриалкоксисилан,
 N-2-аминоалкил-3-аминопропилтриалкоксисилан,

N-(3-(триалкоксисилил)алкил)алкилендиамин,
 N-алкиламиноизоалкилтриалкоксисилан,
 N-(аминоалкил)аминоалкилалкилдиалкоксисилан,
 N-бета(аминоалкил)гамма-аминоалкилтриалкоксисилан,
 N-(гамма-трилкоксисилилалкил)диалкилентриамин или/и
 поли(аминоалкил)алкилдиалкоксисилан,

который затем присутствует в соответствующем водном силансодержащем составе, причем алкильные группы независимо друг от друга означают метил, этил или/и пропил, или/и

с) при приготовлении предлагаемого в изобретении водного силансодержащего состава добавляют соответственно по меньшей мере один силан, силанол или/и силоксан, выбранный из группы, включающей силановые соединения на основе бис (триалкоксисилил-пропил)амин, N-(3-(триалкоксисилил)пропил)этилендиамина или/и 3-[2-(2-аминоалкиламино)алкиламино]пропилтриалкоксисилана, который затем присутствует в соответствующем водном силансодержащем составе.

При применении по меньшей мере одного из подобных силанов, например, силана, выбранного из приведенной выше группы, следует учитывать, что гидролиз и начавшаяся конденсация некоторых из этих силанов могут протекать очень быстро. Часто оказывается предпочтительным осуществление гидролиза подлежащих использованию силанов перед их добавлением. В случае если силанол уже находится в водном растворе, часто может происходить также быстрое образование силоксанов.

1.) Составы для очистки, ванны для очистки

Предлагаемый в изобретении водный состав для очистки предпочтительно обладает показателем pH в диапазоне от 3 до 14, от 5 до 13,5, от 6 до 13 или от 7 до 12. Рецепт используемых для очистки ванн, за исключением содержания силана, в принципе известна. Соответствующая рецептура предпочтительно включает по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, причем общее содержание поверхностно-активных веществ находится в диапазоне от 0,01 до 10 г/л, причем предпочтительно используют по меньшей мере одно неионное поверхностно-активное вещество и причем при необходимости может присутствовать также соответственно по меньшей мере одно анионное, катионное или/и амфотерное поверхностно-активное вещество.

Предпочтительным является применение силановой добавки в предлагаемом в изобретении водном составе для очистки, показатель pH которой находится в диапазоне от 3 до 14, а общее содержание поверхностно-активных веществ составляет от 0,01 до 10 г/л, причем по меньшей мере одним из поверхностно-активных веществ является неионное поверхностно-активное вещество.

Кроме того, предлагаемый в изобретении водный состав для очистки при необходимости содержит детергенты в общем количестве от 0,01 до 100 г/л. В качестве детергентов предпочтительно используют по меньшей мере два вещества, выбранные из группы, включающей вещества на основе комплексообразователя, способствующего растворению агента, силиката, гидроксида калия, гидроксида натрия, бората, карбоната, ортофосфата, алканолamina или/и конденсированного фосфата. В качестве комплексообразователей можно использовать, в частности, вещества на основе карбоновой кислоты, фосфоновой кислоты или/и фенольного соединения, в особенности вещества на основе аминокарбоновой кислоты, гидроксикислоты, поликарбоновой кислоты, полиоксикарбоновой кислоты, фосфоновой кислоты, аминфосфоновой кислоты, гидроксифосфоновой кислоты, танина или/и галловой кислоты, еще более предпочтительно вещества на основе цитрата, глюконата, глюкогептоната, гептоната

или/и 1-гидрокси-этан(1,1-дифосфоновой кислоты). В качестве способствующих растворению агентов при необходимости можно использовать по меньшей мере одно соединение, например, выбранное из группы, включающей кумолсульфонаты, эфиры фосфоновой кислоты, соли карбоновых кислот или/и многоатомные спирты. В качестве катионов металла помимо ионов щелочных металлов при необходимости можно добавлять также ионы тяжелых металлов, например, ионы железа. Наряду с этим в водный состав для очистки в рабочих условиях часто попадают загрязнения, особенно часто анионные загрязнения, например, в виде компонентов масел, количество которых составляет от 0,001 до 20 г/л.

Особенно предпочтительным является применение силановой добавки в предлагаемом в изобретении водном составе для очистки, содержащем ионы тяжелого металла, например, ионы железа, и комплексообразователь, или в водном составе для очистки или/и водной промывной жидкости перед обработкой водным пассивирующим составом, содержащем(-ей) комплексообразователь и ионы металла, например, ионы алюминия, или/и ионы тяжелого металла, например, ионы хрома(III), железа, марганца или/и цинка.

В случае добавления силана к водному составу для очистки необходимо учитывать совместимость добавляемого силана при соответствующем показателе pH, причем реализация каких-либо технических мероприятий для большинства используемых для очистки водных составов не требуется.

2.) Промывная жидкость, промывная ванна

Предлагаемая в изобретении водная промывная жидкость предпочтительно обладает показателем pH в диапазоне от 3 до 14, от 5 до 13,5, от 6 до 13 или от 7 до 12. Промывная ванна часто содержит воду, которая по качеству соответствует воде из городской водопроводной сети, при этом не исключается также возможность использования воды другого качества, например, деминерализованной воды. К промывной жидкости при необходимости можно добавлять, соответственно может быть добавлено также по меньшей мере одно другое вещество, в частности, по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, компоненты детергента, по меньшей мере один амин или нитрит или/и по меньшей мере один комплексообразователь, причем добавляемые количества соответствующих веществ предпочтительно находятся в диапазоне от 0,001 до 5 г/л. Рецептúra промывных ванн, за исключением содержания силана, в принципе известна.

Кроме того, в промывной жидкости могут присутствовать также компоненты, в частности, вещества, унесенные в рабочих условиях из предыдущей зоны очистки, в связи с чем промывная жидкость часто содержит по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, общее количество которых составляет от 0,001 до 5 г/л, причем в промывной жидкости часто присутствует по меньшей мере одно неионное поверхностно-активное вещество и причем в некоторых случаях в промывной жидкости может присутствовать также соответственно по меньшей мере одно анионное, катионное или/и амфотерное поверхностно-активное вещество. Наряду с этим водная промывная жидкость в некоторых случаях может содержать также детергенты, общее количество которых может составлять от 0,001 до 30 г/л. В качестве детергентов предпочтительно используют по меньшей мере два вещества, выбранных из группы, включающей вещества на основе комплексообразователя, средства, способствующего растворению, силиката, гидроксида калия, гидроксида натрия, бората, карбоната, ортофосфата, алканолamina или/и конденсированного фосфата. В качестве комплексообразователей можно использовать, в частности, вещества на основе карбоновой кислоты, фосфоновой кислоты или/и фенольного соединения, прежде всего вещества на основе аминокарбоновой кислоты, гидроксикислоты, поликарбоновой кислоты,

полиоксикарбоновой кислоты, фосфоновой кислоты, аминоксифосфоновой кислоты, гидроксифосфоновой кислоты, танина или/и галловой кислоты, еще более предпочтительно вещества на основе цитрата, глюконата, глюкогоптоната, гептоната или/и 1-гидрокси-этан(1,1-дифосфоновой кислоты). В качестве способствующих растворению агентов при необходимости можно использовать по меньшей мере одно соединение, например, выбранное из группы, включающей кумолсульфонаты, эфиры фосфоновой кислоты, соли карбоновых кислот или/и многоатомные спирты. Наряду с этим в водную промывную жидкость в рабочих условиях нередко попадают загрязнения, особенно часто анионные загрязнения, например, в виде компонентов масел, количество которых составляет от 0,001 до 5 г/л.

Проводимость водной промывной жидкости предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 20000 См/см, в частности, от 10 до 6000 См/см, в большинстве случаев от 200 до 4000 См/см, причем особенно высокой проводимостью отличается промывная жидкость, которая содержит по меньшей мере одну добавку или/и которая загрязнена, например, компонентами детергента.

В соответствии с изобретением в качестве промывной ванны с водной промывной жидкостью рассматривают также закалочную ванну или охлаждающую ванну, используемую, например, после горячего цинкования или после термообработки.

В случае добавления силана к водной промывной жидкости необходимо учитывать совместимость добавляемого силана при соответствующем показателе pH, причем реализация каких-либо технических мероприятий для большинства водных промывных жидкостей не требуется.

3.) Активирующий состав, активирующая ванна

Предлагаемый в изобретении водный активирующий состав предпочтительно обладает показателем pH в диапазоне от 3 до 14, от 5 до 13,5, от 6 до 13 или от 7 до 12. Рецепт активированных ванн, за исключением содержания силана, в принципе известна.

Существуют активирующие составы двух принципиально отличающихся друг от друга типов:

А) активирующие составы на основе частиц фосфата металла $Me^{2+/3+}$, чаще всего получаемых путем размола и обладающих средним размером до 3 мкм, которые при необходимости могут содержать другие вещества, в частности, диспергатор (например, полиакрилат, поликарбоновую кислоту или/и поликарбоксилаты), сополимер, фосфоновую кислоту, загуститель, поверхностно-активное вещество или/и добавки, например, биоциды,

В) активирующие составы на основе коллоидного фосфата титана и растворенного или растворимого в воде ортофосфата, которые часто дополнительно содержат также конденсированный фосфат, поверхностно-активное вещество, стабилизирующий агент, загуститель или/и биоцид.

Активирующие составы А) на основе частиц фосфата

Из европейского патента EP 1566466 B1 известны активирующие составы на основе частиц фосфата с двухвалентными или/и трехвалентными катионами, обладающих средним размером до 3 мкм, которые содержат сополимер с карбоксильными группами. В европейской заявке на патент EP 1930475 A1 описаны водные активирующие составы на основе частиц фосфата металла $Me^{2+/3+}$ со средним размером до 3 мкм, которые содержат «силан-алкоксид», алкоксид титана или/и алкоксид алюминия, а также стабилизирующий агент.

Кроме того, в активирующем составе могут присутствовать компоненты, которые, в частности, унесены в рабочих условиях с одной из предыдущих зон очистки или/и

предыдущих зон промывки, в связи с чем активирующие составы часто содержат по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество при общем содержании поверхностно-активных веществ в диапазоне от 0,001 до 5 г/л, причем в активирующем составе часто присутствует по меньшей мере одно неионное поверхностно-активное
 5 вещество и причем в некоторых случаях в нем может присутствовать также соответственно по меньшей мере одно анионное, катионное или/и амфотерное поверхностно-активное вещество. Кроме того, водный активирующий состав в некоторых случаях может содержать также детергенты в общем количестве от 0,001 до 30 г/л. В качестве детергентов предпочтительно используют по меньшей мере два
 10 вещества, выбранные из группы, включающей вещества на основе комплексообразователя, способствующего растворению агента, силиката, гидроксида калия, гидроксида натрия, бората, карбоната, ортофосфата, алканоламина или/и конденсированного фосфата. В качестве комплексообразователей можно использовать, в частности, вещества на основе карбоновой кислоты, фосфоновой кислоты или/и фенольного соединения, прежде всего вещества на основе аминокарбоновой кислоты,
 15 гидроксикислоты, поликарбоновой кислоты, полиоксикарбоновой кислоты, фосфоновой кислоты, аминоксифосфоновой кислоты, гидроксифосфоновой кислоты, танина или/и галловой кислоты, еще более предпочтительно вещества на основе цитрата, глюконата, глюкогептоната, гептоната или/и 1-гидроксиэтан(1,1-дифосфоновой кислоты). В качестве
 20 способствующих растворению агентов при необходимости можно использовать по меньшей мере одно соединение, например, выбранное из группы, включающей кумолсульфонаты, эфиры фосфоновой кислоты, соли карбоновых кислот или/и многоатомные спирты. Наряду с этим в активирующий состав в рабочих условиях нередко попадают загрязнения, особенно часто анионные загрязнения, например, в
 25 виде компонентов масел, количество которых составляет от 0,001 до 5 г/л.

Предлагаемый в изобретении водный активирующий состав А) предпочтительно содержит от 0,01 до 20 г/л частиц фосфата металла $Me^{2+/3+}$ со средним размером до 3 мкм, при необходимости по меньшей мере один диспергатор, стабилизирующий агент
 30 или/и загуститель, например, загуститель на основе аминов, фенольного соединения, инозитфосфорной кислоты, фосфоновой кислоты, полифосфорной кислоты, содержащих фосфоновые группы смол, полиакрилата, сополимера с карбоксилатными группами, виниловой смолы, сахара, поликарбоновой кислоты, поликарбоксилата, алкоксида алюминия, алкоксида титана, полиаминокислот, эфиров фосфорной кислоты или/и слоистого силиката, например, слоистого силиката на основе гекторита (количество
 35 подобного загустителя составляет от 0,001 до 40 г/л), при необходимости нитрит, а также при необходимости по меньшей мере одну другую добавку, например, биоцид, в количестве от 0,001 до 2 г/л.

Особенно предпочтительным является применение силановой добавки для предотвращения образования микрокаверн на цинксодержащих металлических
 40 поверхностях в предлагаемом в изобретении водном активирующем составе А) на основе частиц фосфата двухвалентных или/и трехвалентных металлов, в частности, частиц со средним размером до 3 мкм, и по меньшей мере одного другого вещества, выбранного из группы, включающей диспергаторы, загустители, поверхностно-активные
 45 вещества и добавки, например, биоциды.

В случае добавления к водному активирующему составу А) силана необходимо учитывать совместимость добавляемого силана при соответствующем показателе рН, причем реализация каких-либо технических мероприятий для большинства водных активирующих составов не требуется.

Активирующие составы В) на основе коллоидного фосфата титана

Из международной заявки WO 2010/066765 A1 известен способ фосфатирования металлических поверхностей, в соответствии с которым металлические поверхности перед фосфатированием обрабатывают водным коллоидным активирующим агентом на основе фосфата титана, а также соответствующий активирующий агент, причем способ предназначен для пролонгирования стабильного состояния активирующего агента в рабочих условиях и повышения температурной стабильности при выполняемом перед фосфатированием активировании. Как следует из приведенных в цитируемой публикации примеров, пригодными добавками являются лишь два алкоксисилана по меньшей мере с одной органической группой, а именно бис(3-триэтоксисилилпропил)амин (силан типа 2) и прежде всего бис(3-триметоксисилилпропил)амин (силан типа 1), в то время как другие силаны, например, триаминофункциональный силан, оказались непригодны. В немецкой заявке на патент DE 3731049 A1 опубликован способ получения активирующих фосфатов титана для цинкового фосфатирования, который реализуют путем взаимодействия соединения титана с фосфатами или конденсированными фосфатами в водной фазе с использованием соединений титана(IV) в условиях гидротермального синтеза с водорастворимыми фосфатами и при сушке, и который предназначен для получения порошкообразного активирующего агента. В европейской заявке на патент EP 0454211 A1 описан способ нанесения фосфатных покрытий на металлические поверхности путем активирования активирующим агентом на основе титана, ортофосфата, меди и щелочного металла, а также путем цинкового фосфатирования.

Предлагаемый в настоящем изобретении водный активирующий состав В) предпочтительно содержит от 0,001 до 10 г/л, в частности, коллоидного фосфата титана, от 0,005 до 30 г/л растворенного в воде ортофосфата, при необходимости от 0,001 до 30 г/л по меньшей мере одного конденсированного фосфата, часто от 0,005 до 5 г/л по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества, при необходимости загуститель, например, на основе биополимера, при необходимости стабилизирующий агент, например, на основе сополимера малеинового ангидрида и при необходимости от 0,001 до 2 г/л биоцида.

Особенно предпочтительным является применение силиановой добавки для предотвращения образования микрокаверн на цинксодержащих металлических поверхностях в предлагаемом в изобретении водном активирующем составе В) на основе от 0,001 до 10 г/л, в частности, коллоидного фосфата титана, от 0,005 до 30 г/л растворенного в воде ортофосфата и по меньшей мере одного другого вещества, выбранного из группы, включающей конденсированные фосфаты, поверхностно-активные вещества, стабилизирующие агенты, загустители и биоциды.

Кроме того, в активирующем составе могут присутствовать также компоненты, в частности, вещества, унесенные в рабочих условиях из предыдущей зоны очистки и/или предыдущей зоны промывки, в связи с чем активирующий состав часто содержит по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество в общем количестве от 0,001 до 5 г/л, причем в активирующем составе часто присутствует по меньшей мере одно неионное поверхностно-активное вещество и причем в некоторых случаях в активирующем составе может присутствовать также соответственно по меньшей мере одно анионное, катионное или/и амфотерное поверхностно-активное вещество. Наряду с этим активирующий состав в некоторых случаях может содержать также детергенты в общем количестве от 0,001 до 30 г/л. В качестве детергентов предпочтительно используют по меньшей мере два вещества, выбранных из группы, включающей

вещества на основе комплексообразователя, средства, способствующего растворению, силиката, гидроксида калия, гидроксида натрия, бората, карбоната, ортофосфата, алканолamina или/и конденсированного фосфата. В качестве комплексообразователей можно использовать, в частности, вещества на основе карбоновой кислоты, фосфоновой кислоты или/и фенольного соединения, в частности, вещества на основе аминокарбоновой кислоты, гидроксикислоты, поликарбоновой кислоты, полиоксикарбоновой кислоты, фосфоновой кислоты, аминоксифосфоновой кислоты, танина или/и галловой кислоты, еще более предпочтительно вещества на основе цитрата, глюконата, глюкогептоната, гептоната или/и 1-гидроксиэтан(1,1-дифосфоновой кислоты). В качестве способствующих растворению агентов при необходимости можно использовать по меньшей мере одно соединение, например, выбранное из группы, включающей кумолсульфонаты, эфиры фосфоновой кислоты, соли карбоновых кислот или/и многоатомные спирты. Помимо этого в активирующий состав в рабочих условиях часто попадают загрязнения, особенно часто анионные загрязнения, например, в виде компонентов масел, количество которых составляет от 0,001 до 5 г/л.

В случае добавления силана к водному активирующему составу В) необходимо учитывать совместимость добавляемого силана при соответствующем показателе pH, причем реализация каких-либо технических мероприятий для большинства водных активирующих составов не требуется.

Неожиданные эффекты

Неожиданно было обнаружено, что добавление силана к водному составу для очистки позволяет подавлять и надолго предотвращать образование микрораковин, благодаря чему поверхности, во-первых, фосфатированные раствором для цинкового фосфатирования, а, во-вторых, предварительно обработанные водным конверсионным раствором, содержащим силан и титан или/и цирконий, в течение длительного времени могут характеризоваться отсутствием микрораковин, полособразной крапчатости и пылеобразных отложений, что позволяет формировать на фосфатированных поверхностях бездефектные покрытия из электрофоретического лака, порошкового лака или лака, наносимого по мокрому слою, а также при необходимости другие лаковые покрытия.

Кроме того, неожиданно было обнаружено, что добавление силана в водную промывную жидкость, в частности, после очистки в водном составе для очистки, не содержащем или содержащем силановую добавку, при необходимости перед активированием в не содержащем или содержащем силановую добавку водном активирующем составе, которое предшествует последующему фосфатированию, и при необходимости перед предварительной обработкой раствором для марганцевого или цинкового фосфатирования или перед контактированием с водным конверсионным раствором, содержащим силан и титан или/и цирконий, удастся подавлять и надолго предотвращать образование микрораковин, благодаря чему поверхности, во-первых, фосфатированные раствором для цинкового фосфатирования, а, во-вторых, предварительно обработанные водным конверсионным раствором, содержащим силан и титан или/и цирконий, в течение длительного времени могут характеризоваться отсутствием микрораковин, полособразной крапчатости и пылеобразных отложений, что позволяет формировать на фосфатированных поверхностях бездефектные покрытия из электрофоретического лака, порошкового лака или лака, наносимого по мокрому слою, а также при необходимости другие лаковые покрытия.

Неожиданно было обнаружено также, что добавление силана к водному

активирующему составу позволяет подавлять и надолго предотвращать образование микрораковин, благодаря чему предварительно обработанные раствором для цинкового фосфатирования поверхности в течение длительного времени могут характеризоваться отсутствием микрораковин, полосообразной крапчатости и пылеобразных отложений, что позволяет формировать на фосфатированных поверхностях бездефектные покрытия из электрофоретического лака, порошкового лака или лака, наносимого по мокрому слою, а также при необходимости другие лаковые покрытия.

Неожиданно было обнаружено также, что добавление пригодного силана позволяет значительно сократить численность микрораковин или даже частично полностью исключить их, благодаря чему фосфатированные поверхности в течение длительного времени могут характеризоваться отсутствием микрораковин и менее выраженной полосообразной крапчатостью или ее полным отсутствием, а также менее выраженными пылеобразными отложениями или их полным отсутствием, что позволяет формировать на фосфатированных поверхностях бездефектные покрытия из электрофоретического лака, порошкового лака или лака, наносимого по мокрому слою, а также при необходимости другие лаковые покрытия.

Кроме того, неожиданно было обнаружено, что добавление силана, в частности, к водному активирующему составу обуславливает дополнительное уменьшение среднего размера кристаллов, в частности, находящегося на поверхности алюминиевого сплава фосфатного слоя, например, почти на 20%, что позволяет дополнительно повысить эффективность фосфатирования.

Можно рассчитывать на то, что предлагаемый в изобретении способ позволит дополнительно повысить производственную и экологическую безопасность, а также предотвратить необходимость обращения технического персонала, обслуживающего технологические линии по нанесению конверсионных покрытий, с токсичными химикатами, поскольку до последнего времени состав для нанесения конверсионного покрытия или/и используемые перед его нанесением ванны с водным составом для очистки, водной промывной жидкостью или/и водным активирующим составом обычно модифицировали лишь посредством добавления токсичного нитрита. Как следует также из приведенного ниже сравнительного примера, добавление нитрита позволяет подавлять или предотвращать лишь образование микрораковин, однако не оказывает влияния на формирование полосообразной крапчатости или/и пылеобразных отложений на фосфатных слоях.

Металлические субстраты, покрытые предлагаемым в изобретении способом, могут найти применение в автомобильной промышленности, для рельсовых транспортных средств, в авиационной и космической промышленности, приборостроении, машиностроении, строительной индустрии и мебельной промышленности, для изготовления ограждений, ламп, профилированных деталей, облицовок, мелких деталей, кузовов или кузовных деталей, отдельных компонентов, предварительно собираемых или соединяемых элементов преимущественно в автомобильной или авиационной промышленности, для изготовления приборов или устройств, в частности, бытовых приборов, контрольных устройств, испытательного оборудования или элементов конструкций.

Примеры и сравнительные примеры

Приведенные ниже примеры (В) и сравнительные примеры (VB) служат для более подробного пояснения настоящего изобретения.

Выполняют приготовление водных составов в виде смесей на основе водного активирующего состава А), содержащих 0,9 г/л частиц фосфата цинка со средним

размером менее 1 мкм (измерение на приборе Zetasizer фирмы Malvern), 0,037 г/л слоистого силиката на основе гекторита, 0,15 г/л диспергатора на основе полиакрилата и 0,003 г/л биоцида, без добавки или с указанной в таблице 1 добавкой, при использовании не подвергнутых предварительному гидролизу или предварительно гидролизированных силанов. Многие смеси содержат соответствующий силан и при необходимости также определенные количества по меньшей мере одного второго подобного силана (в данном случае силан, силанол или/и силоксан для простоты также называют силаном). В случае если предоставляемые поставщиком подлежащие использованию силаны уже не находятся в предварительно гидролизованной форме, их подвергают гидролизу, который в зависимости от силана может быть выполнен в течение нескольких дней при комнатной температуре и энергичном перемешивании. Для подобного гидролиза силан вводят в избыточное количество воды, причем гидролиз при необходимости катализируют уксусной кислотой. В некоторых вариантах выполнения гидролиза уксусную кислоту добавляют лишь с целью установления необходимого показателя pH. В некоторых вариантах выполнения гидролиза используемая в качестве катализатора уксусная кислота уже присутствует в силане. При гидролизе может образоваться специально не добавляемый короткоцепочечный спирт. Используют свежеприготовленную смесь.

В лаборатории в каждом опыте (каждом примере или сравнительном примере) и для каждого материала поверхности используют по три листа из холоднокатаной стали CRS Gardobond[®] C, электролитически оцинкованной с двух сторон стали Gardobond[®] G, оцинкованной с двух сторон горячим способом стали Gardobond[®] EA и алюминия AA6014 Gardobond[®] 6014 (фирма Chemetall GmbH).

Листы сначала подвергают очистке водной чистящей жидкостью Gardo-clean[®] 854/5 фирмы Chemetall GmbH с показателем pH 10,5 (погружение на 10 минут при 60°C), и непосредственно после этого промывают путем погружения на 30 секунд в водопроводную воду с комнатной температурой. Затем при перемешивании осуществляют активирование посредством водного активирующего состава A), предварительно приготовленного путем добавления 3 г/л находящегося в жидкой форме активирующего концентрата Gardolene[®] V 6559 фирмы Chemetall GmbH к деминерализованной воде.

Посредством указанного предварительно приготовленного для активирования исходного водного активирующего состава, не содержащего силан, силанол или/и силоксан, выполняют обработку дополнительных листов, причем цель подобной обработки состоит в том, чтобы сначала проверить, не образуется ли при использовании этого активирующего состава в заданных условиях большое количество хорошо заметных крупных микропороков. Поскольку микропороки иногда образуются лишь при определенных условиях активирования, что зависит также от количества и характера загрязнений, присутствующих на используемых листах и в составе активирующей ванны, электрическую проводимость активирующей ванны путем добавления ортофосфатов натрия или/и калия устанавливают в диапазоне от 100 до 2000 мкСм/см, а показатель pH путем добавления раствора едкого натра в диапазоне от 8 до 9,5. Кроме того, температуру активирующего состава при необходимости устанавливают в диапазоне от 20 до 50°C таким образом, чтобы при использовании активирующего состава с подобной температурой и при данных условиях активирования происходило образование большего количества хорошо заметных крупных микропороков. Таким образом, создают исходные условия, стимулирующие образование микропороков,

чтобы можно было лучше определить соответствующие различия.

Подобный исходный активирующий состав после указанной выше базовой адаптации применительно к активированию листов из любых указанных выше материалов и максимальному числу варьируемых добавок, которые соответственно добавляют к части этого адаптированного исходного состава, выдерживают в течение максимально длительного промежутка времени.

В случае если в последующих опытах обнаруживают, что образующиеся микроаквины при указанных выше условиях недостаточно многочисленны и велики, вновь корректируют исходный состав, для чего его электрическую проводимость путем добавления ортофосфатов натрия или/и калия устанавливают в диапазоне от 2000 до 4000 мкСм/см, а его показатель pH путем добавления раствора едкого натра устанавливают в диапазоне от 9,5 до 10,5. Кроме того, температуру активирующего состава при необходимости устанавливают в диапазоне от 20 до 50°C таким образом, чтобы при использовании активирующего состава с данной температурой и при данных условиях активирования происходило образование большего количества хорошо заметных крупных микроаквин.

Для активирования соответствующим образом адаптированным водным активирующим составом, при необходимости модифицированным по меньшей мере одной из указанных в таблице 1 добавок, металлический лист погружают в соответствующий состав на 30 секунд. Непосредственно после этого без промежуточной промывки выполняют цинковое фосфатирование посредством продукта Gardobond® R 2600 фирмы Chemetall GmbH. Затем выполняют следующий опыт, используя для активирования другой силансодержащий активирующий состав и другой металлический лист.

Листы после трехкатионного фосфатирования, выполненного путем трехминутного погружения при 55°C в водный цинк-марганец-никелевый фосфатирующий раствор продукта Gardobond® R 2600 фирмы Chemetall GmbH, в течение 10 секунд промывают водопроводной водой и в течение последующих 10 секунд деминерализованной водой, после чего в течение 10 минут сушат в сушильном шкафу при 105°C. Все фосфатные слои характеризуются почти полной сплошностью, чрезвычайно мелкой зернистостью и отсутствием дефектов, если не принимать во внимание численность и размеры микроаквин, более или менее интенсивное формирование крапчатости в виде полос, а также рыхлые и легко смываемые пылеобразные отложения, находящиеся на в остальном безупречном цинкфосфатном слое. Указанные дефекты обнаруживают и оценивают невооруженным глазом после фосфатирования, после промывки или после сушки.

В таблице 1 показано влияние введения различных добавок в активирующий состав А) на численность и размеры микроаквин, численность и интенсивность формирования полообразной крапчатости и интенсивность формирования пылеобразных отложений, причем количество крестиков соответствует интенсивности, численности и размерам указанных дефектов.

Таблица 1

В/В	Добавка	Добавка (г/л)	Численность, размер и интенсивность		
			Микроаквины	Полосы	Пыль
VB0	—	0	xxx	сильные	xxx
VB1	Диметилэтанолламин	0,500	xxx	слабые	xxx

В/ВВ	Добавка	Добавка (г/л)	Численность, размер и интенсивность		
			Микрора- ковины	Полосы	Пыль
VB2	Натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	1,000	xx	слабые	xxx
		0,050	xx	слабые	xxx
		0,150	xxx	слабые	xxx
		0,350	xxx	нет	xxx
VB3	Метилдиэтаноламин	0,500	x	слабые	xxx
		1,000	x / —	слабые	xxx
VB4	Нитрит натрия (в пересчете на NO ₂)	0,120	—	слабые	xxx
VB5	Тетракалийпирофосфат	1,000	x	слабые	xx
VB6	3-Аминопропилтриэтоксисилан (без предварительного гидролиза)	0,050	xxx	сильные	xxx
		0,100	xxx	сильные	xxx
		0,250	xxx	сильные	xxx
		0,400	xx	сильные	xxx
		0,700	xx	сильные	xxx
VB7	3-Глицидоксипропилтриметоксисилан (без предварительного гидролиза)	0,100	xx	слабые	xxx
		0,500	xx	сильные	xxx
VB8	3-Глицидоксипропилтриметоксисилан (предварительно гидролизованный)	0,800	xxx	сильные	xxx
VB9	Гамма-уреидопропилтриметоксисилан	0,200	xx	слабые	xxx
		0,500	xx	слабые	xxx
B1	Бис(триметоксисилилпропил)амин (без предварительного гидролиза)	0,050	xxx	слабые	x
		0,200	xx	слабые	x
		0,500	xx	слабые	x
		1,000	—	слабые	x
B2	N-(3-(триметоксисилил)пропил)этилендиамин (без предварительного гидролиза)	0,050	—	—	x
		0,500	—	—	—
		1,000	—	—	—
B3	N-(3-(триметоксисилил)пропил)этилендиамин (предварительно гидролизованный)	0,014	xx	сильные	xxx
		0,028	xx	сильные	xx
		0,054	x	слабые	xx
		0,080	x	слабые	x
		0,100	x	слабые	x
		0,200	—	слабые	—
		0,500	—	—	—
		1,000	—	—	—
B4	3-[2-(2-Аминоэтиламино)этиламино]пропилтри- метоксисилан (без предварительного гидролиза)	0,050	—	слабые	x
		0,300	—	слабые	—
		0,500	—	—	—
B5	3-Аминопропилтриэтоксисилан + N-(3-(триметокси- силил)пропил)этилендиамин (оба предварительно гидролизованы)	0,140+ 0,048	—	слабые	—
		0,420+ 0,144	—	—	—

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, исследованные в сопоставимых условиях активирующие составы В) могут оказывать разное воздействие на дефекты различного типа, которое зависит от типа и количества добавки. Так, например, используемые в качестве добавки амины могут оказывать ограниченное положительное влияние на численность микрораковин или/и интенсивность полосовидной крапчатости, однако не влияют на формирование пылевидных отложений. Кроме того, из этих данных следует, что добавление нитрита может оказывать существенное положительное влияние на численность и размер микрораковин при ограниченном положительном влиянии на интенсивность полосовидной крапчатости и полном отсутствии влияния на формирование пылевидных отложений. Показано также, что добавление тетракалийпирофосфата может оказывать лишь незначительное положительное влияние на дефекты всех трех типов.

Добавление соответственно одного или двух силанов вместо указанных выше соединений может обуславливать ограниченное положительное влияние на дефекты всех трех типов в случае некоторых силанов и значительное положительное влияние на дефекты всех трех типов в случае некоторых других силанов, причем влияние зависит от типа добавки, а также от того, подвергнута или не подвергнута добавка

предварительному гидролизу. При этом выясняется, что силаны, силанолы или/и
 силоксаны, которые содержат более одной аминогруппы, оказывают более эффективное
 воздействие в смысле предотвращения образования дефектов при очистке, промывке
 или/и активировании, а, следовательно, они особенно пригодны для осуществления
 предлагаемого в изобретении способа.

(57) Формула изобретения

1. Применение силановой добавки в качестве добавки, предотвращающей образование
 микрораковин на цинксодержащих металлических поверхностях в водном составе для
 очистки цинксодержащих металлических поверхностей, в котором содержание
 соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана находится
 в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан.

2. Применение силановой добавки по п. 1, в котором упомянутый водный состав
 используют в водной ванне для очистки, содержащей соответственно по меньшей мере
 один силан, силанол и/или силоксан в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на
 соответствующий силан.

3. Применение силановой добавки по п. 1, в котором упомянутый водный состав
 используют в зоне очистки линии обработки, содержащей соответственно по меньшей
 мере один силан, силанол и/или силоксан в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на
 соответствующий силан.

4. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3 по меньшей мере в одном
 водном составе для очистки, который используют А) перед фосфатированием, или В)
 перед пассивированием или предварительной обработкой водным конверсионным
 составом, содержащим фторид и/или комплексный фторид титана, гафния и/или
 циркония, силан, катионы металла, например марганец, органический полимер/
 сополимер и/или по меньшей мере одну добавку, или С) перед щелочным, нейтральным
 или кислотным водным пассивированием, содержащим катионы металла, комплексный
 фторид, оксид, фосфат, силан, силикат, органический полимер/сополимер и/или по
 меньшей мере одну добавку.

5. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3 по меньшей мере в одном
 водном составе для очистки, который используют перед щелочным фосфатированием,
 марганцевым фосфатированием или цинковым фосфатированием.

6. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3, в котором упомянутый
 водный состав для очистки содержит ионы тяжелых металлов, например ионы железа,
 и комплексообразователь, или водный состав для очистки используют перед обработкой
 водным пассивирующим составом, содержащим комплексообразователь и ионы
 металлов, например алюминия, и/или ионы тяжелых металлов, например хрома(III),
 железа, марганца и/или цинка.

7. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3, в котором водный состав
 для очистки имеет показатель pH в диапазоне от 3 до 14 и общее содержание
 поверхностно-активных веществ в интервале от 0,01 до 10 г/л, при этом содержит по
 меньшей мере одно неионное поверхностно-активное вещество.

8. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3, в котором водный
 силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного
 силана, силанола и/или силоксана по меньшей мере с одной алкоксигруппой, по меньшей
 мере с одной амидной группой, по меньшей мере с одной аминогруппой, по меньшей
 мере с одной карбамидной группой и/или по меньшей мере с одной иминогруппой на
 молекулу, и который затем содержится в водном силансодержащем составе.

9. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана по меньшей мере с двумя аминогруппами, по меньшей мере с тремя аминогруппами, по меньшей мере с четырьмя аминогруппами, по меньшей мере с пятью аминогруппами и/или по меньшей мере с шестью аминогруппами на молекулу и/или по меньшей мере с двумя, по меньшей мере с тремя или более чем с тремя алкоксигруппами на молекулу, и который затем содержится в водном силансодержащем составе.

10. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного алкоксисилана, алкоксисиланола и/или алкоксисилоксана по меньшей мере с одной амидной группой, по меньшей мере с одной или по меньшей мере с двумя аминогруппами, по меньшей мере с одной карбамидной группой и/или по меньшей мере с одной иминогруппой на молекулу, и который затем содержится в водном силансодержащем составе.

11. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного алкоксисилана, алкоксисиланола и/или алкоксисилоксана с двумя, тремя или более чем тремя аминогруппами на молекулу, и который затем содержится в водном силансодержащем составе.

12. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана, выбранного из следующих силановых соединений в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан:

3-[2-(2-аминоалкиламино)алкиламино]алкилттриалкоксисилан,
4-аминодиалкилалкилттриалкоксисилан, 4-аминодиалкилалкилдиалкоксисилан,
аминоалкиламиноалкилттриалкоксисилан,
аминоалкиламиноалкилалкилдиалкоксисилан,
аминоалкилттриалкоксисилан,
бис(триалкоксисилилалкил)амин,
бис(триалкоксисилил)этан,
гамма-аминоалкилттриалкоксисилан,
гамма(триалкоксисилилалкил)диалкилентриамин,
гамма-уреидоалкилттриалкоксисилан,
N-2-аминоалкил-3-аминопропилтриалкоксисилан,
N-(3-(триалкоксисилил)алкил)алкилендиамин,
N-алкиламиноизоалкилттриалкоксисилан,
N-(аминоалкил)аминоалкилалкилдиалкоксисилан,
N-бета(аминоалкил)гамма-аминоалкилттриалкоксисилан,
N-(гамма-трилкоксисилилалкил)диалкилентриамин и/или
поли(аминоалкил)алкилдиалкоксисилан,

который затем содержится в водном силансодержащем составе в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан, причем алкильные группы независимо друг от друга означают метил, этил и/или пропил.

13. Применение силановой добавки по одному из пп. 1-3, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана, выбранного из силановых соединений на основе бис(триалкоксисилилпропил)амин, на основе N-(3-(триалкоксисилил)пропил)-

этилендиамин и/или на основе 3-[2-(2-аминоалкиламино)алкил-амино]пропил-триалкоксисилана, и который затем содержится в водном силансодержащем составе.

14. Применение силановой добавки в качестве добавки, предотвращающей образование микрокаверн на цинксодержащих металлических поверхностях в водной промывной жидкости для цинксодержащих металлических поверхностей, которую используют а) перед очисткой, б) между несколькими зонами очистки, с) непосредственно после очистки и/или d) в качестве охлаждающей жидкости и в которой содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан.

15. Применение силановой добавки по п. 14, в котором указанную водную промывную жидкость используют в водной промывной ванне а) перед очисткой, б) между несколькими зонами очистки, с) непосредственно после очистки и/или d) для охлаждения, причем содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана в указанной водной ванне находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан.

16. Применение силановой добавки по п. 14, в котором указанную водную промывную жидкость используют в зоне промывки линии обработки а) перед очисткой, б) между несколькими зонами очистки, с) непосредственно после очистки и/или d) для охлаждения, причем содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана в указанной зоне находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан.

17. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16 по меньшей мере в одной водной промывной жидкости, которую используют А) перед фосфатированием, или В) перед пассивированием или предварительной обработкой водным конверсионным составом, содержащим фторид и/или комплексный фторид титана, гафния и/или циркония, силан, катионы металла, например марганец, органический полимер/сополимер и/или по меньшей мере одну добавку, или С) перед щелочным, нейтральным или кислотным водным пассивированием, содержащим катионы металла, комплексный фторид, оксид, фосфат, силан, силикат, органический полимер/сополимер и/или по меньшей мере одну добавку.

18. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16 по меньшей мере в одной промывной жидкости, которую используют перед щелочным фосфатированием, марганцевым фосфатированием или цинковым фосфатированием.

19. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16, в котором водная промывная жидкость имеет показатель pH в диапазоне от 3 до 14.

20. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16, в котором водную промывную жидкость используют перед обработкой водным пассивирующим составом, содержащим комплексообразователь и ионы металлов, например алюминия, и/или ионы тяжелых металлов, например хрома(III), железа, марганца и/или цинка.

21. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16, в котором водная силансодержащая жидкость получена добавлением соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана по меньшей мере с одной алкоксигруппой, по меньшей мере с одной амидной группой, по меньшей мере с одной аминогруппой, по меньшей мере с одной карбамидной группой и/или по меньшей мере с одной иминогруппой на молекулу, и который затем содержится в водной силансодержащей жидкости.

22. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16, в котором водная силансодержащая жидкость получена добавлением соответственно по меньшей мере

одного силана, силанола и/или силоксана по меньшей мере с двумя аминогруппами, по меньшей мере с тремя аминогруппами, по меньшей мере с четырьмя аминогруппами, по меньшей мере с пятью аминогруппами и/или по меньшей мере с шестью аминогруппами на молекулу и/или по меньшей мере с двумя, по меньшей мере с тремя или более чем с тремя алкоксигруппами на молекулу, и который затем содержится в водной силансодержащей жидкости.

23. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16, в котором водная силансодержащая жидкость получена добавлением соответственно по меньшей мере одного алкоксисилана, алкоксисиланола и/или алкоксисилоксана по меньшей мере с одной амидной группой, по меньшей мере с одной или по меньшей мере с двумя аминогруппами, по меньшей мере с одной карбамидной группой и/или по меньшей мере с одной иминогруппой на молекулу, и который затем содержится в водной силансодержащей жидкости.

24. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16, в котором водная силансодержащая жидкость получена добавлением соответственно по меньшей мере одного алкоксисилана, алкоксисиланола и/или алкоксисилоксана с двумя, тремя или более чем тремя аминогруппами на молекулу, и который затем содержится в водной силансодержащей жидкости.

25. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16, в котором водная силансодержащая жидкость получена добавлением соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана, выбранного из следующих силановых соединений в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан:

3-[2-(2-аминоалкиламино)алкиламино]алкилтриалкоксисилан,

4-аминодиалкилалкилтриалкоксисилан,

4-аминодиалкилалкилалкилдиалкоксисилан,

аминоалкиламиноалкилтриалкоксисилан,

аминоалкиламиноалкилалкилдиалкоксисилан,

аминоалкилтриалкоксисилан,

бис(триалкоксисилилалкил)амин,

бис(триалкоксисилил)этан,

гамма-аминоалкилтриалкоксисилан,

гамма(триалкоксисилилалкил)диалкилентриамин,

гамма-уреидоалкилтриалкоксисилан,

N-2-аминоалкил-3-аминопропилтриалкоксисилан,

N-(3-(триалкоксисилил)алкил)алкилендиамин,

N-алкиламиноизоалкилтриалкоксисилан,

N-(аминоалкил)аминоалкилалкилдиалкоксисилан,

N-бета(аминоалкил)гамма-аминоалкилтриалкоксисилан,

N-(гамма-трилкоксисилилалкил)диалкилентриамин и/или

поли(аминоалкил)алкилдиалкоксисилан,

который затем содержится в соответствующем водном силансодержащем составе в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан, причем алкильные группы независимо друг от друга означают метил, этил и/или пропил.

26. Применение силановой добавки по одному из пп. 14-16, в котором водная силансодержащая жидкость получена добавлением соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана, выбранного из силановых соединений на основе бис(триалкоксисилилпропил)амин, на основе N-(3-(триалкоксисилил)пропил)-этилендиамина и/или на основе 3-[2-(2-аминоалкиламино)алкил-амино]пропил-

триалкоксисилана, и который затем содержится в водной силансодержащей жидкости.

27. Применение силановой добавки в качестве добавки, предотвращающей образование микрораковин на цинксодержащих металлических поверхностях в водном активирующем составе для цинксодержащих металлических поверхностей, в котором
5 содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан.

28. Применение силановой добавки по п. 27, в котором указанный водный активирующий состав используют в водной активирующей ванне, причем содержание
10 соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана в указанной водной ванне находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан.

29. Применение силановой добавки по п. 27, в котором указанный водный активирующий состав используют в зоне активирования линии обработки, причем
15 содержание соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана в указанной зоне находится в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан.

30. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29 по меньшей мере в одном водном активирующем составе для активирования, используемом перед
фосфатированием.

31. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29 по меньшей мере в одном
20 водном активирующем составе, используемом перед щелочным фосфатированием, марганцевым фосфатированием или цинковым фосфатированием.

32. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29, в котором водный активирующий состав выполнен на основе частиц фосфатов двухвалентных и/или
25 трехвалентных металлов со средним размером до 3 мкм и по меньшей мере одного другого вещества, выбранного из диспергаторов, загустителей, поверхностно-активных веществ и добавок, например биоцидов.

33. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29, в котором водный активирующий состав выполнен на основе от 0,001 до 10 г/л, в частности, коллоидного
30 фосфата титана, от 0,005 до 30 г/л растворенного в воде ортофосфата и по меньшей мере одного дополнительного вещества, выбранного из конденсированных фосфатов, поверхностно-активных веществ, стабилизирующих агентов, загустителей и биоцидов.

34. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного
35 силана, силанола и/или силоксана по меньшей мере с одной алкоксигруппой, по меньшей мере с одной амидной группой, по меньшей мере с одной аминогруппой, по меньшей мере с одной карбамидной группой и/или по меньшей мере с одной иминогруппой на молекулу, и который затем содержится в водном силансодержащем составе.

35. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного
40 силана, силанола и/или силоксана по меньшей мере с двумя аминогруппами, по меньшей мере с тремя аминогруппами, по меньшей мере с четырьмя аминогруппами, по меньшей мере с пятью аминогруппами и/или по меньшей мере с шестью аминогруппами на молекулу и/или по меньшей мере с двумя, по меньшей мере с тремя или более чем с
45 тремя алкоксигруппами на молекулу, и который затем содержится в водном силансодержащем составе.

36. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного

алкоксисилана, алкоксисиланола и/или алкоксисилоксана по меньшей мере с одной амидной группой, по меньшей мере с одной или по меньшей мере с двумя аминогруппами, по меньшей мере с одной карбамидной группой и/или по меньшей мере с одной иминогруппой на молекулу, и который затем содержится в водном

5 силансодержащем составе.

37. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного алкоксисилана, алкоксисиланола и/или алкоксисилоксана с двумя, тремя или более чем

10 силансодержащем составе.

38. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана, выбранного из следующих силановых соединений в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан:

15 3-[2-(2-аминоалкиламино)алкиламино]алкилтриалкоксисилан,

4-аминодиалкилалкилтриалкоксисилан,

4-аминодиалкилалкилалкилдиалкоксисилан,

аминоалкиламиноалкилтриалкоксисилан,

аминоалкиламиноалкилалкилдиалкоксисилан,

20 аминоалкилтриалкоксисилан,

бис(триалкоксисилилалкил)амин,

бис(триалкоксисилил)этан,

гамма-аминоалкилтриалкоксисилан,

гамма(триалкоксисилилалкил)диалкилентриамин,

25 гамма-уреидоалкилтриалкоксисилан,

N-2-аминоалкил-3-аминопропилтриалкоксисилан,

N-(3-(триалкоксисилил)алкил)алкилендиамин,

N-алкиламиноизоалкилтриалкоксисилан,

N-(аминоалкил)аминоалкилалкилдиалкоксисилан,

30 N-бета(аминоалкил)гамма-аминоалкилтриалкоксисилан,

N-(гамма-трилкоксисилилалкил)диалкилентриамин и/или

поли(аминоалкил)алкилдиалкоксисилан,

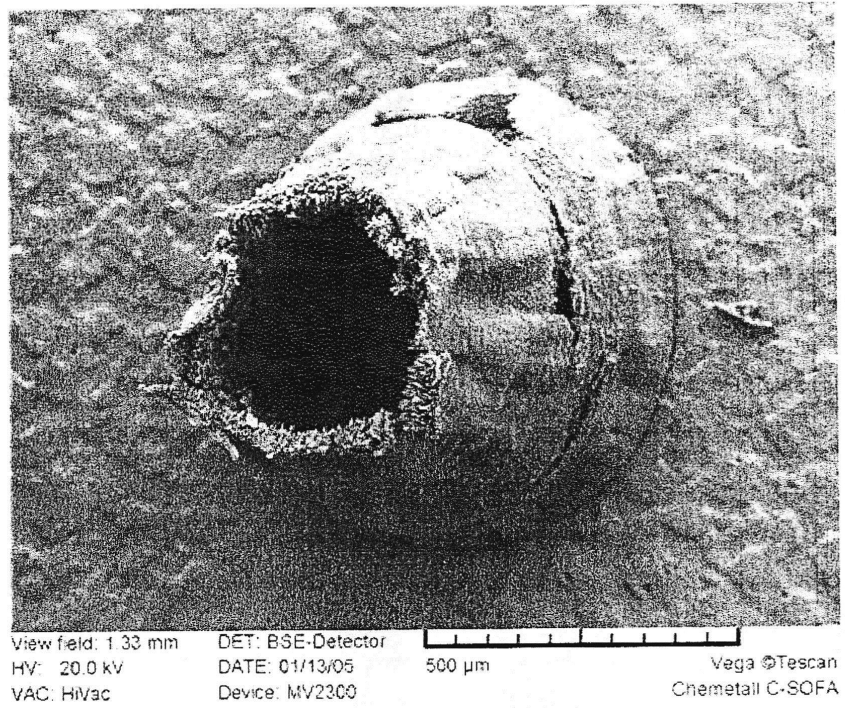
который затем содержится в соответствующем водном силансодержащем составе в диапазоне от 0,001 до 5 г/л в пересчете на соответствующий силан, причем алкильные

35 группы независимо друг от друга означают метил, этил и/или пропил.

39. Применение силановой добавки по одному из пп. 27-29, в котором водный силансодержащий состав получен добавлением соответственно по меньшей мере одного силана, силанола и/или силоксана, выбранного из силановых соединений на основе бис(триалкоксисилилпропил)амин, на основе N-(3-(триалкоксисилил)пропил)-

40 этилендиамина и/или на основе 3-[2-(2-аминоалкиламино)алкил-амино]пропил-

триалкоксисилана, и который затем содержится в водном силансодержащем составе.



Фиг. 1